

Valoración catalítica de bioglicerol para la obtención de aditivos para combustibles: reacciones de cetalización y esterificación

Tesis de doctorado

Federico Martín Perez

Presentada 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:

Directora: Dra. Nora Nancy Nichio

Codirector: Dr. Francisco Pompeo

Jurado de tesis:

Dra. Bibiana Patricia Barbero (INTEQUI-UNSL)

Dr. John Fernando Agudelo Munera (INCAPE-UNL)

Dra. Cristina Liliana Padró (INCAPE-UNL)

Fecha de defensa oral y pública: 17 de marzo de 2023



Agradecimientos

A la Universidad Nacional de La Plata, por el otorgamiento de la beca doctoral.

A CONICET y a la Universidad Nacional de La Plata, por la financiación recibida a lo largo de la tesis.

Al CINDECA y a la Facultad de Ingeniería de la UNLP, lugares donde he podido realizar las tareas experimentales durante la tesis y llevar a cabo muchas de las técnicas de caracterización.

Al CETMIC, por el valioso aporte en la síntesis de algunos de los materiales.

A mis directores Nora y Francisco, por acompañarme en el proceso de aprendizaje del pensamiento científico.

A Gerardo, por el aporte a la discusión de los resultados durante la tesis.

A mis compañeros de laboratorio, que son mis amigos, por hacer más divertidos los días de trabajo.

A mi familia, a Victoria y a amigos, por siempre apoyarme en todo.

¡Gracias!

Índice

Resumen	1
Capítulo 1 – Introducción	
1.1 Introducción	6
1.2 Recursos renovables como fuente de energía	6
1.3 La biomasa como fuente de energía.....	8
1.4 Biocombustibles y biodiesel: mercado mundial y nacional.....	10
1.5 Glicerol como subproducto del biodiesel.....	14
1.6 Acetalización de glicerol con acetona.....	17
1.6.1 <i>Reacción de acetalización</i>	17
1.6.2 <i>Propiedades y usos del solketal</i>	19
1.7 Esterificación de glicerol con ácido acético.....	20
1.7.1 <i>Reacción de esterificación</i>	20
1.7.2 <i>Propiedades y usos de los ésteres de glicerol</i>	21
1.8 Bentonitas en Argentina y su potencial en la síntesis de catalizadores.....	22
1.8.1 <i>Estructura de las bentonitas</i>	22
1.8.2 <i>Bentonitas en Argentina</i>	23
1.9 Objetivos de la tesis.....	25
1.10 Referencias.....	26
Capítulo 2 – Revisión bibliográfica	
2.1 Introducción	29
2.2 Aspectos generales de las reacciones de acetalización y esterificación	29
2.2.1 <i>Reacción de acetalización</i>	29
2.2.2 <i>Reacción de esterificación</i>	31
2.3 Evolución de las publicaciones relacionadas con la acetalización y esterificación de glicerol	32
2.4 Análisis del equilibrio químico.....	33
2.5 Catalizadores desarrollados	35
2.5.1 <i>Catalizadores homogéneos</i>	35
2.5.2 <i>Líquidos iónicos</i>	37
2.5.3 <i>Zeolitas</i>	39
2.5.4 <i>Resinas de intercambio y polímeros sintéticos</i>	45
2.5.5 <i>Sólidos a base de carbón</i>	50
2.5.6 <i>Zirconia</i>	56

2.5.7 Heteropoliácidos	58
2.5.8 Sólidos a base de sílice.....	64
2.5.9 Arcillas	70
2.5.10 Otros catalizadores.....	72
2.6 Mecanismos de reacción propuestos.....	78
2.7 Tipo de reactores empleados	83
2.7.1 Reactores Batch	83
2.7.2 Reactores continuos	83
2.8 Conclusiones parciales.....	86
2.9 Referencias.....	87

Capítulo 3 – Materiales, equipos y métodos

3.1 Introducción	102
3.2 Materiales	103
3.2.1 Reactivos, solventes, gases y sólidos.....	103
3.3 Preparación de los sólidos.....	103
3.3.1 Síntesis de materiales compuestos de sílice-resina-bentonita.....	103
3.3.2 Activación de las bentonitas y los materiales compuestos	104
3.4 Técnicas de caracterización	105
3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	105
3.4.2 Adsorción-desorción de N ₂ (BET) y adsorción de H ₂ O.....	106
3.4.3 Titulación potenciométrica.....	106
3.4.4 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	107
3.4.5 Titulación de sitios ácidos con NaOH.....	108
3.4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y microanálisis elemental con sonda de electrones.....	108
3.4.7 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	109
3.4.8 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	109
3.5 Equipos de reacción y técnica analíticas.....	109
3.5.1 Reactores discontinuos.....	109
3.5.1 Cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (FID).....	111
3.6 Determinación de parámetros de actividad.....	118
3.7 Referencias.....	119

Capítulo 4 – Estudio termodinámico de la reacción de acetalización de glicerol con acetona

4.1 Introducción	121
------------------------	-----

4.2 Método de cálculo	121
4.2.1 Cálculo de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos.....	121
4.2.1 Cálculo de las propiedades de reacción en condiciones estándar	123
4.2.3 Expresión de la constante de equilibrio en función de la temperatura.....	124
4.2.4 Cálculo de las composiciones en el equilibrio.....	124
4.2.5 Cálculo de la temperatura de burbuja.....	125
4.3 Resultados.....	127
4.3.1 Consideraciones sobre la selectividad a solketal.....	127
4.3.2 Cálculo de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos.....	128
4.3.3 Cálculo de las propiedades de reacción en condiciones estándar.....	130
4.3.4 Expresión de la constante de equilibrio en función de la temperatura.....	131
4.3.5 Cálculo de las composiciones en el equilibrio.....	133
4.4 Conclusiones parciales	142
4.5 Referencias.....	143

Capítulo 5 – Caracterización de catalizadores

5.1 Introducción	147
5.2 Caracterización de la bentonita natural.....	147
5.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	147
5.2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	149
5.2.3 Adsorción-desorción de N ₂	150
5.2.4 Adsorción de agua como molécula sonda.....	151
5.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	153
5.2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con microanálisis elemental con sonda de electrones (EDS).....	154
5.2.7 Titulación potenciométrica y titulación con NaOH.....	155
5.2.8 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD -NH ₃).....	157
5.3 Caracterización de las bentonitas activadas.....	157
5.3.1 Proceso de activación y formación de suspensiones coloidales.....	157
5.3.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	159
5.3.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	160
5.3.4 Adsorción-desorción de N ₂	161
5.3.5 Adsorción de agua como molécula sonda.....	162
5.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con microanálisis elemental con sonda de electrones (EDS).....	162
5.3.7 Titulación potenciométrica y titulación con NaOH.....	164
5.3.8 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD -NH ₃).....	165
5.4 Caracterización del material compuesto de sílice-resina-bentonita.....	166
5.4.1 Proceso de activación	166

5.4.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	168
5.4.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	169
5.4.4 Adsorción-desorción de N ₂	169
5.4.5 Adsorción de agua como molécula sonda.....	170
5.4.6 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	171
5.4.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con microanálisis elemental con sonda de electrones (EDS).....	171
5.4.8 Titulación potenciométrica y titulación con NaOH.....	173
5.4.9 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD -NH ₃).....	174
5.5 Conclusiones parciales.....	175
5.5 Referencias.....	176

Capítulo 6 – Evaluación de catalizadores en la reacción de acetalización de glicerol con acetona

6.1 Introducción	180
6.2 Evaluación de las bentonitas acidificadas.....	180
6.2.1 Efecto de las condiciones de acidificación sobre la actividad.....	181
6.3 Material compuesto de sílice-resina-bentonita.....	184
6.3.1 Actividad del material compuesto en comparación con las bentonitas activadas.....	184
6.3.2 Estabilidad del material compuesto.....	185
6.4 Modelo cinético.....	186
6.5 Conclusiones parciales.....	194
6.6 Referencias.....	194

Capítulo 7 – Estudio termodinámico de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético

7.1 Introducción	197
7.2 Método de cálculo.....	197
7.2.1 Cálculo de las composiciones en el equilibrio.....	197
7.2.2 Cálculo de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos.....	200
7.2.3 Cálculo de conversión de glicerol y selectividad a los productos.....	203
7.3 Resultados.....	203
7.3.1 Cálculo de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos.....	203
7.3.2 Cálculo de las composiciones en el equilibrio.....	216
7.4 Estudio experimental de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético empleando el material compuesto de sílice-resina-bentonita.....	231

7.4.1 Estudio de la reacción en ausencia de catalizador.....	231
7.4.2 Evaluación del material compuesto de sílice-resina-bentonita (CB0,5-90).....	232
7.5 Conclusiones parciales.....	235
7.6 Referencias.....	236

Capítulo 8 – Conclusiones y perspectivas

8.1 Conclusiones	241
8.2 Perspectivas.....	245

Anexo

Trabajos publicados como resultado de la tesis	246
--	-----

Resumen

El biodiesel obtenido a partir del aceite de soja, conjuntamente con el bioetanol, constituyen los biocombustibles que actualmente se producen en Argentina. Durante el proceso de producción de biodiesel, se obtiene 10% en peso de glicerol como subproducto, un compuesto que es empleado principalmente en la industria cosmética, farmacéutica y de alimentos, pero cuyos actuales usos no logran satisfacer la totalidad de la oferta. Sin embargo, dada la reactividad que presenta la molécula de glicerol, ésta podría ser utilizada como molécula precursora de muchos otros compuestos químicos de interés industrial, a través de diferentes reacciones.

Las condiciones del mercado de biodiesel de Argentina, que en la actualidad exporta el excedente de glicerol, aseguran la disponibilidad de esta molécula clave para la síntesis de compuestos que aumentan su cadena de valor. En este sentido, la producción de aditivos para combustibles a partir de este bioglicerol constituye una posible vía de valorización, lo que no sólo aumentaría su cadena de valor, sino que permitiría sustituir productos que actualmente provienen de una vía petroquímica.

De todas las vías de valorización del bioglicerol, las reacciones de acetalización de glicerol con acetona y esterificación de glicerol con ácido acético son muy interesantes cuando se apunta a la producción de aditivos para combustibles, temáticas que han sido de creciente interés en los últimos años.

Por otra parte, Argentina posee yacimientos de arcilla tipo bentonita de alta calidad. Actualmente, la bentonita que se extrae en el país se emplea principalmente en la industria del petróleo, en fundiciones, en la fabricación de pinturas y cerámicas y como decolorante en la clarificación de algunas bebidas. No obstante, las bentonitas poseen propiedades que son atractivas para su aplicación en el campo de catálisis, sobre todo cuando son sometidas a tratamientos de activación.

La disponibilidad de glicerol, sumada a la disponibilidad de yacimientos de bentonita ubicados en Argentina, representan dos oportunidades para el desarrollo de una industria nacional en relación con el aprovechamiento de la biomasa como fuente de moléculas precursoras de compuestos de interés industrial, y constituyen el objetivo general de este trabajo de tesis.

Por lo expuesto, la presente tesis plantea el estudio de dos vías de valorización del glicerol para aumentar su cadena de valor como subproducto del biodiesel. Se estudian, en primer lugar, la reacción de acetalización de glicerol con acetona para producir solketal y, posteriormente, la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético para producir acetatos de glicerol. Para ambas reacciones se lleva a cabo el estudio del equilibrio químico y se complementa con la síntesis de los catalizadores a partir de bentonitas, su caracterización y evaluación de la actividad catalítica.

Este trabajo de la tesis se desarrolla y presenta en 8 capítulos, en los que se incluyen resultados y conclusiones parciales en cada uno.

En el Capítulo 1 se introduce a la temática abordada en la tesis, comenzando con los conceptos de la biomasa, biocombustibles y, en particular, se hace foco en la síntesis de biodiesel. En este contexto, queda

planteada la posibilidad de valorización del glicerol como subproducto del biodiesel, debido a su disponibilidad en Argentina y a su relativo bajo costo. Además, se presentan las reacciones de acetalización con acetona y esterificación con ácido acético, introduciendo conceptos generales de ambas reacciones y el potencial de los productos sintetizados para ser empleados en la industria de los biocombustibles. Además, se plantea la posibilidad de sintetizar catalizadores, activos en ambas reacciones, a partir de bentonitas naturales disponibles en Argentina. De esta manera, se concluye el capítulo presentando los objetivos específicos planteados en esta tesis.

En el Capítulo 2 se lleva a cabo un análisis bibliográfico de ambas reacciones, donde se presentan y discuten los resultados publicados por diferentes autores a lo largo de los años y hasta el momento de publicación de la tesis. De esta manera, se presentan los resultados de diversos estudios termodinámicos y cinéticos, como así también las referencias sobre los diferentes catalizadores empleados, tanto en fase homogénea como en fase heterogénea. En este sentido, se presentan los mejores resultados obtenidos para cada uno de ellos, junto con las condiciones de reacción empleadas. Del análisis de la evolución de las publicaciones a los últimos años se desprende el creciente interés que ha tenido la temática, sobre todo en los países que tienen capacidad de producción de biodiesel, dado que son aquellos que más han contribuido al desarrollo del tema. Además, se concluye que las características generales de los catalizadores sólidos necesarias para alcanzar buenos rendimientos a los productos deseados en ambas reacciones (solketal en la acetalización y acetatos de glicerol en la esterificación, como monoacetatos de glicerol (1-MAG, 2-MAG), diacetatos de glicerol (1,2-DAG y 1,3-DAG) y triacetato de glicerol (TAG)) resultan de la combinación de una alta densidad de sitios ácidos fuertes con un gran tamaño de poro.

En el Capítulo 3 se detallan los materiales empleados durante la etapa experimental de la tesis (reactivos, solventes, gases, etc.), junto con la descripción de los métodos de preparación de los catalizadores. Además, se detallan las técnicas de caracterización llevadas a cabo para determinar diversas propiedades de los sólidos, y se presentan los equipos de reacción. Por último, se describe el desarrollo de métodos analíticos para llevar a cabo la cuantificación de los reactivos y productos de reacción.

En el Capítulo 4 se presenta el método empleado para estudiar el equilibrio químico de la reacción de acetalización de glicerol con acetona, el cual resulta de interés para poder determinar el límite máximo de conversión. Además, se desarrollan los métodos empleados para estimar las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos que no se encuentran disponibles en bases de datos, como el solketal. Estos métodos predictivos permitieron obtener satisfactoriamente las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas del glicerol, acetona y solketal. Luego, se presentan y discuten los resultados obtenidos de la composición en el equilibrio, para lo cual se varió la temperatura de reacción, la relación molar inicial de reactivos y el contenido inicial de agua.

En el Capítulo 5 se presentan y discuten los resultados de la caracterización de los sólidos sintetizados. En primer lugar, se presentan los resultados de caracterización de las bentonitas naturales y activadas con HNO_3 y posteriormente del material compuesto de sílice-resina-bentonita, con y sin activación. Entre los

resultados presentados en este capítulo, se demuestra que el desarrollo de un material compuesto (CB) logra evitar las típicas soluciones coloidales cuando las bentonitas se encuentran en soluciones acuosas. La difracción de rayos X permite identificar las fases presentes en los sólidos y determinar el espacio interlaminar de las bentonitas. La adsorción-desorción de N_2 y H_2O permite determinar las propiedades texturales de los sólidos, como la superficie específica y el tamaño de poro. Por otro lado, la combinación de las técnicas de titulación potenciométrica, TPD amoníaco y titulación con NaOH fueron fundamentales para determinar las propiedades ácidas de los sólidos. La microscopía electrónica de barrido (SEM) con EDS permiten conocer la morfología de los sólidos sintetizados y determinar semi-cuantitativamente la composición de éstos. Por su parte, la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) permite identificar los grupos funcionales presentes en los sólidos, mientras que los análisis termogravimétricos (TGA y DTA) permiten detectar los fenómenos de descomposición que tienen lugar en el rango térmico estudiado. Mediante estas técnicas, se ha determinado que, cuando la bentonita natural es activada mediante tratamiento con HNO_3 , disminuye el espacio interlaminar debido a la sustitución parcial de iones Na^+ por H^+ provenientes del ácido en solución. Además, mediante el proceso de activación se logra generar una mayor cantidad de sitios ácidos y de mayor fuerza media conforme aumenta la concentración de HNO_3 y la temperatura empleada en el proceso de activación. Tanto la bentonita como el material compuesto de sílice-resina-bentonita activados con HNO_3 0,5 M a $90^\circ C$ (B0,5-90 y CB0,5-90) resultan con la mayor densidad y fuerza ácida de los sitios.

En el Capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los sólidos en la reacción de acetalización de glicerol con acetona para producir solketal, y se vinculan los resultados con las propiedades fisicoquímicas, texturales y ácidas discutidas en el Capítulo 5. En primer lugar, se estudia el efecto de las condiciones de activación (concentración de HNO_3 y temperatura) sobre la actividad de los sólidos, como así también las variables de reacción más importantes. Finalmente, debido a la mayor facilidad con que el material compuesto de sílice-resina-bentonita activado con HNO_3 0,5M a $90^\circ C$ (CB0,5-90) es recuperado del medio de reacción, se evalúa el reúso de este catalizador. En este capítulo se demuestra que la actividad de CB0,5-90 es estable durante tres ciclos de reacción y comparable con los reportados por otros autores para las bentonitas comerciales. Se concluye el capítulo con la presentación de una expresión cinética empleando un modelo del tipo Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW). En este sentido, se presentan los valores de energía de activación de la reacción y los parámetros cinéticos asociados al modelo que, en una etapa posterior de desarrollo tecnológico, serían necesarios para el diseño del reactor.

En el Capítulo 7 se presenta el estudio del equilibrio químico de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético para producir acetatos de glicerol. En primer lugar, se desarrolla el método de minimización de energía libre de Gibbs, empleado para determinar las composiciones en el equilibrio, como así también los métodos empleados para estimar las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos involucrados en la reacción, cuyos datos no se encuentran disponibles en las bases de datos termodinámicos, como los acetatos de glicerol, 1-MAG, 2-MAG, 1,2-DAG, 1,3-DAG, y TAG. En particular, no se han reportado trabajos que lo hayan realizado, por lo que el presente capítulo constituye un aporte novedoso a la temática.

En segundo lugar, se presentan los resultados de la composición en el equilibrio, para lo cual se varió la temperatura de reacción, la relación molar inicial de reactivos y el contenido inicial de agua. Finalmente, se presentan los resultados preliminares de la evaluación del material compuesto de CB0,5-90. Para ello, se estudia, en primer lugar, el comportamiento de la reacción en ausencia de catalizador, debido a que el ácido acético usado como reactivo también actúa como catalizador. Aquí se demuestra que el sólido CB0,5-90 es activo en la reacción y con mayor selectividad a diacetatos de glicerol.

Por último, en el Capítulo 8 se presentan las conclusiones generales y las perspectivas surgidas a partir de este estudio.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción

En el presente capítulo se plantea, en primer lugar, la problemática asociada al empleo de los recursos no renovables como fuente de energía. Posteriormente, y como consecuencia de esto, se desarrolla brevemente el concepto de energías renovables, haciendo foco en la biomasa y, particularmente, en el biodiesel como combustible derivado de ésta.

Dado que el glicerol constituye un subproducto del proceso de producción de biodiesel, su transformación en productos de valor agregado cobra especial importancia. Por este motivo, se desarrollan brevemente las alternativas para su conversión en compuestos de valor agregado, haciendo hincapié en las reacciones de acetalización y esterificación, de particular interés en la presente tesis.

Finalmente, se desarrolla brevemente la situación de las bentonitas en Argentina, y su posibilidad de ser explotadas como materia prima para la síntesis de catalizadores ácidos, activos en las reacciones previamente mencionadas.

1.2 Recursos renovables como fuentes de energía

Como es sabido, la energía es fundamental para el desarrollo económico y social de cualquier país, y su demanda está en constante aumento desde hace ya varios años (Figura 1-1). Debido a que las principales fuentes de energía utilizadas son el carbón, el petróleo y el gas natural a través de su combustión, la acumulación de dióxido de carbono (CO₂) y otros gases en la atmósfera ha alcanzado niveles insostenibles. Este comportamiento puede observarse en la Figura 1-1, donde se aprecia que la evolución de las emisiones de CO₂ tienen el mismo comportamiento que la evolución del consumo de energía. Este fenómeno ha causado el aumento de la temperatura media del planeta por efecto invernadero: informes de la NASA indican que en el año 2020 se registró el año más caluroso, junto con el 2016, desde que comenzaron a registrarse las temperaturas anuales en 1880 [1].

La acumulación de CO₂ en la atmósfera se suma a la preocupación por la desigual distribución de los combustibles fósiles, lo que ha generado que investigadores alrededor del mundo sumen esfuerzos para poder estudiar y desarrollar nuevas formas de obtener energía y productos esenciales para la vida cotidiana, de forma tal de facilitar su acceso y asegurar su explotación sostenible. En este contexto, surgió el concepto de energías renovables.

El término energía renovable se refiere a las energías primarias¹ que son inagotables en términos de dimensiones temporales humanas, dado que son generados continuamente por las fuentes de energía solar, eólica, geotérmica, mareomotriz y la biomasa. Dentro de éstas, las fuentes de energía renovables más empleadas pueden dividirse en *combustibles*, como la biomasa, y *no combustibles*, como la hidroeléctrica, geotérmica, solar (térmica y fotovoltaica), eólica y marina [2].

¹ Se conoce como energía primaria a toda la energía disponible en la naturaleza y que no han sufrido ningún proceso de transformación en combustibles ni en productos químicos.

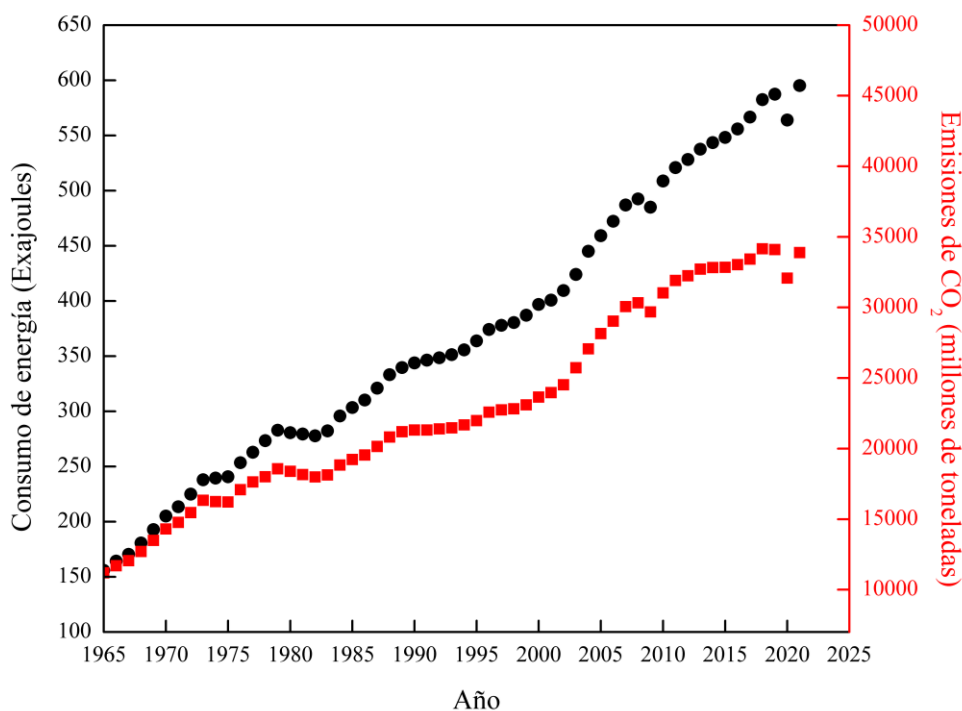


Figura 1-1. Evolución histórica del consumo mundial de energía y emisiones de CO₂² [3].

Como consecuencia de las políticas implementadas a nivel mundial, que tienen como objetivo el aumento de la generación de energía a partir de fuentes renovables, el porcentaje de consumo de éstas con respecto a la energía total consumida ha aumentado en los últimos años, como puede observarse en la Figura 1-2. Informes publicados por la compañía británica de energía BP p.l.c. S. A. (una de las mayores compañías de energía del mundo), establecen que durante 2019 y 2021 el consumo de energía renovables aumentó 8 EJ, mientras que el consumo de combustibles fósiles se mantuvo casi sin cambios, lo que se traduce en un aumento de un 1,3% en el porcentaje de energías renovables consumidas respecto a la energía total, como se observa en la Figura 1-2 [3].

El análisis anterior permite identificar que los países están promoviendo el consumo de energías renovables, en un contexto en el cual el consumo de energía a partir de combustibles fósiles es insostenible. Esto hace que las investigaciones relacionadas con el aprovechamiento de la energía a partir de fuentes renovables resulten esenciales para poder asegurar el acceso a la energía en el futuro, y mejorar el bienestar de los seres humanos.

² En el reporte, se considera a la energía como todos los combustibles comercializados, incluyendo a las energías renovables modernas para generar electricidad.

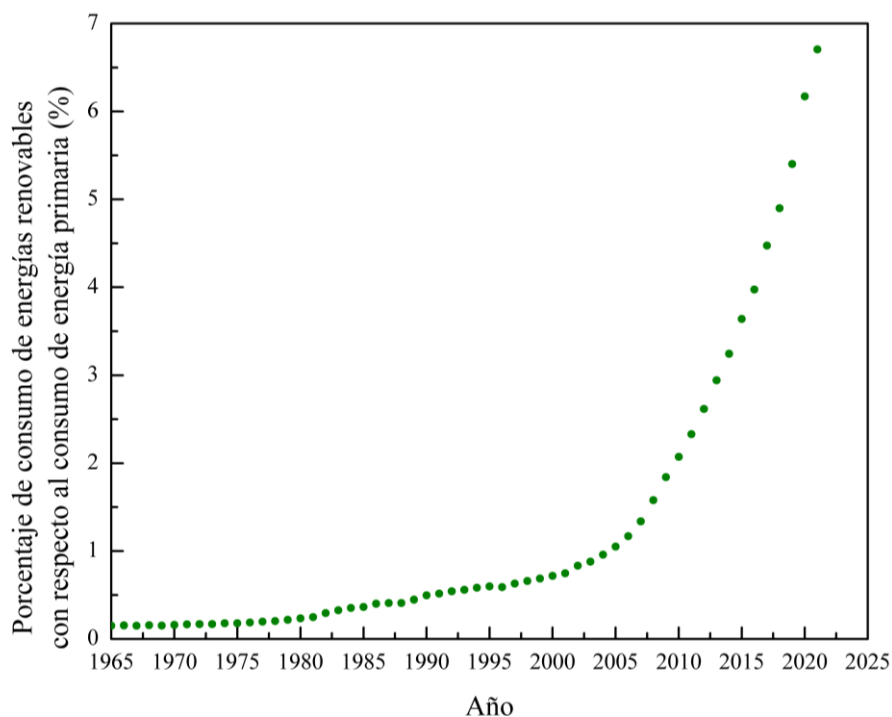


Figura 1-2. Evolución del consumo mundial de energías renovables respecto a la energía primaria [3].

1.3 La biomasa como fuente de energía

El término **biomasa** es bastante amplio, y muchos autores la han definido de manera diferente, dependiendo del objetivo perseguido. En particular, en la presente tesis se considerará el concepto desarrollado en un informe del Centro de Desarrollo Tecnológico de España en 2007, que establece que la biomasa es *cualquier material orgánico que esté disponible de manera renovable y que se puede usar en lugar de las fuentes basadas en combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), para desarrollar productos de valor añadido tales como energía, calor, productos químicos, materiales y bienes de consumo* [4]. Las fuentes de biomasa son de origen animal y vegetal, y proceden de la ganadería, agricultura, bosques y aguas residuales urbanas y comprende a toda la materia orgánica proveniente de plantas, como así también los residuos orgánicos provenientes de humanos, animales, vida acuática y vegetales.

De acuerdo con la forma de obtenerse, la biomasa puede clasificarse en primaria, secundaria o terciaria, como se indica en la Figura 1-3 [5]. La biomasa primaria es aquella que se obtiene directamente del ecosistema natural para su utilización energética, como las hojas y ramas de un árbol. La biomasa secundaria es aquella que se obtienen como residuo o subproducto de la actividad humana, como los residuos de la industria agroalimentaria (bagazos, cáscaras, etc.) o los residuos silvícolas y ganaderos. Finalmente, la biomasa terciaria es aquella procesada previamente antes de su utilización, como el biogás, el biodiesel, el bioetanol, etc. La biomasa terciaria es obtenida a través del procesamiento de la biomasa primaria y secundaria.

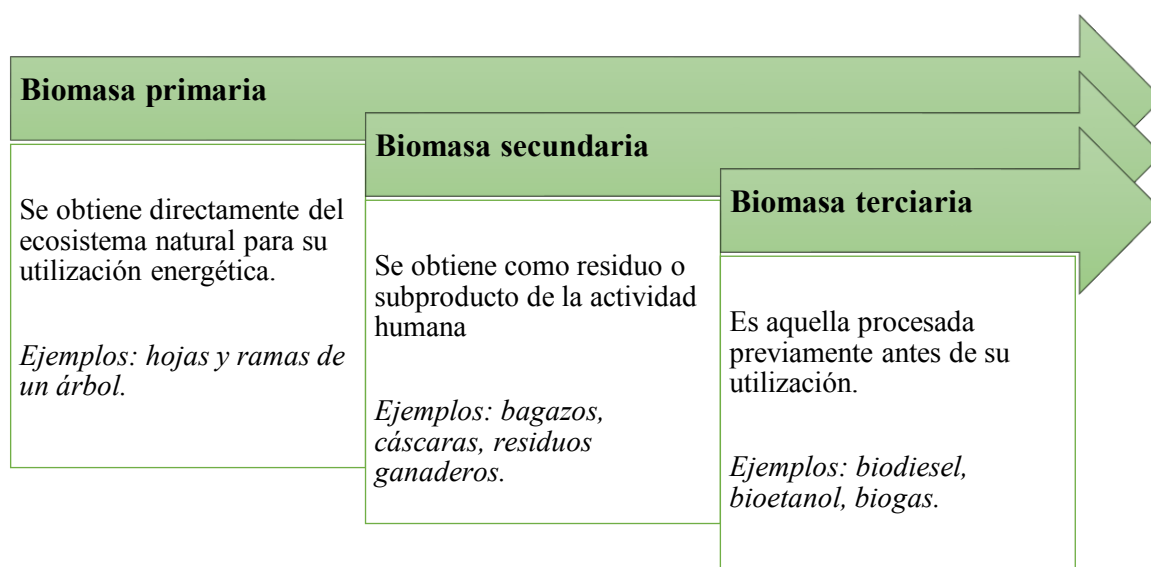


Figura 1-3. Clasificación de la biomasa de acuerdo con la forma de obtención.

Existen distintas vías a partir de las cuales se pueden obtener combustibles y energía empleando la biomasa, los cuales pueden resumirse en tres grandes procesos:

- Conversión térmica para producir calor y electricidad,
- Generación de combustibles gaseosos, como metano e hidrógeno,
- Generación de combustibles líquidos, como etanol y biodiesel.

No obstante, además de producir combustibles y energía, también es posible obtener compuestos de valor agregado a partir de la biomasa mediante diferentes procesos físicos y químicos, como extracción, conversión bioquímica y licuefacción, lo que permite visualizar el gran potencial que ésta tiene para sintetizar un gran abanico de productos de interés. Este es el ejemplo de la fermentación de glucosa (obtenida a partir de almidón, celulosa, entre otros) para la obtención de ácido láctico, cuya posterior polimerización es útil para la síntesis de polímeros biodegradables, o la deshidratación de glucosa para obtener 5-hidroximetilfurfural (HMF), un compuesto a partir del cual se pueden sintetizar una gran variedad de productos interesantes desde el punto de vista industrial [6].

En este contexto, la producción de biocombustibles líquidos ha sido una de las vías de valorización de la biomasa más desarrollada a nivel internacional, siendo aprovechada principalmente por aquellos países con gran disponibilidad de biomasa. En particular, Argentina ha sido uno de los países que ha aprovechado su gran superficie y fertilidad de suelos para la producción de biodiesel a partir de soja. Es por esto que en la presente tesis se pondrá especial atención a este tipo de biocombustible y a sus derivados para la síntesis de químicos de valor agregado.

1.4 Biocombustibles y biodiesel: mercado mundial y nacional

Los biocombustibles son un tipo de combustible producido a partir de materias primas renovables, y pueden clasificarse en biocombustibles de primera, segunda, tercera y cuarta generación, cuyas definiciones se resumen en la Figura 1-4 [7].

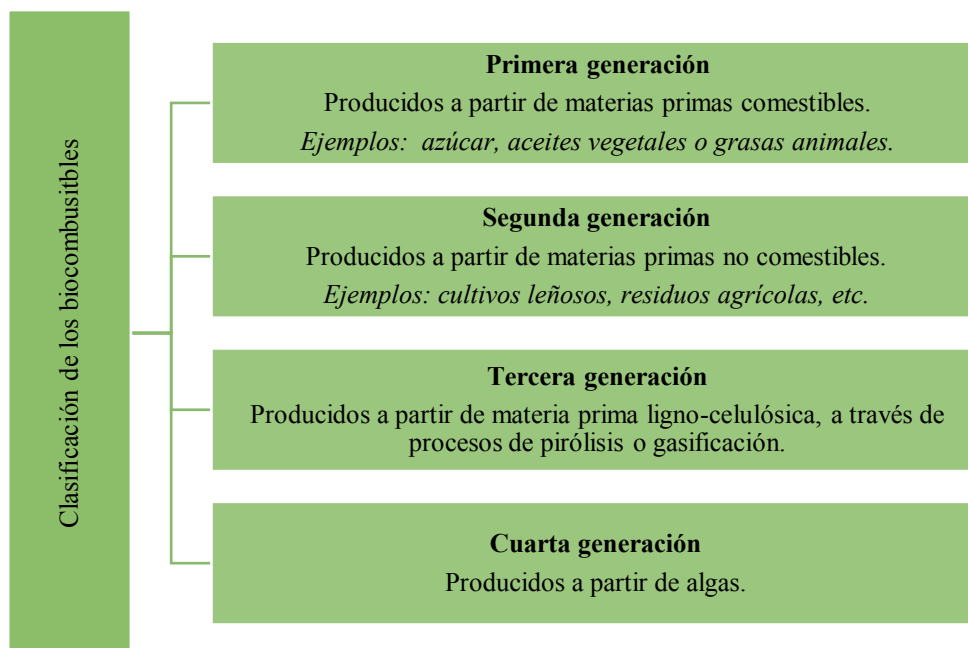


Figura 1-4. Clasificación de los biocombustibles de acuerdo con la materia prima empleada [7].

Dentro de los biocombustibles de primera generación, el biodiesel obtenido a partir del aceite de soja, junto con el bioetanol obtenido a partir de la caña de azúcar y el maíz, constituyen los dos tipos de biocombustibles más utilizados en el mundo. En particular, el biodiesel está compuesto por una mezcla de metil-ésteres de ácidos grasos, producidos a través de la transesterificación de triglicéridos, en presencia de un catalizador ácido o básico, o a través de catálisis enzimática [8]. La transesterificación es una reacción de equilibrio, en la cual los triglicéridos reaccionan con un alcohol de cadena corta, generalmente metanol, en presencia de un catalizador, produciendo tres moléculas de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME por sus siglas en inglés) y una molécula de glicerol (Figura 1-5). El equilibrio es desplazado hacia los productos llevando a cabo la reacción con exceso de metanol [7].

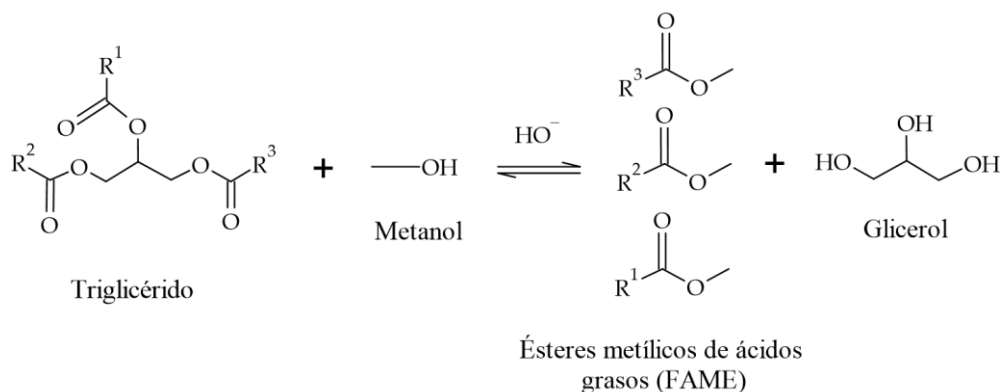


Figura 1-5. Reacción de transesterificación de triglicéridos para la producción de biodiesel.

En términos numéricos, la producción mundial de biodiesel y bioetanol ha experimentado un aumento del 928% entre el año 2000 y 2019 [9]. Este comportamiento se debe a las políticas implementadas por los gobiernos para fomentar la utilización de biocombustibles, como el establecimiento de un porcentaje obligatorio en el gasoil, los impuestos preferenciales y algunos subsidios, sumado a la mayor demanda de combustibles. En la Figura 1-6 se muestra la evolución de la producción a nivel mundial en la última década [9].

En cuanto a la distribución de la producción, los cinco principales productores de biodiésel en el mundo son Indonesia (16%), Estados Unidos (13%), Brasil (11%), Alemania (8%) y Francia (5%). El 47 % restante de la producción se distribuye en los otros países del mundo, con una participación importante de Argentina, España, Países Bajos, Tailandia y Malasia, como puede observarse en la Figura 1-7 [9].

Por su parte, el consumo de biodiésel tiene un grado de participación relativamente descentrado: Estados Unidos, Indonesia, Brasil, Francia y Alemania tienen una participación del 14%, 13%, 12%, 8% y 5% sobre el total mundial, respectivamente. El 48% restante se distribuye en los demás países del mundo, con una participación importante de España, Suecia, Tailandia, Reino Unido, Italia y Argentina (Figura 1-8) [9]. Se espera que la demanda de biocombustibles continúe en aumento, especialmente en países en desarrollo, dadas las políticas que persiguen el aumento del porcentaje obligatorio en los combustibles tradicionales.

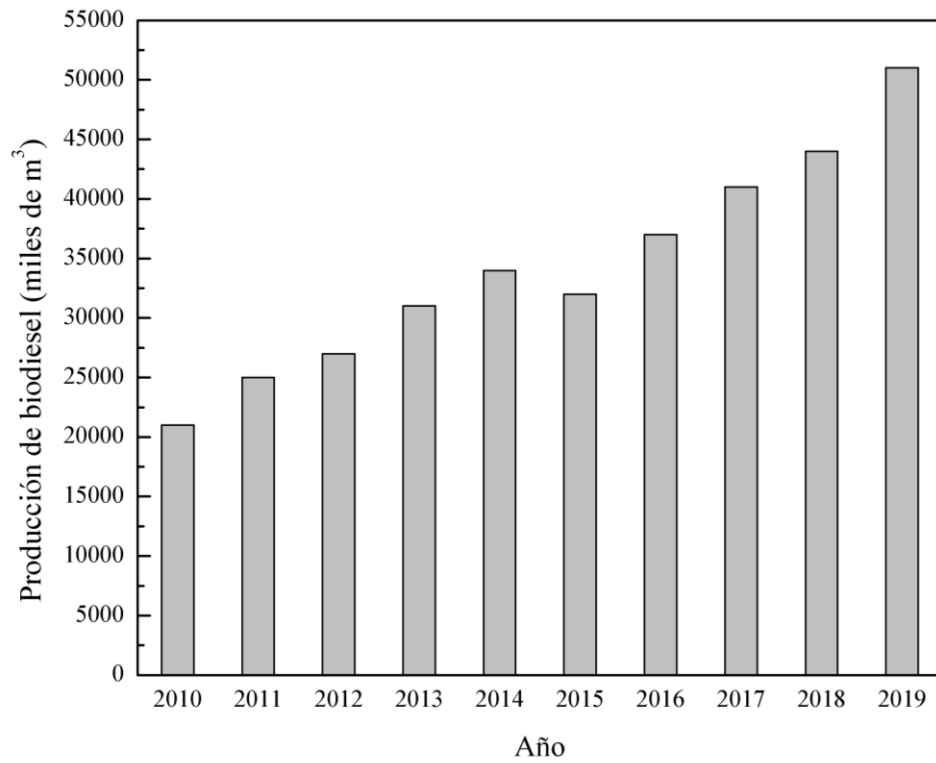


Figura 1-6. Evolución anual de la producción mundial de biodiesel.

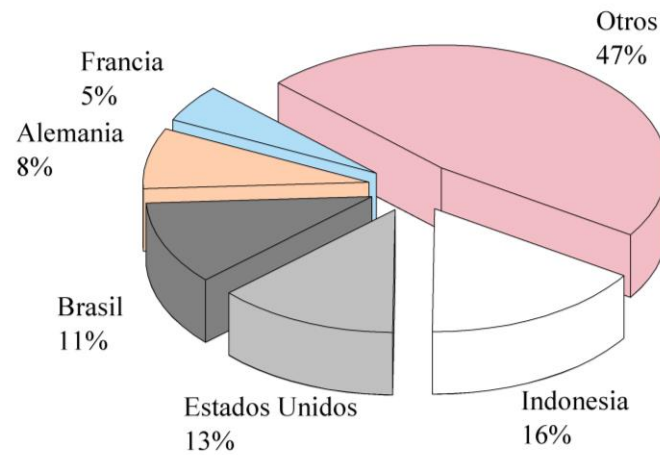


Figura 1-7. Participación de los países en la producción mundial de biodiesel.

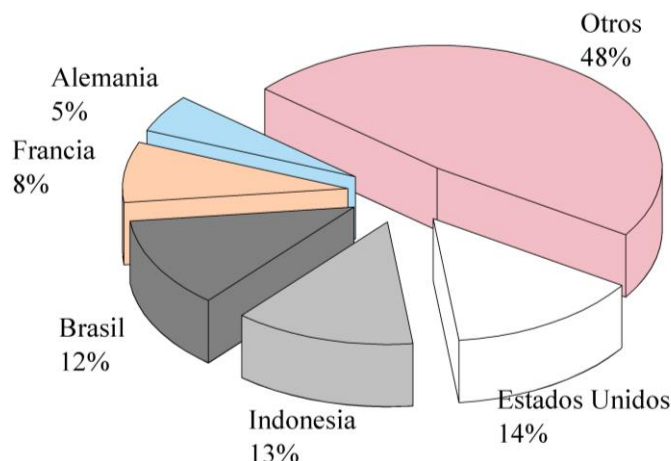


Figura 1-8. Participación de los países en el consumo mundial de biodiésel.

En Argentina, el sector de biocombustibles se ha desarrollado notoriamente durante las últimas dos décadas. Esto ha sido impulsado, principalmente, por la creciente demanda internacional desde mediados de la primera década de los años 2000, dado el interés en mezclar los biocombustibles con combustibles fósiles, en un contexto de altos precios del petróleo y un aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero [10]. Además, la producción nacional de biocombustibles ha sido impulsada por beneficios impositivos implementados por la Ley de Biocombustibles 26.093 sancionada el 19 de abril de 2006 y reglamentada en 2007, que estableció la obligatoriedad de la mezcla de biodiésel y bioetanol en gasoil y naftas, respectivamente, estableciendo ciertos beneficios impositivos para las empresas productoras de estos combustibles derivados de la biomasa. Esta ley significó un punto de inicio para el desarrollo de la producción de biocombustibles en Argentina, y particularmente de biodiésel. En la Figura 1-9 se muestra la evolución de la producción y exportación de biodiésel en Argentina ³.

En Argentina, el biodiésel es producido exclusivamente a partir del cultivo de soja (*Glycinemax*) como materia prima, y gran parte de la producción es exportada, principalmente a los Países Bajos, Malta, Taiwán, y Bélgica [11]. Cabe destacar que la producción y exportación de biodiésel en los últimos años se vio afectada por las medidas restrictivas en cuanto a las exportaciones hacia Estados Unidos y Europa. Estas variaciones constantes hacen que la producción y exportación de biodiésel fluctúe año a año, como puede observarse en la Figura 1-9.

³ Algunos datos del año 2021 son provisorios.

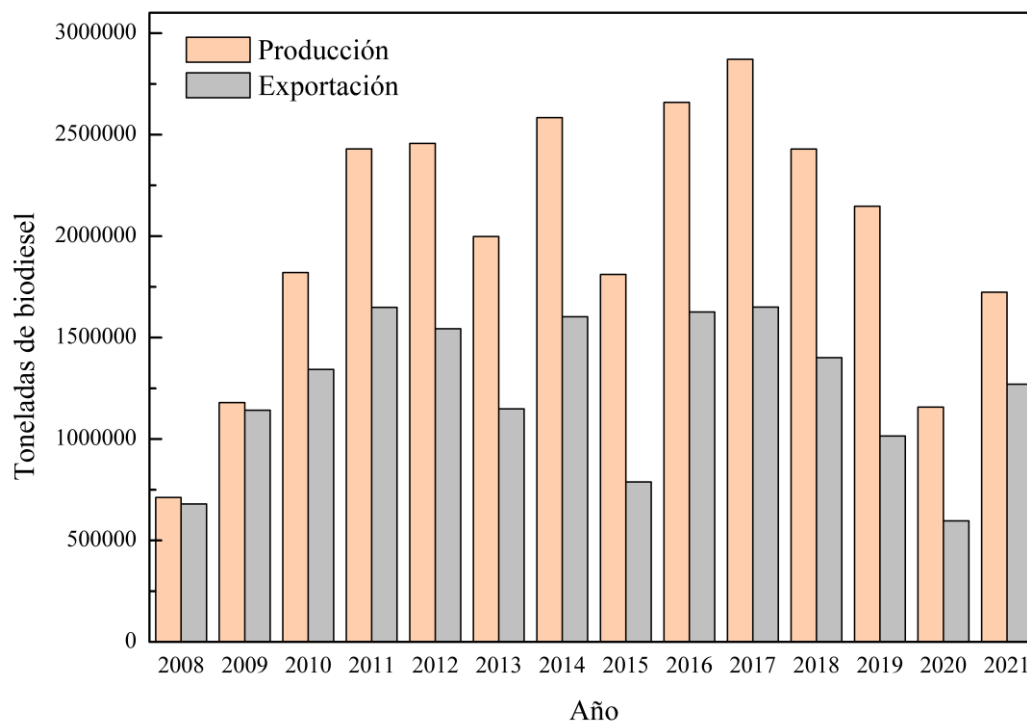


Figura 1-9. Evolución anual de la producción y exportación de biodiesel en Argentina.

1.5 Glicerol como subproducto del biodiesel

En la reacción de transesterificación de triglicéridos, se obtiene aproximadamente un 10% en peso de glicerol como subproducto, denominado *glicerol crudo*, cuya composición aproximada se indica en la Tabla 1-1, aunque puede variar dependiendo de la empresa productora de biodiesel. El cloruro de sodio se forma cuando se neutraliza la fase que contiene el glicerol con ácido clorhídrico, dado que la corriente de proceso contiene el catalizador básico disuelto [7].

Tabla 1-1. Composición promedio del glicerol crudo. Fuente: BUNGE Argentina S.A.

Composición	Valor típico (% en peso)
Glicerol	83,2
Cenizas	4,5
Agua	11,2
Metanol	<0,1
Materia orgánica no glicerínosa	0,6
NaCl	0,4

El glicerol crudo puede ser refinado posteriormente para su utilización en diversas aplicaciones, las cuales establecerán las especificaciones que debe cumplir. El glicerol es ampliamente utilizado en la industria de alimentos y bebidas, en donde actúa como humectante, endulzante y conservador. Como ejemplos, se puede mencionar el queso, el yogurt, la leche en polvo, la leche condensada, la pasta precocida, panes y mantecas [7]. Por otro lado, el glicerol puede ser utilizado como solvente y humectante en aplicaciones farmacéuticas, además de ser utilizado como emoliente y demulcente para cremas de uso cosmético. También se ha reportado su uso en drogas veterinarias. Por último, uno de los usos más conocidos del glicerol es como ingrediente de artículos de aseo y cosméticos, como pastas dentales, lociones, cremas de afeitar, desodorantes y maquillaje [7]. La Figura 1-10 muestra la distribución de los usos tradicionales del glicerol.

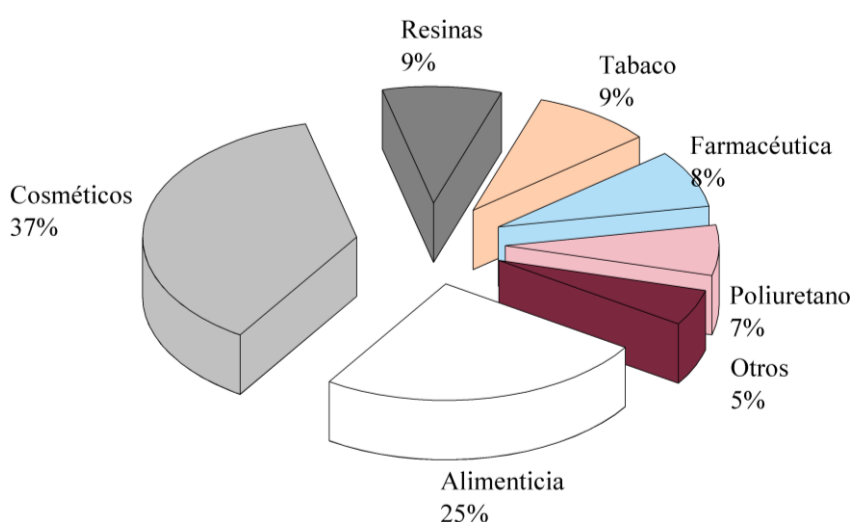


Figura 1-10. Distribución de los usos tradicionales del glicerol [12].

No obstante, estos usos tradicionales del glicerol no logran satisfacer el 100% de la oferta, debiendo Argentina exportar este subproducto, principalmente a China y Países Bajos [13]. En la Figura 1-11 se muestra la evolución de las exportaciones en los últimos 5 años. Si bien se observa una disminución de la cantidad exportada a lo largo de los años, lo cual podría deberse a un aumento en el consumo interno o a la disminución de la producción de biodiesel, este excedente de glicerol se exporta a un precio relativamente bajo (392 USD por tonelada en 2021 [13]), por lo que la transformación química del glicerol aparece como una oportunidad de Argentina para aumentar la cadena de valor de este compuesto, pudiendo luego exportar productos de valor agregado.

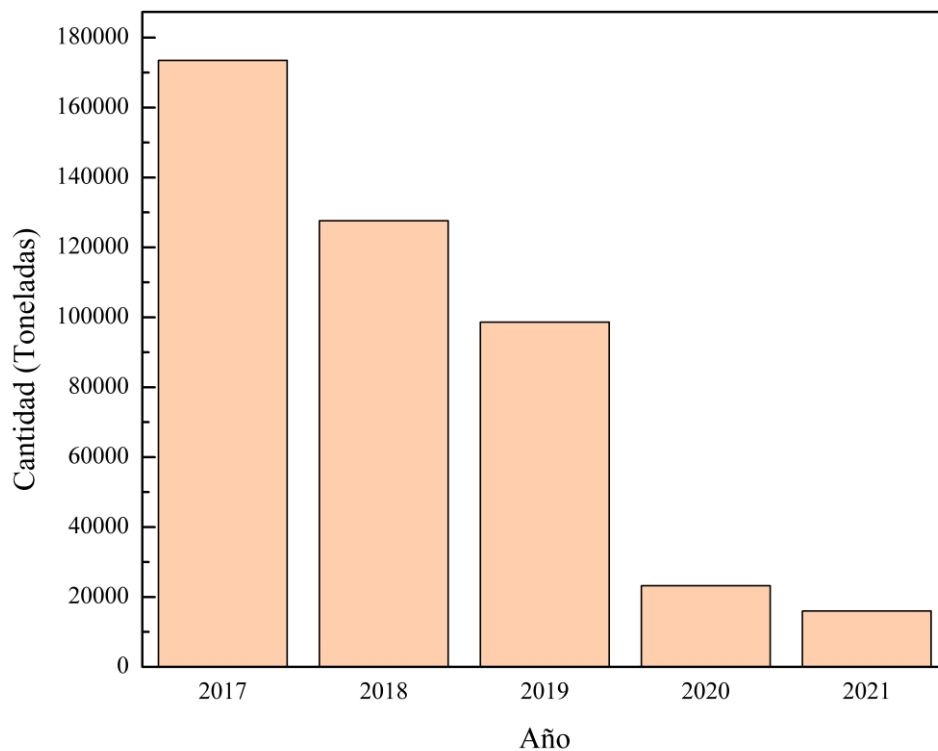


Figura 1-11. Evolución de las exportaciones de glicerol.

Dada la reactividad que presenta la molécula de glicerol, ésta puede ser utilizada como molécula precursora de muchos otros compuestos químicos de interés industrial, a través de diferentes reacciones, como la oxidación, deshidratación, esterificación, eterificación, oligomerización, ciclación, hidrogenólisis, reformado, etc. La Figura 1-12 resume algunas de las posibles reacciones de valorización del glicerol, junto con algunos de los productos obtenidos a través de ellas. No obstante, existen reacciones novedosas que se encuentran en etapas de desarrollo.

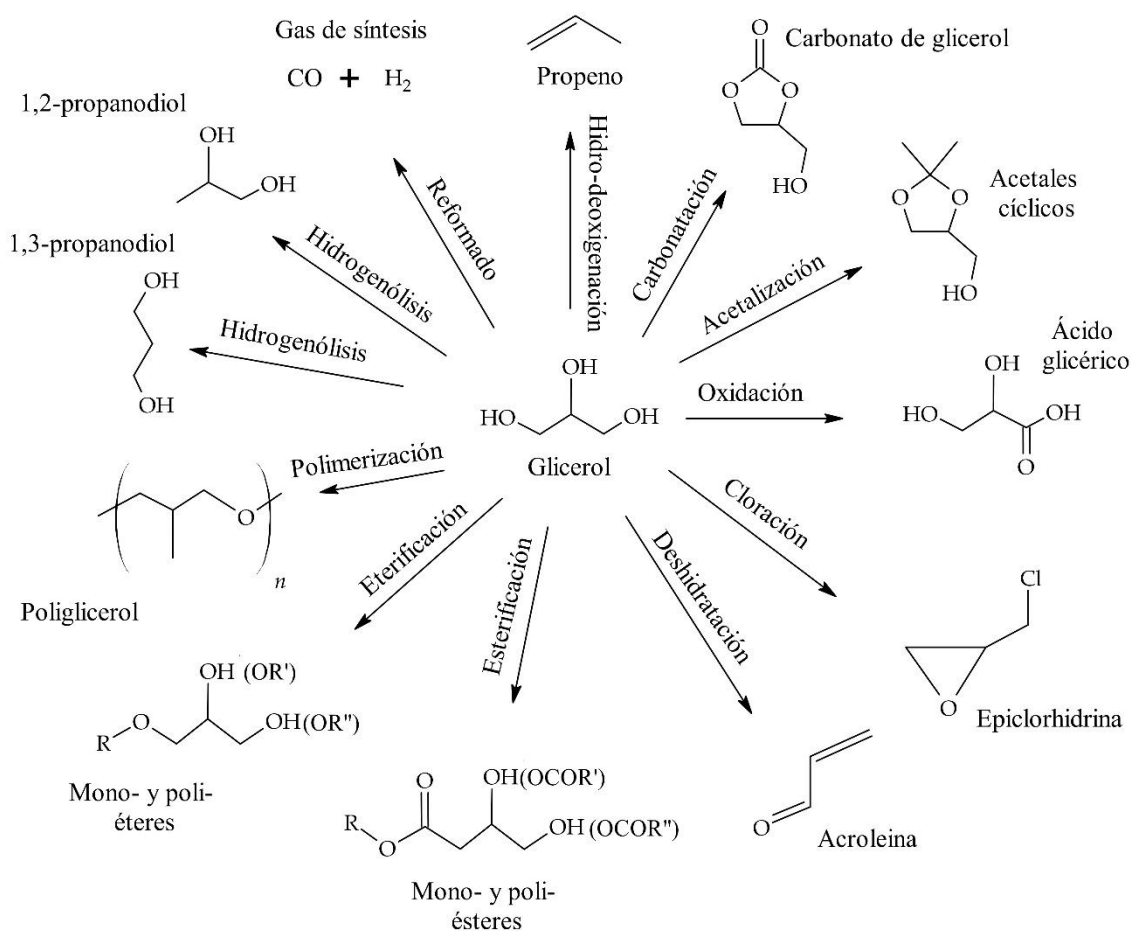


Figura 1-12. Algunas de las posibles reacciones de valorización del glicerol.

En la presente tesis se pondrá especial atención a dos tipos de reacciones de condensación, dado el particular interés de los productos sintetizados a partir de cada una: la acetalización de glicerol con acetona y la esterificación del glicerol con ácido acético.

1.6 Acetalización de glicerol con acetona

1.6.1 Reacción de acetalización

Los aldehídos y las cetonas reaccionan con alcoholes para formar acetales, reacción que se denomina **acetalización**, la cual ocurre en presencia de un catalizador ácido. En la formación de un acetal, dos moléculas de alcohol se unen al grupo carbonilo, mientras que una molécula de agua es eliminada (Figura 1-13). Comúnmente, a los acetales formados a partir de cetonas se los denomina **cetales**, y en la presente tesis no se hará una distinción entre ambos términos.

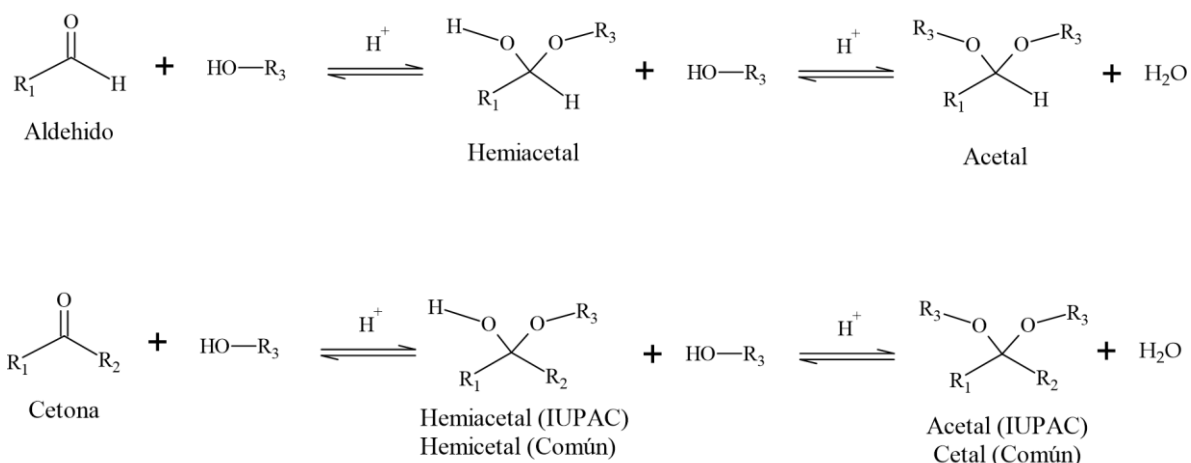


Figura 1-13. Reacción de formación de acetales.

En los casos en los que el alcohol que ataca al grupo carbonilo sea un poliol (por ejemplo, glicerol), la etapa de adición del segundo alcohol al hemiacetal puede ser llevada a cabo por otro grupo oxhidrilo presente en la misma molécula, conduciendo a la formación de un acetal cíclico. Este es el caso de la reacción de la acetona con glicerol, que conduce a la formación de (2,2-dimetil-1,3-dioxan-4-il) metanol (conocido por el nombre de *solketal*) y su isómero, 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5ol: la adición del segundo alcohol es llevada a cabo por otro oxhidrilo del glicerol, pudiendo conducir a la formación de un acetal cíclico de 5 o 6 miembros, como se indica en la Figura 1-14.

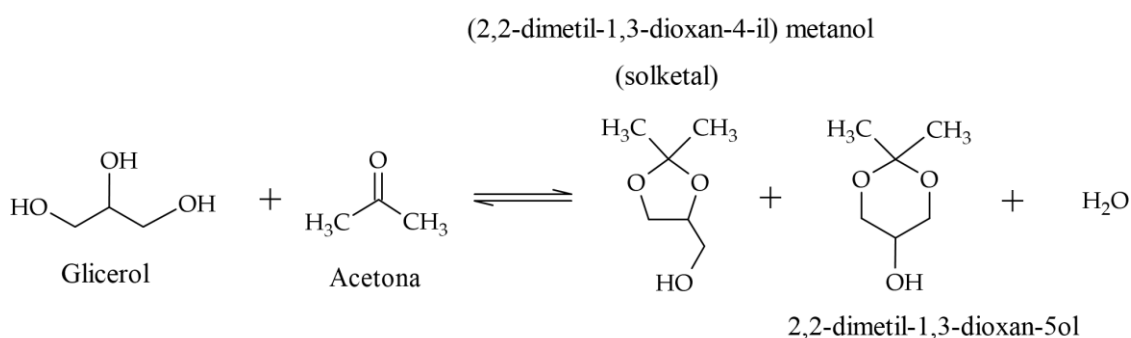


Figura 1-14. Reacción de acetalización de glicerol con acetona.

La formación del anillo de 5 miembros se ve favorecida con respecto a la formación del anillo de 6 miembros, tema que será desarrollado en el Capítulo 4, por lo que en las secciones que siguen se hará hincapié en el solketal como producto de interés principal.

1.6.2 Propiedades y usos del solketal

El (2,2-dimetil-1,3-dioxan-4-il) metanol, conocido comúnmente por el nombre de solketal (Figura 1-14), es un acetal cíclico, y su síntesis es conocida desde hace tiempo (las primeras publicaciones se remontan a fines del siglo XIX), pero el interés en producirlo a escala industrial fue impulsado por el desarrollo de las energías renovables, hacia finales del siglo XX (ver Capítulo 2). Dado que se trata de un compuesto novedoso desde el punto de vista industrial, existen pocos datos tabulados en las bases de datos públicas. En la Tabla 1-2 se resumen las propiedades fisicoquímicas del solketal, disponibles en las bases de datos oficiales [14].

Tabla 1-2. Propiedades fisicoquímicas del solketal

Fórmula	C ₆ H ₁₂ O ₃
Peso molecular (g mol⁻¹)	132,1577
Temperatura de ebullición (°C)	188,55
Densidad (g ml⁻¹)	1,069
Apariencia	Líquido incoloro
Solubilidad	Totalmente miscible en agua y en la mayoría de los solventes orgánicos (alcoholes, éteres e hidrocarburos).

Se han reportado diversos usos del solketal, y muchos de ellos se encuentran en etapa de investigación. Uno de los usos más prometedores es como aditivo para combustibles.

A lo largo de los años se han buscado soluciones para el mejoramiento de los combustibles que sean amigables con el medio ambiente. En la década de 1920 se introdujo el tetraetilo de plomo, que 50 años más tarde fue dado de baja debido a su peligrosidad para los seres humanos y el medio ambiente [15]. Posteriormente, el MTBE (metiltert-butil éter) se introdujo como aditivo antidetonante. No obstante, a principios de la década del 2000 se comenzó a sustituir por TAME (tert-amil metil éter) y, más adelante, por ETBE (etiltert-butil éter), por ser menos nocivo.

En este contexto, el solketal ha sido estudiado como un aditivo en naftas para el mejoramiento de sus propiedades. Un artículo publicado por Claudio J. A. Mota y col. en el año 2009 indica que la adición de solketal a las naftas entre un 1 y un 5% en volumen conduce a una disminución significativa de la formación de gomas y mejora el octanaje [16].

Otro uso interesante es su aplicación como solvente verde. Al igual que los aditivos para combustibles, a lo largo de los años se han buscado solventes que sean amigables con el medio ambiente y la salud de los seres humanos. En este sentido, el solketal cumple con esos objetivos. De acuerdo con un trabajo publicado por José García y col. en 2014, el solketal presenta polaridad e hidrofobicidad del orden de los solventes más empleados, como etanol, 2-propanol, acetonitrilo y acetato de etilo. Esto hace que el solketal pueda ser aplicado en una gran variedad de procesos, especialmente como aglutinante de poliésteres, poli acetatos, poli acrilatos, epóxidos, poliuretanos, etc. [17].

1.7 Esterificación de glicerol con ácido acético

1.7.1 Reacción de esterificación

Los ésteres pueden obtenerse por sustitución del grupo oxhidrilo de un alcohol por el grupo -OOR de un ácido, en presencia de un catalizador ácido, como se muestra en la Figura 1-15.

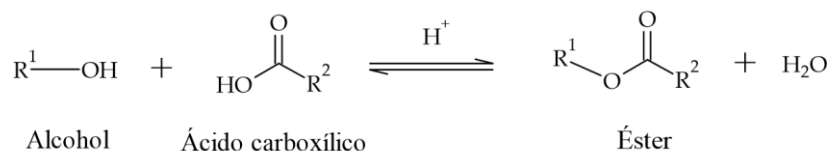


Figura 1-15. Reacción de formación de ésteres.

Al igual que ocurre con la formación de acetales, puede que el alcohol que se emplee en la reacción sea un poliol, como es el caso del glicerol. En este caso, la sustitución del grupo -OOR del ácido puede llevarse a cabo en los distintos grupos disponibles en la molécula de poliol, lo que conduce a la formación de múltiples productos, como puede observarse en la Figura 1-16, que muestra la esterificación del glicerol con ácido acético.

Dada la formación de agua como producto, esta reacción se encuentra también limitada por el equilibrio, al igual que la reacción de acetalización de glicerol con acetona. La conversión de glicerol y la selectividad hacia los productos en el equilibrio dependerá del tipo de moléculas que participen en la reacción.

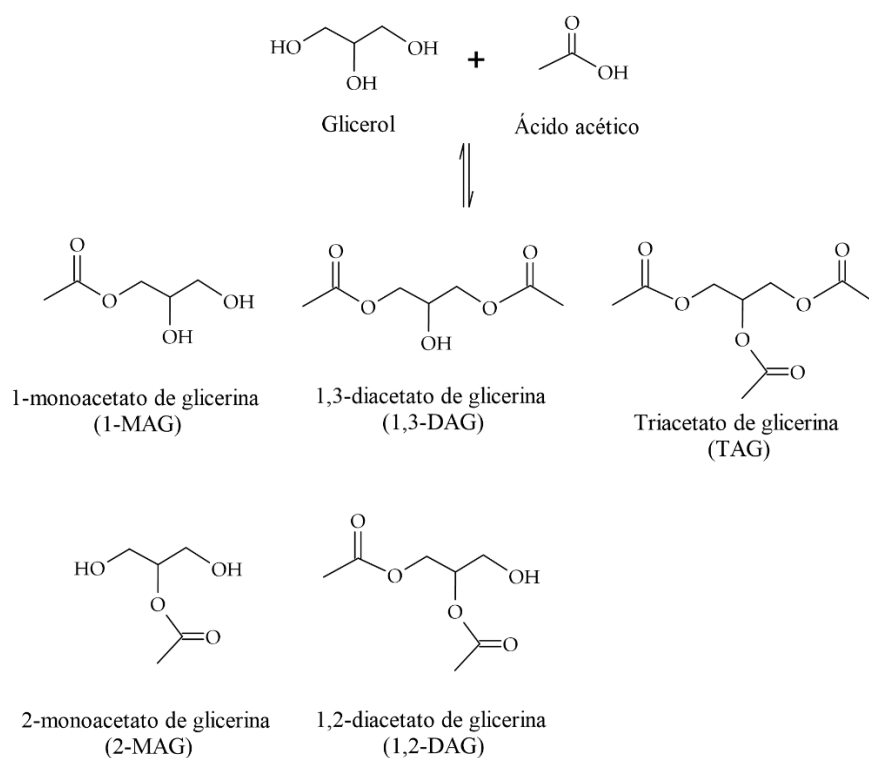


Figura 1-16. Reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

1.7.2 Propiedades y usos de los ésteres de glicerol

Como se dijo previamente, la reacción entre el glicerol y ácido acético conduce a la formación de diferentes productos mono-, di- y tri-sustituídos. En la Tabla 1-3 se muestran las propiedades fisicoquímicas de los productos de reacción.

Tabla 1-3. Propiedades fisicoquímicas del TAG. ¹⁾ Fuente: [14]; ²⁾ Fuente: [18]

Propiedad	TAG	DAG	MAG
Fórmula condensada	C ₉ H ₁₄ O ₃ ¹⁾	C ₇ H ₁₂ O ₅ ¹⁾	C ₅ H ₁₀ O ₄ ¹⁾
Peso molecular (g mol ⁻¹)	218,21 ¹⁾	176,17 ¹⁾	134,13 ¹⁾
Temperatura de ebullición (°C)	247 ¹⁾	280 ²⁾	>280 ¹⁾
Densidad a 20°C (g ml ⁻¹)	1,16 ²⁾	1,18 ²⁾	1,17 ²⁾
Apariencia	Líquido incoloro ²⁾	Líquido incoloro ²⁾	Líquido incoloro ²⁾
Solubilidad	En agua: 60 g L ⁻¹ ²⁾	Soluble ²⁾	Soluble ²⁾

Los compuestos mono-sustituídos son empleados como aditivos en alimentos y en la fabricación de explosivos y pólvora sin humo [19], además de ser empleados en la industria farmacéutica. Por su parte, los di-sustituídos se encuentran en la manteca de cacao y como intermediario en la síntesis estructural de lípidos. Además, las mezclas de DAG y MAG tienen aplicaciones en la producción de poliésteres biodegradables, aditivos en alimentos y la industria cosmética [19].

Por otro lado, en un trabajo publicado en 2003 se reporta el uso del triacetato de glicerina en la producción de cosméticos [20], como biocida, plastificante y solvente. Además, la FDA (Food and Drug Administration) lo considera como un aditivo GRAS (Generally Recognized As Safe), por lo que es empleado como agente aromatizante, humectante y solvente en alimentos. Además, el TAG es empleado como plastificante hidrofílico en revestimientos para cápsulas en la industria farmacéutica, y como droga antifúngica para el tratamiento de hongos superficiales de la piel. También se utiliza como plastificante de acetato de celulosa para producir filtros de cigarrillos.

Dado el oxígeno presente en la molécula y su estructura ramificada, el DAG y el TAG han sido también reportados como aditivos oxigenados en combustibles, que pueden mejorar el transporte en frío, aumentar el número de cetano en el gasoil y reducir la emisión de gases nocivos.

Para llevar a cabo las reacciones presentadas hasta aquí, resulta interesante plantear la síntesis de catalizadores empleando materias primas nacionales. Por tal motivo, a continuación se describe a las bentonitas como materiales versátiles que pueden ser modificados para cumplir con los requerimientos de cada una de ellas.

1.8 Bentonitas en Argentina y su potencial en la síntesis de catalizadores

1.8.1 Estructura de las bentonitas

Bajo la denominación de bentonita se agrupa a un conjunto de rocas cuyas partículas constituyentes son del tamaño de la arcilla y su mineralogía es predominantemente esmectitas⁴. Los minerales tipo esmectitas más comunes presentes en la bentonita son la montmorillonita cálcica y la sódica, pero además puede estar asociada a illita, beidelita y otros minerales [21].

Dentro de la clasificación de los minerales arcillosos, las esmectitas poseen una estructura 2:1, es decir, dos capas de sílice tetraédrica y una de alúmina octaédrica, como puede observarse en la Figura 1-17.

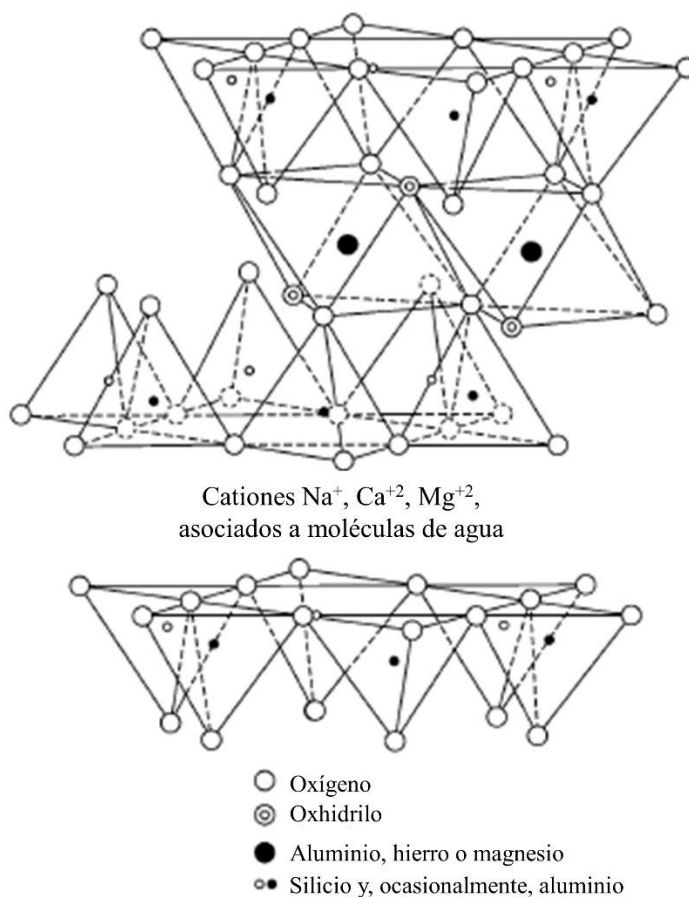


Figura 1-17. Esquema de las esmectitas.

Las capas de las esmectitas tienen una carga neta negativa, debido a la sustitución de iones de distinta valencia en las diferentes capas o directamente a la vacancia de iones en las posiciones octaédricas. Esto hace que iones positivos se acomoden en el espacio interlamilar para balancear las cargas. Estos iones generalmente son sodio y calcio coordinados a moléculas de agua. La presencia de estos iones en el espacio interlamilar le

⁴ El concepto más aceptado define a las arcillas como materiales con tamaño de partícula menor a 2μ [28]

confiere a las esmectitas una serie de propiedades interesantes desde el punto de vista catalítico. La más importante, y la que cobra mayor importancia en este trabajo de tesis, es la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC). Los iones presentes en el espacio interlamilar pueden ser intercambiados por otros iones en solución, como por ejemplo protones provenientes de ácidos inorgánicos. Estos protones les confieren propiedades ácidas a las arcillas, necesarias en una gran variedad de reacciones, como las que se estudian en este trabajo de tesis (ver apartado 1.8). De los minerales arcillosos, la montmorillonita es el mineral que posee uno de los mayores valores de CIC, como puede observarse en la Tabla 1-4. Debido a eso, éste mineral resulta ser el más interesante por su capacidad de intercambiar cationes y, en consecuencia, lo son las bentonitas, por presentar un gran contenido de montmorillonita en su conformación.

Tabla 1-4. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de diferentes minerales arcillosos a $pH=7$ [21].

Mineral	Capacidad de Intercambio Catiónico (meq g ⁻¹)
Caolinita	3-15
Halloisita 2H ₂ O	5-10
Halloisita 4H ₂ O	40-50
Montmorillonita	80-150
Illita	10-40
Vermiculita	100-150
Clorita	10-40
Sepiolita – Atapulguita – Paligorskita	20-30

1.8.2 Bentonitas en Argentina

En la República Argentina, los depósitos de bentonita se ubican en tres sectores principales: en la precordillera de San Juan y Mendoza, en la cuenca Neuquina y en el Noroeste del país [22]–[24]. De forma esquemática, las zonas en las que se localizan los yacimientos se indican en la Figura 1-18.

En Mendoza, la mayor concentración se encuentra en Potrerillos-Cacheuta, mientras que en la provincia de San Juan las concentraciones más importantes se localizan en la zona de Barreal. Por su parte, en Jujuy los yacimientos se encuentran en la zona de la quebrada de Humahuaca, mientras que los depósitos de la Cuenca Neuquina se ubican en el límite entre las provincias de Neuquén, Río Negro y La Pampa [25].



Figura 1-18. Localización de los yacimientos de bentonita en Argentina.

En el Censo Nacional de Actividad Minera (CENAM) realizado por el INDEC y la Secretaría de Minería de la Nación en el año 2017, se estableció un volumen total de extracción de bentonita de 193.619 toneladas, de las cuales 99.861 toneladas se enviaron a tratamiento para separación de la roca, mientras que 25.302 toneladas se vendieron en el mercado interno y otras 20.786 toneladas se destinaron al mercado externo. Las 47.670 toneladas restantes figuraban en stock [26]. Informes del año 2002 indican que en 1998 se extraían unas 82.000 toneladas anuales, lo que indica un fuerte crecimiento de su explotación durante los últimos 20 años [27]. No obstante, no se han encontrado informes posteriores por parte de la Secretaría de Minería de la Nación ni del INDEC, por lo que no es posible realizar un análisis más exhaustivo del tema.

Actualmente, la bentonita que se extrae en Argentina se emplea, principalmente, en la industria del petróleo (como densificante de lodos utilizados en las perforaciones), en fundiciones (como aglomerante en la formación de pellets), en la fabricación de pinturas y cerámicas y como decolorante en la clarificación de algunas bebidas [27]. No obstante, se estiman yacimientos de más de 15 millones de toneladas [27]. Esto, sumado al hecho de que hay stock de bentonita sin emplear (de acuerdo con los informes del INDEC), indica que las reservas de bentonitas en Argentina son suficientes como para cubrir la demanda actual y las futuras.

1.9 Objetivos de la tesis

A partir de la temática abordada en este capítulo, es claro que la biomasa y sus derivados representan una fuente de energía renovable estratégica, y que a partir de ella se puede generar, en primer lugar, combustible y energía térmica para contribuir a satisfacer las demandas actuales, y además una amplia gama de compuestos químicos que resultan valiosos para la industria.

En particular, la producción de biodiesel en Argentina, en combinación con el excedente disponible de glicerol que actualmente es exportado, asegura la disponibilidad de esta molécula clave para la síntesis de compuestos que aumentan su cadena de valor. En este sentido, la producción de aditivos para combustibles a partir de glicerol resultaría estratégica para aumentar la cadena de valor del glicerol y, a su vez, sustituir productos que actualmente provienen de una vía petroquímica. De esta manera, las reacciones de acetalización y esterificación de glicerol con acetona y ácido acético, respectivamente, constituyen dos vías interesantes para la producción de aditivos para combustibles, las cuales han comenzado a estudiarse en mayor profundidad en los últimos años, por lo que algunos aspectos relacionados con ellas aún se encuentran en etapa de investigación y desarrollo.

La disponibilidad de glicerol, sumada a la disponibilidad de yacimientos de bentonita ubicados en Argentina, representan dos oportunidades para el desarrollo de una industria nacional en relación al aprovechamiento de la biomasa como fuente de moléculas precursoras de compuestos de interés industrial, y constituyen el objetivo general de este trabajo de tesis.

Por lo expuesto, los objetivos específicos de la tesis son los siguientes:

1. Determinar las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas del solketal y de los acetatos de glicerol, las cuales no se encuentran aún disponibles en las bases de datos, y establecer un límite máximo de conversión y selectividad hacia estos productos. Para esto se propone llevar a cabo el estudio termodinámico teórico de las reacciones de acetalización de glicerol con acetona y esterificación con ácido acético.
2. Desarrollar catalizadores ácidos activos, selectivos y estables en ambas reacciones. Para esto se propone preparar catalizadores a partir de bentonitas de origen nacional mediante activación ácida. Además, se propone modificar estos sólidos para evitar la formación de suspensiones coloidales típicas de estas arcillas, de forma tal de facilitar su aplicación tecnológica.
3. Comprender los factores que controlan la dinámica de los procesos químicos mediante el uso y aplicación de diferentes técnicas experimentales. Examinar las características estructurales de las bentonitas y sus variantes activadas empleadas en la síntesis de los catalizadores, como así también los sólidos finalmente preparados, para determinar su relación con el comportamiento catalítico que éstos presentan.
4. Determinar las condiciones operativas necesarias para llevar a cabo las reacciones de acetalización y esterificación de glicerol.

1.10 Referencias

- [1] NASA, “Global Climate Change,” 2021. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>.
- [2] A. Demirbas, *Biorefineries for Biomass Upgrading Facilities*. 2010.
- [3] “Statistical Review of World Energy,” 2022. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.
- [4] Fundación Leia Centro de Desarrollo Tecnológico, “Observatorio Industrial del Sector Químico. Bioplásticos,” no. January, p. 123, 2007.
- [5] G. P. Romanelli, D. M. Ruiz, and G. A. Pasquale, “Capítulo 3. Biomasa,” *Química la biomasa y los biocombustibles*, pp. 39–47, 2017.
- [6] P. Ning *et al.*, “Recent advances in the valorization of plant biomass,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 14, no. 1, pp. 1–22, 2021, doi: 10.1186/s13068-021-01949-3.
- [7] C. J. A. Mota, B. P. Pinto, and A. L. de Lima, *Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry*. 2017.
- [8] F. Ma and M. A. Hanna, “Biodiesel production: a review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 1–15, 1999, doi: 10.1016/s0960-8524(99)00025-5.
- [9] A. Torroba, “Atlas de los biocombustibles líquidos 2019-2020,” *Inst. Interam. Coop. para la Agric. IICA*, pp. 1–42, 2020, [Online]. Available: <https://repositorio.iica.int/bitstream/handle/11324/13974/BVE20128304e.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [10] “Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación Argentina.” <https://datosestimaciones.magyp.gob.ar/>.
- [11] “Secretaría de Energía.” <https://datos.gob.ar/dataset/energia-estadisticas-biodiesel-bioetanol>.
- [12] G. Bagnato, A. Iulianelli, A. Sanna, and A. Basile, “Glycerol production and transformation: A critical review with particular emphasis on glycerol reforming reaction for producing hydrogen in conventional and membrane reactors,” *Membranes (Basel)*, vol. 7, no. 2, 2017, doi: 10.3390/membranes7020017.
- [13] “Estadísticas del comercio para el desarrollo internacional de las empresas.” <https://www.trademap.org/Index.aspx>.
- [14] “National institute of standards and technology (NIST).” <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>.
- [15] D. Seyferth, “The Rise and Fall of Tetraethyllead,” *Organometallics*, vol. 22, no. 25, pp. 5154–5178, 2003, doi: 10.1021/om030621b.
- [16] C. J. A. Mota, C. X. A. Da Silva, N. Rosenbach, J. Costa, and F. Da Silva, “Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines,” *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2733–2736, 2010, doi: 10.1021/ef9015735.
- [17] J. A. Hector Garcia, Jose I. Garcia, Jose M. Fraile, Mayoral, “Solketal : Green and catalytic synthesis and its classification an interesting green solvent produced,” *ICMA, CSIC-Universidad Zaragoza, Dep.*

- Org. Chem. Zaragoza, 50009, Spain*, vol. 26, no. 3, pp. 10–12, 2008.
- [18] “Fischer Scientific,” 2007. <https://www.fishersci.es/es/es/home.html>.
- [19] X. Liao, Y. Zhu, S. G. Wang, H. Chen, and Y. Li, “Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 94, no. 1–2, pp. 64–70, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.10.021.
- [20] G. Triacetate, T. Cosmetic, I. Review, E. Panel, and C. I. R. E. Panel, “Final Report on the Safety Assessment of Triacetin,” *Int. J. Toxicol.*, vol. 22, no. 2_suppl, pp. 1–10, 2003, doi: 10.1080/10915810390204845.
- [21] H. H. Murray, *Applied Clay Mineralogy*. Elsevier, 2007.
- [22] B. T. Del, “Depósitos de bentonitas terciarias de zapala y añelo, ne uq ué n,” pp. 1385–1390, 1999.
- [23] D. E. Miner, “LA QUEBRADA DE HUMAHUACA ANEXO I: LOS MINERALES INDUSTRIALES Y LAS ROCAS DE APLICACIÓN EN LA QUEBRADA DE HUMAHUACA (JUJUY),” 1998.
- [24] I. B. Schalamuk, “Bentonitas de la región precordillerana de san juan y mendoza,” pp. 921–927, 1999.
- [25] S. G. M. A. SEGEMAR and U. N. de S. M. UNSAM, “Bentonita.” 2007.
- [26] Maiti and Bidinger, *Censo Nacional a la Actividad Minera 2017 (CENAM-17) Resultados estadísticos 2016*, vol. 1. 2016.
- [27] M. Gonzalez, C. Herrmann, and E. Zappettini, *Minerales Industriales de la República Argentina*. 2004.
- [28] R. E. Grim, “Clay Mineralogy,” 1953.

Capítulo 2

Revisión bibliográfica

2.1 Introducción

En el presente capítulo se lleva a cabo, en primer lugar, un análisis de la evolución de las publicaciones relacionadas con la acetalización de glicerol con acetona y la esterificación de glicerol con ácido acético a lo largo de los años.

Luego, se presenta la revisión bibliográfica del estudio del equilibrio químico llevado a cabo experimentalmente por diversos autores. Aquí se presentan los resultados de la entalpía de reacción estándar y la constante de equilibrio de la reacción, junto con la conversión de glicerol predicha.

Posteriormente, se describen los catalizadores empleados por diferentes autores, clasificándolos de acuerdo con su naturaleza (zeolitas, carbones, resinas de intercambio, etc.). Además, se describen las condiciones de reacción empleadas y se presentan los mejores resultados.

Más adelante, se describen los mecanismos de reacción propuestos para ambas reacciones, diferenciándolos en aquellos catalizados por sitios ácidos tipo Brønsted y de los catalizados por sitios tipo Lewis. Finalmente, se describen brevemente los estudios de las reacciones llevadas a cabo en reactores continuos.

Las publicaciones analizadas corresponden a los trabajos publicados hasta agosto del año 2022.

2.2 Aspectos generales de las reacciones de acetalización y esterificación

2.2.1 Reacción de acetalización

Los aldehídos y las cetonas reaccionan con alcoholes para formar acetales, reacción que se denomina *acetalización*. En la formación de un acetal, dos moléculas de alcohol se unen al grupo carbonilo, mientras que una molécula de agua es eliminada (Figura 2-1).

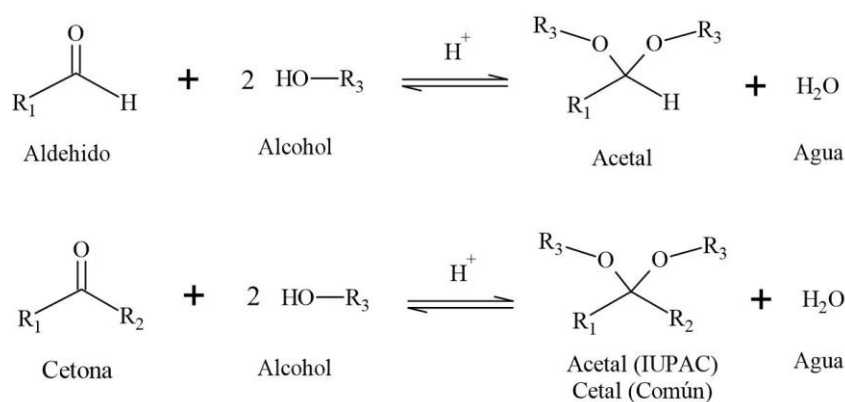


Figura 2-1. Reacción de formación de acetales

Comúnmente, a los acetales formados a partir de cetonas se los denomina *acetales*, y la reacción de formación, por lo tanto, se conoce como *acetalización*. Dado que en la presente tesis se emplea acetona como

reactivo, los términos *acetal* y *cetal* serán empleados indistintamente. Lo mismo vale para las reacciones de *acetalización* y *cetalización*.

Como se explicó en el Capítulo 1, en los casos en los que el alcohol que ataca al grupo carbonilo sea un poliol (por ejemplo, glicerol), la etapa de adición del segundo alcohol puede ser llevada a cabo por otro grupo oxhidrilo presente en la molécula, conduciendo a la formación de un acetal cíclico. Este es el caso de la reacción de la acetona con glicerol, donde la adición del segundo alcohol es llevada a cabo por otro oxhidrilo del glicerol, pudiendo conducir a la formación de un acetal cíclico de 5 o 6 miembros, dependiendo de cuál sea el grupo -OH que se adiciona en segundo lugar (Figura 2-2).

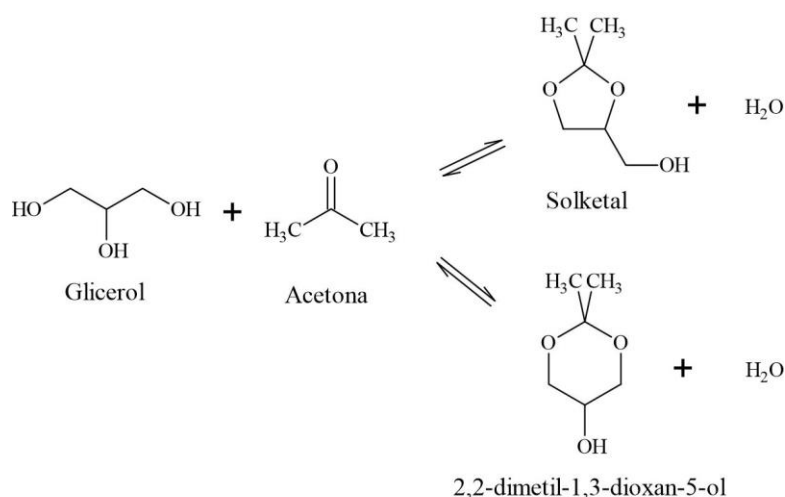


Figura 2-2. Reacción de acetalización de glicerol con acetona

Debido a la formación de agua como producto de reacción, la reacción de formación de acetales es reversible, y la constante de equilibrio determina la proporción de reactivos y productos presentes en el equilibrio. Para aldehídos y cetonas simples, la reacción suele estar desplazada hacia los productos, pero para reactivos más complejos el equilibrio puede estar desplazado hacia los reactivos [1]. De hecho, los acetales suelen hidrolizarse fácilmente en medios acuosos en presencia de ácidos. Esta es una de las principales limitaciones que presenta la reacción.

Otra particularidad es la heterogeneidad de la mezcla inicial de reacción. Dependiendo de la naturaleza de los reactivos, estos podrán ser parcialmente miscibles entre sí, conduciendo a problemas de transporte de materia. Para hacer frente a estas limitaciones, diversos autores han desarrollado diferentes estrategias que se desarrollarán en las siguientes secciones, las cuales incluyen el agregado de solventes, la extracción de agua durante la reacción, entre otras.

Como se desarrollará más adelante, la formación del anillo de 5 miembros (solketal) se ve favorecida con respecto a la formación del anillo de 6 miembros, por lo que en las secciones que siguen se hará hincapié en este producto en particular.

2.2.2 Reacción de esterificación

Los ésteres pueden formarse por la combinación de alcoholes con ácidos carboxílicos, a partir de la reacción de esterificación de Fischer, la cual se muestra en la Figura 2-3.

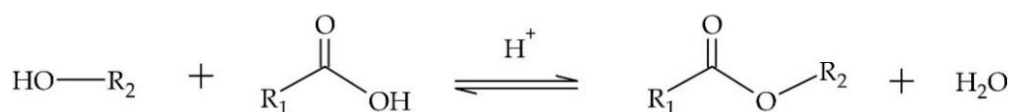


Figura 2-3. Reacción de esterificación de Fischer.

Esta reacción ocurre en presencia de un catalizador ácido y, al igual que las reacciones de acetalización, en el caso de que el alcohol que reacciona con el ácido carboxílico sea un poliol, como es el caso del glicerol, la adición del ácido puede llevarse a cabo en los diferentes grupos -OH, lo que conduce a la formación de una mezcla de ésteres como productos. La reacción que se estudia en la presente tesis es la esterificación de glicerol con ácido acético, que conduce a la formación de productos mono-sustituídos (monoacetato de glicerol o monoacetin, MAG), di-sustituídos (diacetato de glicerol o diacetin, DAG) y tri-sustituídos (triacetato de glicerol o triacetin, TAG), como se observa en la Figura 2-4.

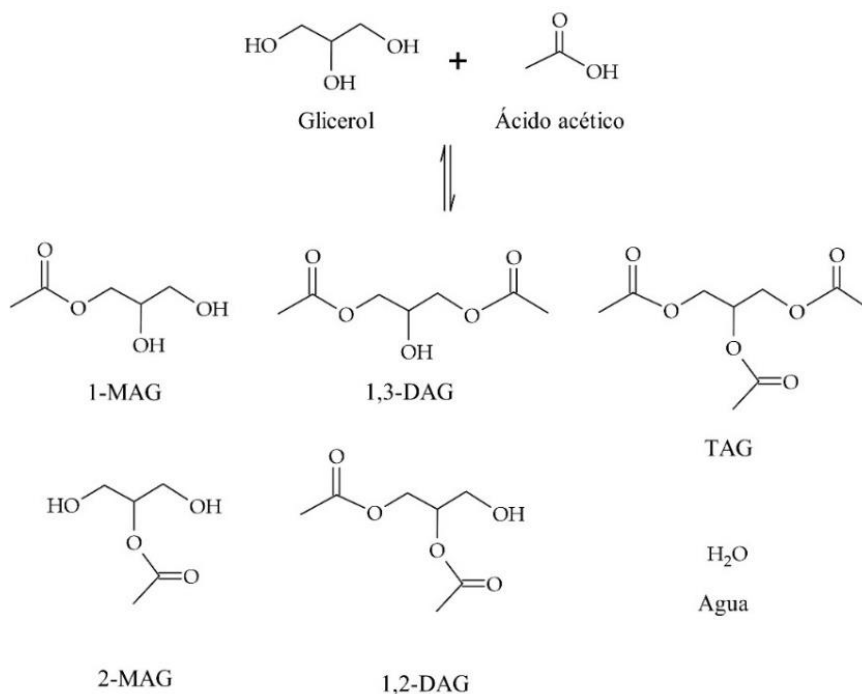


Figura 2-4. Esquema de la reacción de esterificación de ácido acético con glicerol.

La principal diferencia con la reacción de acetalización de glicerol con acetona es que, en el caso de la esterificación con ácido acético, la mezcla inicial de reacción es homogénea, debido a la solubilidad de los reactivos.

2.3 Evolución de las publicaciones relacionadas con la acetalización y esterificación de glicerol

Si bien la síntesis de solketal a partir de glicerol y acetona ha sido reportada desde finales del siglo XX, ésta no fue estudiada de forma sistemática hasta la década de 1990, cuando cobró notoriedad la industria de los biocombustibles, asociada a la búsqueda de nuevas fuentes de energía que reemplacen (al menos parcialmente) a la energía obtenida por los combustibles fósiles (ver Capítulo 1). Esto se tradujo en un aumento en las publicaciones relacionadas al solketal, como puede observarse en la Figura 2-5a, cuya fuente es Scopus [2]. Este comportamiento también puede observarse con las publicaciones relacionadas con la esterificación de glicerol que, al igual que para el solketal, comenzó a estudiarse de forma sistemática a partir de la década de 1990, a partir de la cual se puede observar un crecimiento casi constante en el número de publicaciones, con un pico máximo marcado en 2020 (Figura 2-5b). La disminución de la cantidad de publicaciones en el año 2021 podría estar asociada a la pandemia ocasionada por el virus SARS-CoV-2.

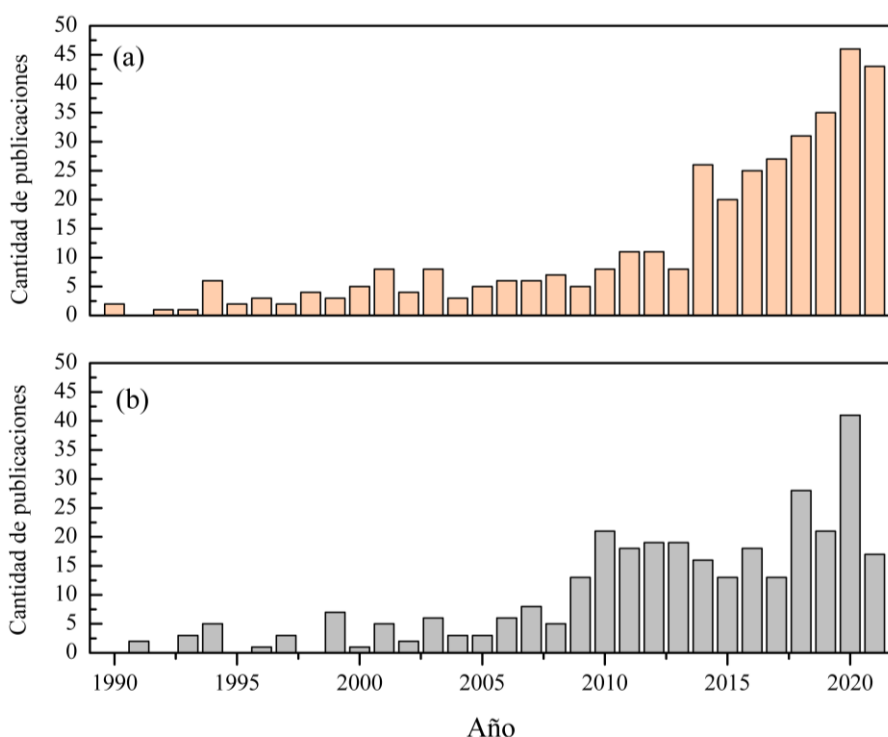


Figura 2-5. Evolución anual de las publicaciones relacionadas con las reacciones de: a) acetalización de glicerol con acetona; b) esterificación de glicerol con ácido acético. Fuente: Scopus (junio 2022). Palabras buscadas: "Solketal" para la Figura 2-5a y "Triacetin" y "glycerol" para la Figura 2-5b.

En cuanto a los países que más trabajos han publicado en relación con el solketal, Brasil lidera el ranking, seguido por China y luego Estados Unidos, Francia e India (Figura 2-6a). En cuanto a la esterificación de glicerol con ácido acético, Estados Unidos lidera el ranking, seguido por India y luego China, Alemana y Malasia (Figura 2-6b).

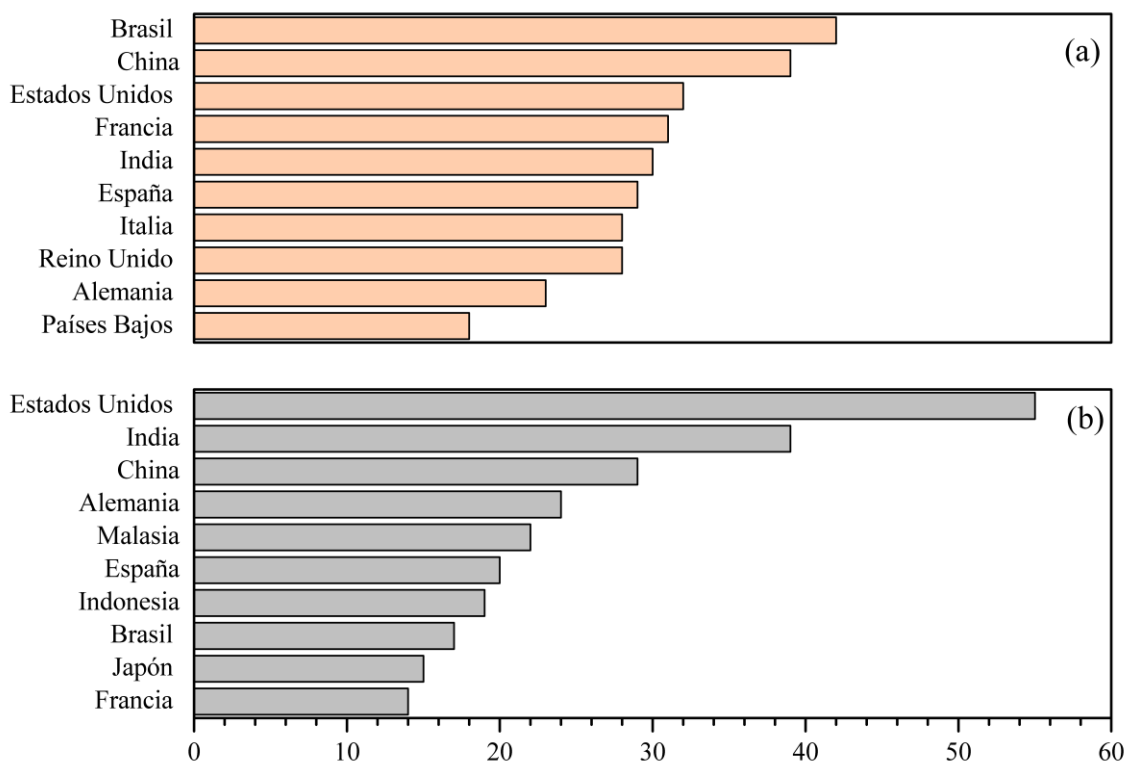


Figura 2-6. Países que más publicaron trabajos relacionados con la valorización de glicerol mediante reacciones de (a) acetalización con acetona y (b) esterificación con ácido acético. Fuente: Scopus (junio 2022)

2.4 Análisis del equilibrio químico

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de una reacción resulta esencial para conocer las conversiones máximas alcanzables en la práctica. Por este motivo, diversos autores han estudiado el equilibrio químico de las reacciones de forma experimental. A continuación, se desarrollan brevemente algunos trabajos reportados.

Acetalización de glicerol con acetona

Como se indicó en la Sección 2.2, la reacción de formación de acetales conduce a la formación de agua como producto de reacción, y la constante de equilibrio dependerá de la complejidad de los reactivos involucrados. En particular, para la reacción de formación de solketal a partir de glicerol y acetona se han llevado a cabo pocos estudios a partir de datos experimentales. En general, todas las experiencias involucran la determinación de la composición en el equilibrio en función de la temperatura mediante la utilización de diferentes catalizadores, datos a partir de los cuales se puede determinar la entalpía, la entropía y la energía libre de reacción.

Nanda y col. fueron unos de los primeros autores en reportar el estudio termodinámico de la síntesis de solketal en fase líquida en un reactor Batch [3]. En su estudio, llevaron a cabo reacciones a diferentes temperaturas hasta alcanzar el equilibrio, utilizando etanol como solvente y resina Amberlyst 35 como catalizador. La relación molar de acetona/glicerol (A/G) empleada fue de 2 y la cantidad de catalizador del 1% en peso con respecto al glicerol. Los resultados condujeron a los siguientes parámetros de reacción: $\Delta H^s = -30 \pm 1,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^s = -0,1 \pm 0,01 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $\Delta G^s = -2,1 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sin embargo, en este trabajo no se tuvo en cuenta la no-idealidad de la fase líquida.

Posteriormente, G. S. Dmitriev y col. determinaron los parámetros de reacción a partir de datos experimentales utilizando zeolita beta como catalizador, etanol como solvente, una relación molar de acetona/glicerol de 1 y un 8,4% en peso de catalizador respecto al glicerol [4]. Los parámetros obtenidos fueron los siguientes: $\Delta H^s = -14,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^s = -0,0499 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Por otro lado, Moreira y col., teniendo en cuenta la no-idealidad de la fase líquida, calcularon el equilibrio termodinámico a partir de datos experimentales empleando un reactor Batch [5]. En su estudio, utilizaron Amberlyst 35 como catalizador, etanol como solvente, una presión de 8 bar y 0,5% en peso de catalizador con respecto al glicerol. Los coeficientes de actividad fueron calculados a partir del método UNIFAC. Los parámetros obtenidos fueron los siguientes: $\Delta H^s = -20,1 \pm 1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta G^s = 1,4 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Además, estudiaron el efecto de la temperatura y la relación molar de reactivos en la conversión de equilibrio, estableciendo ésta aumenta con la disminución de la temperatura y el incremento en la relación molar acetona/glicerol.

Ana Cornejo y col. propusieron un modelo cinético y termodinámico a partir de datos experimentales para la síntesis de solketal, utilizando una resina de intercambio Purolite® CT-275 como catalizador y etanol como solvente [6]. Los parámetros obtenidos fueron los siguientes: $\Delta H^s = -6,605 \pm 0,168 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^s = -20,270 \pm 0,534 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Recientemente, Julián A. Vannucci y col. propusieron un modelo cinético y termodinámico para la reacción de síntesis de solketal empleando un catalizador de zirconia sulfonada [7]. Los parámetros obtenidos fueron los siguientes: $\Delta H^s = -11,6 \pm 1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta G^s = 4,0 \pm 0,1 \text{ J mol}^{-1}$.

En la Tabla 1-4 se comparan los valores de los parámetros termodinámicos obtenidos por varios autores. Todas las experiencias previamente descritas coinciden en el carácter exotérmico de la reacción. No obstante, estos estudios se encuentran sujetos a posibles errores debido a los posibles efectos de desactivación de los catalizadores. En el Capítulo 4 de esta tesis se desarrolla un método teórico para la determinación de la composición en el equilibrio, en el cual se estudia también el efecto de diferentes variables sobre la conversión de equilibrio.

Tabla 2-1. Parámetros termodinámicos de la reacción de acetalización de glicerol con acetona reportados por diferentes autores.

ΔH^s (kJ mol ⁻¹)	ΔG^s (kJ mol ⁻¹)	ΔS^s (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	Referencia
-30 ± 1,6	-2,1 ± 0,1	-0,1 ± 0,01	[3]
-14,5	0,3777	-0,0499	[4]
-20,1 ± 1,1	1,4 ± 0,1	-0,0721	[5]
-6,605 ± 0,168	-0,553	-0,0203	[6]
-11,6 ± 1,1	4,0 ± 0,1	-0,0523	[7]

Esterificación de glicerol con ácido acético

En el caso de la esterificación de glicerol con ácido acético, los únicos autores que hasta el momento han estudiado el equilibrio químico son X. Liao y col., quienes llevaron a cabo cálculos en base a la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) para determinar la energía libre de reacción en fase gaseosa. En su estudio, los autores determinaron que la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético se encuentra limitada dado que, a medida que se agrega un grupo acetyl a la molécula, la energía libre de reacción, considerando el ácido acético y el glicerol como reactivos, se hace más positiva, lo que no ocurre si ésta se lleva a cabo con anhídrido acético [8]. En este último caso, la energía libre de las tres etapas de reacción es negativa, lo que hace que la formación de los compuestos más sustituidos esté favorecida.

2.5 Catalizadores desarrollados

Una vez estudiadas las propiedades termodinámicas de las reacciones bajo estudio, las cuales no dependen del catalizador empleado, en las siguientes secciones se analizan los catalizadores reportados y las condiciones de reacción empleadas. Como se indicó en la Sección 2.2, las reacciones de acetalización y esterificación son ambas catalizadas por sitios ácidos. En este sentido, diversos catalizadores han sido desarrollados para llevar a cabo las reacciones de acetalización y esterificación de glicerol a partir de acetona y ácido acético, respectivamente, utilizando ácidos inorgánicos y orgánicos como catalizadores homogéneos o sintetizando materiales sólidos ácidos como catalizadores heterogéneos.

2.5.1 Catalizadores homogéneos

El estudio de las reacciones de acetalización y esterificación fue iniciado empleando catalizadores homogéneos (ácidos orgánicos e inorgánicos), los cuales luego han sido sustituidos en su gran mayoría por catalizadores sólidos, debido a las complicaciones medioambientales y operativas relacionadas con la difícil separación de éstos del medio de reacción [9]. Por este motivo, muchos autores reportan actualmente catalizadores homogéneos sólo con el objetivo de compararlos con diferentes sólidos sintetizados. Los resultados sobre catalizadores homogéneos han sido publicados, en su mayoría, antes del año 2000 y, en

particular, no se han encontrado trabajos que estudien catalizadores homogéneos para la reacción de glicerol con ácido acético, posiblemente debido a que su estudio es más reciente (posterior al año 2000).

El catalizador homogéneo más reportado en la síntesis de solketal es el ácido p-toluensulfónico (p-TSA en inglés), de fórmula $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$. Las primeras experiencias descritas en la Sección 2.3 utilizaron este ácido orgánico fuerte en su mayoría, además de HCl. Algunos autores llevaron a cabo la reacción de síntesis de solketal utilizando ácido p-toluensulfónico como catalizador en un sistema Batch sin eliminación de agua, por lo que la máxima conversión alcanzada corresponde a la conversión de equilibrio en esas condiciones. Por ejemplo, una patente española publicada en 1981-1982 (ES 499 129 A1) reportó la síntesis de solketal a partir de glicerol y acetona, en una relación molar 1: 1, y con la adición de este catalizador, sin eliminación de agua. En esta experiencia, la acetona y el glicerol reaccionan hasta alcanzar el equilibrio, y el agua y la acetona fueron eliminadas luego de la reacción por calentamiento y tratamiento al vacío (0,01333 bar). El rendimiento alcanzado fue del 80%. Un proceso similar fue descrito en la patente EP 456 073 B1, en la cual el glicerol fue calentando en presencia de un exceso de acetona y ácido p-toluensulfónico como catalizador. Luego de neutralizar y filtrar, el producto de reacción fue purificado por destilación. El rendimiento alcanzado fue del 56%.

En 2011, Narinthorn Suriyaprapadilok y Boonyarach Kitiyanan llevaron a cabo la reacción de síntesis de solketal con una relación molar acetona/glicerol igual a 6 y 1% en peso de ácido p-toluensulfónico [10]. Luego de 12 horas de reacción bajo reflujo, la conversión de glicerol alcanzada fue del 82,7%.

En 1997, G. W. Mushrush y col. llevaron a cabo una experiencia en la que 232 g de acetona (4,5 moles) se mezclaron con 100 g de glicerol (1,1 moles) y 300 ml de tolueno como solvente, en presencia de 3 g de ácido p-toluensulfónico como catalizador y 255 g de tamiz molecular de 5 Å, con el objetivo de retener el agua producto de la reacción. La reacción se llevó a cabo en un balón de tres bocas de 2 litros bajo reflujo y agitación constante. Luego de 33 horas a agitación constante bajo reflujo, la mezcla se neutralizó con 3 g de acetato de sodio, se filtró y se destiló al vacío, obteniendo un rendimiento del 88% [11].

Posteriormente, Bernd Bruchmann y col. publicaron una patente en 1999 (US5917059), en la que también se utilizó ácido p-toluensulfónico como catalizador, llevando a cabo la reacción en diferentes etapas. En cada una, se eliminó la acetona en exceso por destilación y se agregó acetona fresca, para iniciar otro ciclo. Inicialmente, 1 mol de glicerol se mezcló con 4 moles de acetona y 0,05% molar con respecto al glicerol de ácido p-toluensulfónico monohidratado. Al finalizar las etapas, el rendimiento alcanzado fue del 99,5% [12]. Eva García y col. obtuvieron un rendimiento del 90% luego de 16 horas, llevando a cabo el mismo método que Bruchmann y col., pero con una relación acetona/glicerol igual a 3 y 0,1% molar de catalizador con respecto al glicerol (2,74 moles de glicerol y 8,22 moles de acetona) [13].

Siguiendo con la búsqueda de catalizadores homogéneos, en 2013 F. Menezes y col. reportaron por primera vez el uso de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SnBr_2 , SnF_2 y $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ como catalizadores homogéneos con acidez tipo Lewis en la síntesis de solketal, y compararon los resultados con ácidos tipo Brønsted, como el sulfúrico y el p-toluensulfónico [14]. Los mejores resultados se obtuvieron para el catalizador $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (81% de

conversión de glicerol con un 98% de selectividad a solketal), comportamiento atribuido a la mayor tolerancia que el resto ante la presencia de agua en el medio de reacción. Por su parte, los catalizadores SnF_2 y $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ presentaron baja solubilidad en la mezcla reactiva, por lo que fueron desestimados para futuras investigaciones.

Por otro lado, Samira Zaher y col. emplearon como catalizador una sal de hierro en su forma hidratada ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y obtuvieron una conversión de glicerol del 100% luego de 10 minutos de reacción, demostrando la alta eficiencia de este catalizador [15].

La Tabla 2-2 resume los trabajos que utilizaron catalizadores homogéneos en la síntesis de solketal y los principales resultados obtenidos.

Tabla 2-2. Catalizadores homogéneos empleados en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. A/G=relación molar de acetona/glicerol; $m_{\text{cat}}/m_{\text{gli}}$ =relación másica de catalizador a glicerol; R_s =rendimiento a solketal. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente.

Catalizador	A/G	Tiempo (h)	$m_{\text{cat}}/m_{\text{gli}}$	R_s (%)	Referencia
Ácido p-toluensulfónico	6	12	0,01	82,7	[10]
Ácido p-toluensulfónico	4	33	0,03	88	[11]
Ácido p-toluensulfónico	4	12	0,001	99,5	[12]
Ácido p-toluensulfónico	3	16	0,002	90	[13]
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4	2	0,02	79	[14]
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,87	0,17	0,001	92	[15]

2.5.2 Líquidos iónicos

A pesar de la buena performance de los ácidos orgánicos e inorgánicos como catalizadores en la síntesis de solketal, éstos resultan ser corrosivos y difíciles de separar. Para obtener un producto purificado, es necesario llevar a cabo una neutralización post reacción, limitando la posibilidad de ser reutilizados y constituyendo un efluente que debe ser dispuesto, causando problemas ambientales. Por estos motivos, otros autores han evaluado la utilización de líquidos iónicos como catalizadores homogéneos, aunque algunos de ellos resultan ser heterogéneos, dada su inmiscibilidad con el medio de reacción. Estas sustancias son sales orgánicas compuestas por un catión y un anión y tienen un punto de fusión inferior a los 100°C . Surgieron en principio como solventes alternativos a los orgánicos volátiles, por ser amigables con el medio ambiente. No obstante, en la actualidad están encontrando diversas aplicaciones en el área de catálisis, electroquímica, espectroscopía y ciencia de los materiales [16]. El interés en utilizar este tipo de catalizadores radica en la facilidad de ser separados del medio de reacción, su capacidad de ser reutilizados y la poca corrosividad, que los diferencia de los ácidos inorgánicos [17].

Acetalización de glicerol con acetona

Z. Gui y col. fueron los primeros autores en llevar a cabo la reacción de acetalización de glicerol con acetona utilizando líquidos iónicos con acidez Brønsted como catalizadores, debido a la presencia de grupos $-SO_3H$ en la molécula. Los autores sintetizaron dos catalizadores diferentes, denominados BAIL-1 y BAIL-2, los cuales presentaron similares resultados en la reacción, siendo levemente superior la conversión de glicerol alcanzada con el catalizador BAIL-1. Luego de 30 minutos se alcanzó una conversión de glicerol del 100%, con un 98% de selectividad a solketal, manteniendo la actividad luego de 4 ciclos de reacción [18].

Por su parte, Yu Ji y col. también utilizaron un líquido iónico ($[P(C_4H_9)_3C_{14}H_{29}][TsO]$, denominado TTPT). Luego de 20 minutos de reacción, se alcanzó un rendimiento al solketal del 86%. Este catalizador fue reutilizado 10 veces con pérdida de actividad despreciable, lo que pone de manifiesto la ventaja de este tipo de catalizadores frente a los ácidos inorgánicos y orgánicos [17].

La Tabla 2-3 resume estos resultados.

Tabla 2-3. Líquidos iónicos empleados como catalizadores en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. T=temperatura de reacción; A/G=relación molar de acetona/glicerol; t=tiempo de reacción; m_{cat}/m_{gli} =relación másica de catalizador a glicerol; X_g =conversión de glicerol; S_s =selectividad a solketal; R_s =rendimiento a solketal.

Catalizador	T(°C)	A/G	t(min)	m_{cat}/m_{gli}	X_g (%)	S_s (%)	R_s (%)	Ref.
BAIL-1	Ambiente	15	15	0,14	96	98,5	94,6	[18]
TTPT	30	6	30	0,05	-	-	86	[17]

Esterificación de glicerol con ácido acético

Con respecto a la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, L. Li y col. llevaron a cabo un estudio comparativo de diferentes líquidos iónicos como catalizadores. Los resultados catalíticos mostraron que el catalizador $[HSO_3-pmim][HSO_4]$ conduce a los mejores rendimientos a triacetato de glicerina o TAG (96,3%), incluso superiores al H_2SO_4 . Los autores atribuyeron este comportamiento a que el TAG formado no puede disolverse en el líquido iónico y forma otra fase, facilitando el avance de la reacción. Además, la mayor actividad obtenida por este catalizador en comparación con el resto de los líquidos iónicos podría deberse a la mayor fuerza ácida que éste presenta [19]. Por su parte, X. Liu y col. también compararon diferentes líquidos iónicos en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. Los autores demostraron que la cantidad de grupos alquil-sulfónicos presentes en los líquidos iónicos afectan su actividad, comparándolos con el H_2SO_4 : aquellos catalizadores que contienen un solo grupo alquil-sulfónico presentan menor actividad que el H_2SO_4 , mientras que los que presentan dos grupos alquil-sulfónicos presentan mayor actividad que este ácido inorgánico. Además, el tipo de anión también influye en la actividad: aquellos líquidos que contienen grupos $[HSO_4]^-$ y $[NTf_2]^-$ presentan mayor actividad que los que contienen un anión tosilo $[tos]^-$. De esta manera, la combinación de dos grupos alquil-sulfónicos con un

anión $[\text{HSO}_4]^-$ conduce a un líquido iónico con mayor acidez tipo Bronsted, lo que conlleva a que el catalizador $[(\text{HSO}_3\text{-p})_2\text{im}][\text{HSO}_4]$ resulte ser el más activo [20].

Más recientemente, J. Keogh y col. sintetizaron líquidos iónicos basados en cationes de n-alkil pirrolidonas y trialquil aminas, todos empleando HSO_4^- como anión. Los resultados demostraron que los líquidos iónicos basados en n-alkil pirrolidonas resultan ser más activos que los otros, probablemente debido a la mayor cantidad de sitios ácidos por gramo de catalizador. De todos los catalizadores estudiados, el líquido $[\text{H-NMP}][\text{HSO}_4]$ presentó la mayor selectividad a diacetato de glicerina o DAG y a triacetato de glicerina o TAG, compuestos de mayor interés comercial que los monoacetato de glicerina o MAG [21]. Los autores también remarcaron la actividad que presentan los líquidos iónicos basados en trialquil aminas, determinando que cuanto mayor sean las cadenas unidas al centro de amoniaco, mayor es la selectividad a TAG, atribuyendo este comportamiento a que, probablemente, a la mayor hidrofobicidad que estos presentan, lo que hace que el agua generada durante la reacción sea expelida, previniendo la reacción en sentido contrario y favoreciendo el avance de la reacción. La Tabla 2-4 resume los resultados del empleo de líquidos iónicos como catalizadores en la esterificación de glicerol con ácido acético.

Tabla 2-4. Líquidos iónicos empleados como catalizadores en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. AA/G=relación molar de ácido acético/glicerol.

Catalizador	T(°C)	AA/G	t(h)	$m_{\text{cat}}/m_{\text{gli}}$	X_g (%)	S_{MAG} (%)	S_{DAG} (%)	S_{TAG} (%)	Ref.
$[\text{HSO}_3\text{-pmim}][\text{HSO}_4]$	90	8	6	0,411	-	-	-	96,3	[19]
$[(\text{HSO}_3\text{-p})_2\text{im}][\text{HSO}_4]$	100	5	1	0,002	95,7	32,8	52,1	15,1	[20]
$[\text{H-NMP}][\text{HSO}_4]$	100	6	0,5	0,106	99	12	58	30	[21]

2.5.3 Zeolitas

Entre los catalizadores heterogéneos empleados, las zeolitas son aluminosilicatos que poseen una estructura formada por silicio y aluminio en arreglo tetraédrico, conectados a través de iones oxígeno (*unidad estructural primaria*). Más precisamente, la estructura fundamental es silicio puro (Si^{+4}) en arreglo tetraédrico, sustituido por iones aluminio (Al^{+3}). La diferencia de carga entre ambos iones le confiere una carga neta negativa a la estructura, que es compensada por la presencia de iones con carga positiva, como Na^+ , H^+ , K^+ o Ca^{+2} . Otros elementos además de Al^{+3} pueden sustituir al Si^{+4} , como Be^{+2} , Zn^{+2} , B^{+3} , Ga^{+3} , Fe^{+3} , Ti^{+4} y Ge^{+4} .

La combinación de diferentes unidades estructurales primarias conforma lo que se denomina unidad estructural secundaria, que son anillos formados por diferente cantidad de tetraedros. Los anillos más comunes contienen 4, 5, 6, 8, 10 o 12 tetraedros. La forma en que estos anillos se combinan en el espacio, sumada a la naturaleza de los iones que conforman la estructura, hace que existan numerosos tipos de zeolitas, las cuales pueden clasificarse según su diámetro de poro, la dimensión de los canales, la relación Si/Al, entre otras propiedades. En marzo de 2014, se establecieron 218 tipos de zeolitas, que fueron clasificadas por la

Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés), confiriéndoles un código de tres letras, el cual se indicará entre paréntesis en el presente capítulo [22]. La diversidad de zeolitas con diferentes propiedades las hace un material versátil en cuanto a su aplicación en catálisis. En particular, para las reacciones de acetalización y esterificación, las zeolitas han demostrado ser materiales activos, cuyas propiedades definen la actividad y la selectividad en la reacción. Esto se debe a que, en su forma protonada, las zeolitas tienen protones disponibles para poder catalizar las reacciones previamente mencionadas.

Acetalización de glicerol con acetona

En primer lugar, el diámetro de poro de las zeolitas resulta ser una propiedad determinante en la actividad y selectividad de los catalizadores. Debido a que la mayor cantidad de sitios activos de estos materiales se encuentran en el interior de los poros, éstos deben tener un diámetro mayor que el tamaño de los reactivos y productos para permitir la formación de los productos. En la Tabla 2-5 se muestran los tamaños máximos que deben tener las moléculas para difundir dentro de los poros de algunas zeolitas reportadas en las reacciones de acetalización y esterificación, las cuales se mencionan en lo que sigue. Los datos fueron extraídos de la base de datos del IZA [23].

Tabla 2-5. Diámetro máximo de una partícula para difundir en los poros de algunas zeolitas.

Código de zeolita	Diámetro de poro promedio (Å)	Máximo tamaño de una molécula para que pueda difundir en el interior de los poros (Å)
MFI	6,36	4,7 x 4,46 x 4,46
BEA	6,68	5,95 x 5,95 x 5,95
FAU	11,24	7,35 x 7,35 x 7,35
MOR	6,7	1,57 x 2,95 x 6,45
FER	6,31	1,56 x 3,4 x 4,69

Con respecto a la acetalización de glicerol con acetona, Carolina X. A. Da Silva y col. fueron unos de los primeros autores en reportar el uso de zeolitas en esta reacción [24]. En su estudio, compararon la actividad de las zeolitas tipo beta (BEA), USY (FAU) y ZSM-5 (MFI). Los resultados catalíticos mostraron que, bajo las mismas condiciones de reacción, con la zeolita ZSM-5 se obtuvo un 20% de conversión de glicerol, mientras que con la USY se obtuvo un 60% y con la zeolita beta un 90%. Todas las experiencias fueron llevadas a cabo de forma tal que la cantidad de sitios ácidos en el medio de reacción sea la misma y sólo se reportó la presencia de solketal como producto. La baja actividad de la zeolita ZSM-5 se atribuyó al pequeño tamaño de poro, lo que permitiría que la reacción sólo se lleve a cabo en la superficie externa del catalizador, donde se encuentra la menor cantidad de sitios activos. La buena actividad de las zeolitas beta e Y, a diferencia de la ZSM-5, fue confirmada por varios autores posteriormente, quienes atribuyeron también ese comportamiento al tamaño de poro de las zeolitas [25–29].

Algunos autores estudiaron otros tipos de zeolitas en la síntesis de solketal, como P. Manjunathan y col., quienes emplearon una zeolita tipo Mordenita (MOR), reportando baja actividad (8% de conversión de glicerol), atribuyendo este resultado al pequeño tamaño de poro [25]. Por su parte, V. Rossa y col. emplearon una zeolita tipo Ferrierita (FER), reportando menor actividad que la zeolita H-BEA (45 % de conversión de glicerol) [29]

Aunque las zeolitas naturales presentan baja porosidad, se pueden realizar algunos tratamientos para modificarlas, como el tratamiento con bases fuertes para eliminar parcialmente los iones silicio. En este sentido, J. Kowalska-Kus y col. modificaron la estructura de zeolitas ZSM-5 (MFI), Mordenita (MOR) y beta (BEA) para aumentar el tamaño de poro de los materiales. Las zeolitas frescas, denominadas MFI-1-P (Si/Al=12), MFI-2-P (Si/Al=27), MOR-P (Si/Al=17) y BEA-P (Si/Al=12), fueron tratadas con NaOH 0,2M para eliminar parcialmente el silicio de la estructura y así aumentar la porosidad (*desilicación*). Posteriormente, se realizó un intercambio con NH_4NO_3 y se calcinaron, para transformarlos a su forma protonada. Estas zeolitas fueron denominadas MFI-1-AT (Si/Al=9,2), MFI-2-AT (Si/Al=13,2), BEA-AT (Si/Al=9,3) y MOR-AT (Si/Al=10,8) [27].

De todas las zeolitas comerciales sin tratar, los materiales MOR-P y BEA-P presentaron mayor conversión a glicerol (67 y 72%, respectivamente). Esto se debe a que presentan mayor porcentaje de mesoporosidad (32% ambos materiales). Por su lado, las zeolitas MFI-1-P y MFI-2-P presentaron conversiones más bajas (18 y 38%, respectivamente), debido a que el porcentaje de mesoporosidad es menor (10 y 12 %, respectivamente). La eliminación parcial de silicio en las zeolitas MOR-P y BEA-P condujo a un aumento de la conversión de glicerol hasta un 81%. Por otro lado, el proceso de desilicación de las zeolitas MFI-1-P, MFI-2-P produjo un aumento de la conversión de glicerol hasta valores del 30 y 80%, respectivamente. El gran aumento de la conversión en el material MFI-2-P se debe a que la desilicación es más efectiva en materiales que presentan una relación Si/Al entre 25 y 50 [30]. De esta forma, queda demostrado que se puede aumentar la porosidad de las zeolitas mediante el método de desilicación con bases fuertes, lo que mejora su actividad en la síntesis de solketal.

Recientemente, B. Saini y col. llevaron a cabo una desilicación de una zeolita tipo mordenita mediante el tratamiento con NaOH en diferente concentración. Los autores reportaron que la porosidad de los materiales se incrementa conforme aumenta la severidad del tratamiento, mientras que la cantidad de sitios ácidos fuertes aumenta en primera instancia y, luego, disminuye, comportamiento que repercute de la misma manera en la actividad de los sólidos. En este sentido, la zeolita tratada con NaOH 0,5 M (MOR0.5) exhibió una mayor cantidad de sitios ácidos fuertes, conduciendo a una mayor actividad [31].

Además de la porosidad, el tamaño de cristal de las zeolitas también resulta ser una propiedad que determina la actividad en la síntesis de solketal. Pandian Manjunathan y col. sintetizaron dos tipos de zeolita beta con diferente tamaño de cristal, denominadas H-Beta-1 y H-Beta-2. La zeolita H-Beta-1, con un tamaño promedio de cristal de 135 nm, condujo a una conversión de glicerol del 86%, mientras que la zeolita H-Beta-2, con un tamaño promedio de cristal de 450 nm, alcanzó el 38% de conversión (condiciones de reacción en la

Tabla 4-2), aun cuando la acidez de la zeolita H-Beta-1 (1,51 mmol/g) es un 20% menor que la H-Beta-2 (1,8 mmol/g). Esto demostró que el tamaño de cristal predomina sobre la acidez, lo que fue atribuido a que las moléculas difunden más fácilmente en partículas de menor tamaño, debido a que los poros son más cortos [25]. Además, la formación de solketal se favorece cuanto menor sea el tamaño de cristal.

Por otra parte, algunos autores alteraron la relación Si/Al de las zeolitas para modificar la afinidad de éstas por el agua. Las zeolitas con bajo contenido de sílice son hidrofílicas, debido a que la estructura está altamente cargada negativamente y muchos iones positivos se encuentran compensando las cargas. Por el contrario, las zeolitas con alto contenido de sílice presentan un carácter hidrofóbico. En consecuencia, altas relaciones Si/Al conducen a un comportamiento hidrofóbico del material. No obstante, es necesario tener en cuenta que la acidez de las zeolitas está asociada a la presencia de iones aluminio, por lo que altas relaciones Si/Al conducen también a un menor contenido de sitios activos.

En este sentido, Carolina X. A. Da Silva y col. compararon la actividad de la zeolita beta (Si/Al=16) con la zeolita USY (Si/Al=2,8) bajo las mismas condiciones de reacción, de forma tal que la cantidad de sitios activos en la reacción sea la misma. La zeolita beta condujo a una conversión del 90%, mientras que la USY del 60%. Este resultado se atribuyó a la alta relación Si/Al de la zeolita beta y su mayor hidrofobicidad [24].

La relación Si/Al también puede modificarse por el tratamiento con ácidos, de forma tal de eliminar parcialmente los iones Al^{+3} . Venkatesha y col. trataron una zeolita beta en su forma protonada (Si/Al=25) con diferentes ácidos orgánicos de concentración 1 M (ácido p-toluensulfónico, ácido fenoldisulfónico y ácido metanosulfónico) para eliminar parcialmente los iones aluminio [32]. Las muestras así tratadas se denominaron 1.0pTSABEA (Si/Al=48), 1.0PDSABEA (Si/Al=96) y 1.0MSABEA (Si/Al=69), respectivamente. Luego de 30 minutos de reacción, la conversión de glicerol alcanzada con la zeolita beta sin tratar fue del 76%, con la 1.0pTSABEA fue del 82%, con la 1.0PDSABEA fue del 80%, y con la 1.0MSABEA fue del 84% (condiciones de reacción en la Tabla 2). Este aumento de la conversión fue acompañado por un aumento de la selectividad a solketal, siendo la muestra 1.0PDSABEA la más selectiva (100% de selectividad), por lo que se la utilizó para estudiar el efecto de la concentración del ácido en las propiedades de los materiales y su actividad. Se observó que, a medida que aumenta la concentración del ácido, la relación Si/Al aumenta debido a la pérdida de iones aluminio de la estructura. Si bien esto condujo a una disminución de la acidez total de las muestras, el tratamiento con ácidos orgánicos generó un aumento en la contribución de sitios fuertes y un aumento en el volumen de poros. La combinación de estos dos factores, sumados al aumento de la hidrofobicidad condujo a un incremento en la conversión y selectividad del catalizador.

Amin Talebian-Kiakalaieh y col. sintetizaron una zeolita NaY que posteriormente dealuminizaron por tratamiento con ácido cítrico para aumentar su porosidad, materiales denominados Y-AC_x, donde x es la concentración de ácido cítrico utilizado. Luego de 2 horas de reacción, la zeolita NaY alcanzó el 44,59% de conversión de glicerol y 22,52% de selectividad a solketal, mientras que la zeolita dealuminizada con ácido cítrico 0,03 M (Y-AC_{0,03}) condujo a un 52% de conversión con una selectividad a solketal del 78%. La mejora

en la actividad y selectividad se atribuyó al aumento de porosidad del material debido a la eliminación parcial de los iones Al^{+3} [33].

Algunos autores han modificado la superficie de las zeolitas para mejorar la tolerancia al agua, sin necesidad de atacar al sólido con ácidos o bases para eliminar parcialmente iones Al^{+3} o Si^{+4} , respectivamente. C. Ferreira y col. sintetizaron catalizadores soportados de Nb_2O_5 utilizando zeolitas NaY, HY y HUSY como soportes, mediante el método de impregnación a humedad incipiente [34]. Los catalizadores sintetizados se denominaron Nb_5 -NaY, Nb_5 -HY, Nb_5 -HUSY, Nb_{15} -NaY, Nb_{15} -HY y Nb_{15} -HUSY, donde el subíndice indica el porcentaje de Nb presente en el catalizador. Tanto los catalizadores frescos NaY y HY como sus variantes soportadas no presentaron actividad en la síntesis de solketal. Por un lado, la baja actividad de la zeolita NaY se debe a la fuerza débil de los sitios y su carácter hidrofílico, propiedades que no logran mejorarse con la incorporación del Nb. En cuanto al catalizador HY, éste posee casi un 20% de sitios medios y fuertes. No obstante, el carácter hidrofílico del material y el pequeño tamaño de poro imposibilita que la reacción se lleve a cabo de forma completa. Su variante soportada no presenta actividad debido al pequeño tamaño de poros.

Por otro lado, con la zeolita HUSY se obtiene un 29% de conversión a 70°C y 3 horas de reacción (condiciones de reacción en la Tabla 4-2), mientras que sus variantes soportadas presentaron un aumento de la conversión hasta valores por encima del 60% en las mismas condiciones. La actividad de esta zeolita se debe a la presencia de cierto grado de mesoporosidad en comparación con el resto de los materiales, propiedad que es mejorada a través de la adición de Nb al soporte.

Mohammad Shahinur Rahaman y col. modificaron la superficie de una zeolita HY incorporando un surfactante organosilano (n-octadecil-triclorosilano, OTS) con el objetivo de aumentar la hidrofobicidad del material y mejorar la interacción de las fases reactivas, minimizando la resistencia al transporte de materia [35]. El material sintetizado se denominó OTS-HY. La conversión del catalizador HY sin modificar luego de 1 hora de reacción y 30°C fue de 28%, con una selectividad al solketal del 88%, mientras que el catalizador OTS-HY alcanzó una conversión del 89% con una selectividad al Solketal del 95% en el mismo tiempo y bajo las mismas condiciones de reacción. Este comportamiento se debe a que los grupos incorporados al material OTS-HY permiten formar una emulsión estable que favorece la miscibilidad de las fases a 30°C. Esto permite alcanzar la misma actividad que la zeolita HY sin modificar a 50°C, temperatura a la cual mejora la miscibilidad de los reactivos.

Recientemente, Y. Li y col. sintetizaron una zeolita NaY con intercambio de iones Fe^{+3} en diferentes concentraciones mediante el método de intercambio catiónico. Los autores demostraron que mayores contenidos de Fe^{+3} conducen a mayores conversiones de glicerol, lo que fue atribuido a un aumento de la fuerza de los sitios ácidos generados. Además, observaron que estos sólidos sólo se dispersan en la fase glicerol, desfavoreciendo el contacto entre ambos reactivos y el catalizador. Por este motivo, algunos catalizadores fueron modificados con clorotrimetilsilano (CTS) para mejorar la dispersión del catalizador en ambas fases y favorecer el transporte de materia entre los reactivos y el sólido, reportando un claro aumento de la actividad de los sólidos [36]. Los autores no reportan conversión y selectividad para este catalizador, sino que

comprobaron que el TOF (*Turn Over Frequency*) es 18 veces superior para el catalizador modificado con CTS comparado con el catalizador sin modificar.

En la Tabla 2-6 se resumen los catalizadores empleados junto con las condiciones de reacción en los que fueron testeados.

Tabla 2-6. Zeolitas empleadas empleados como catalizadores en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. A/G=relación molar de acetona/glicerol. N.R.=No Reportado

Catalizador	T (°C)	A/G	t(min)	m _{cat} /m _{gli}	X _g (%)	S _s (%)	R _s (%)	Ref.
Zeolita beta	70	1,2	40	0,1875	90	100	90	[24]
ZSM-5	70	1,2	40	0,25	20	100	20	[24]
USY	70	1,2	40	0,1578	60	100	60	[24]
H-Y	28	2	60	0,05	74,2	98,2	72,8	[25]
H-ZSM-5	28	2	60	0,05	19,5	85	16,6	[25]
H-Beta-1	28	2	60	0,05	86	98,5	84,7	[25]
H-Mordenita	28	2	60	0,05	8	80	6,4	[25]
Zeolita beta	30	6	60	0,03 (del total)	90	86	77,4	[26]
Zeolita beta	30	1	30	0,543	76	83	63	[32]
1.0pTSABEA	30	1	30	0,543	82	90	73,8	[32]
1.0MSABEA	30	1	30	0,543	84	93	78,1	[32]
1.0PDSABEA	30	1	30	0,543	80	100	80	[32]
MFI-1-P	70	1	N.R.	0,01	18	72	13	[27]
MFI-2-P	70	1	N.R.	0,01	38	75	28,5	[27]
MOR-P	70	1	N.R.	0,01	67	98	65,7	[27]
BEA-P	70	1	N.R.	0,01	72	98	70,5	[27]
BEA-AT								
MOR-AT	70	1	N.R.	0,01	81	98	79,4	[27]
MFI-2-AT								
H-BEA	60	4	60	0,05	72,62	98,3	71,4	[28]
H-FER	50	4	60	0,01	45,4	97,5	44,3	[29]
Nb ₅ -HUSY	40	2	180	0,02	66	98	64,7	[34]
OTS-HY	30	12	60	0,05	89	95	84,5	[35]
MOR0.5	60	10	240	0,25	99	99	99	[31]

Esterificación de glicerol con ácido acético

Las zeolitas también han sido empleadas como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, campo en el que también se ha reportado que el tamaño de los poros de las zeolitas influye sobre la selectividad de los productos. Gonçalves y col. compararon la actividad de zeolitas H-ZSM-5 y HUSY con una montmorillonita K-10. Los resultados demostraron que las primeras fueron menos activas y que, además, presentaron menor selectividad a los productos más sustituidos (DAG y TAG). Los autores atribuyeron este comportamiento al menor tamaño de poro que presentan estas zeolitas, provocando problemas difusionales para las moléculas de DAG y TAG, las cuales resultan ser muy voluminosas [37]. El mismo comportamiento fue observado por Dalla Costa y col., quienes reportaron una considerablemente mayor selectividad a DAG y TAG (60 y 30%, respectivamente) si se emplea una sílice mesoporosa funcionalizada con ácido sulfónico (tamaño de poro de 32 Å) en comparación con zeolitas H-ZSM-5 y H-Beta (tamaño de poro de 5,6-7 Å) [38].

Como se dijo previamente, dado que la porosidad de las zeolitas resulta ser una propiedad determinante en su performance como catalizadores, se pueden llevar a cabo diferentes tratamientos para modificar esta propiedad. En este sentido, M. Popova y col. modificaron una zeolita tipo mordenita (M) por tratamiento con HF y NH₄F, logrando aumentar el tamaño de poro desde 0,9 nm a 1,9 nm. Esta modificación condujo a un aumento significativo de la actividad del catalizador: la conversión de glicerol aumentó desde un 68,2% con el sólido M a un 89,3% con el sólido M1, este último con una selectividad a TAG del 63,7%. Además, estos autores impregnaron Zr sobre ambos sólidos (Zr/M y Zr/M1), lo que condujo a un aumento de la fuerza de los sitios ácidos y, como consecuencia, a un mejoramiento de la performance de los catalizadores, siendo el más activo el sólido Zr/M1: este catalizador alcanzó una conversión de glicerol del 93,5% y una selectividad a TAG del 69,2% [39].

En la Tabla 2-7 se resumen los catalizadores empleados con las condiciones de reacción en los que fueron testeados.

Tabla 2-7. Zeolitas empleadas como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. AA/G=relación molar de ácido acético/glicerol. (*) El porcentaje restante corresponde a α -hidroxiacetona.

Catalizador	T(°C)	AA/G	t(h)	m _{cat} /m _{gli}	X _g (%)	S _{MAG} (%)	S _{DAG} (%)	S _{TAG} (%)	Ref.
H-ZSM-5	120	6	4,5	0,04	90	45	45	10	[38]
H-Beta	120	6	4,5	0,04	90	20	60	20	[38]
Zr/M1	100	10	3	0,05	94	18,4	12,4	69,2	[39]
H-ZSM-5	110	3	0,5	0,8	30	83	10	0 (*)	[37]
H-Beta	110	3	0,5	0,55	14	79	14	0 (*)	[37]

2.5.4 Resinas de intercambio y polímeros sintéticos

En general, las resinas de intercambio iónico están constituidas por polímeros de elevado peso molecular, insolubles en agua, que contienen grupos funcionales (positivos o negativos) capaces de

intercambiar iones con una solución, como H^+ u OH^- . Si el ion intercambiable en la resina es el H^+ , se denominan resinas de intercambio catiónico. Si, por el contrario, el ion intercambiable es el OH^- , entonces se denominan resinas de intercambio aniónico.

De acuerdo con su estructura, las resinas pueden ser divididas en dos grandes grupos: resinas tipo gel y macroreticulares. Las primeras están constituidas por una matriz polimérica microporosa y homogénea. La microporosidad de estos materiales limitó su uso en catálisis debido a los problemas de transporte de materia, desventaja que fue solucionada con el desarrollo de resinas macroreticulares, que consisten en aglomerados de pequeñas microesferas macroporosas y han sido utilizadas ampliamente en catálisis desde entonces [40].

La presencia de protones intercambiables en la estructura de las resinas catiónicas las convierte en catalizadores activos en reacciones que requieran de acidez fuerte. Las resinas macroreticulares de intercambio catiónico con acidez fuerte han sido utilizadas comercialmente como catalizadores ácidos en diferentes reacciones, como la eterificación de olefinas con alcoholes (como la producción de MTBE y TAME), la deshidratación de alcoholes hacia olefinas o éteres, reacciones de condensación, hidrólisis de ésteres, entre otras [41], y, particularmente, han demostrado ser activas en las reacciones de acetalización y esterificación de glicerol.

Acetalización de glicerol con acetona

La mayoría de las resinas utilizadas en la síntesis de solketal, como las resinas Amberlyst® y Purolite®, están constituidas por poliestireno sulfonado (Figura 2-7) entrecruzado con Divinilbenceno, en un determinado porcentaje. La presencia de grupo sulfónico les confiere la acidez Bronsted necesaria para las síntesis de acetales.

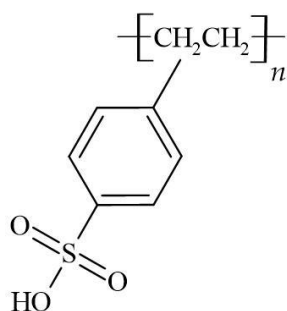


Figura 2-7. Esquema del poliestireno sulfonado.

Las resinas de intercambio han demostrado presentar muy buena actividad en la síntesis de solketal debido a su gran cantidad y densidad de sitios ácidos tipo Bronsted. Además, se ha demostrado que cuanto mayor sea el tamaño de los poros de la resina, mayor será la actividad, debido a que se favorece el transporte de materia de reactivos y productos.

Algunos autores han empleado resinas comerciales, mientras que otros han sintetizado diferentes tipos de polímeros, los cuales presentan acidez intrínseca o pueden ser funcionalizados para otorgarles acidez. Todos ellos se resumen en la Tabla 2-8.

N. F. Lopes y col. [42] funcionalizaron alcohol polivinílico (PVA) por tratamiento con ácido sulfosuccínico. Los catalizadores sintetizados se denominaron PVAx, donde x representa la matriz polimérica con un x% de sus grupos -OH esterificados, que representa el grado de entrecruzamiento.

El catalizador PVA sin modificar no presentó actividad en la reacción de síntesis de solketal, mientras que los catalizadores tratados sí fueron activos. La actividad catalítica aumenta cuando se incrementa el grado de entrecruzamiento desde un 5 a un 40%, debido a la mayor presencia de grupos sulfónicos. No obstante, entre un 40% y un 60% de grado de entrecruzamiento la actividad disminuye, lo que se debe a las limitaciones difusionales de los reactivos.

Sathyapal R. Churipard y col. [43] sintetizaron un polímero de poli-vinilbenceno y posteriormente lo funcionalizaron por tratamiento con ácido sulfúrico. Los catalizadores sintetizados se denominaron MP-SO₃H-x, donde x representa el tiempo que se mantuvo el polímero con H₂SO₄ en agitación. Bajo las mismas condiciones de reacción, el orden de actividad fue el siguiente: MP-SO₃H-24 > MP-SO₃H-12 > MP-SO₃H-8 > MP-SO₃H-4. La conversión de glicerol aumentó desde 72% hasta 85,6% y la selectividad a solketal fue del 98,5% para todos los catalizadores. Este comportamiento se debe a un aumento de la acidez de los sólidos con el incremento en el tiempo de contacto entre el polímero y el ácido sulfúrico.

Ikbal B. Laskar y col. [44] sintetizaron una resina de fenol-formaldehído con carácter ácido, la cual fue evaluada en la reacción de síntesis de solketal. Se testeó el efecto de la cantidad de catalizador, relación molar de reactivos, temperatura y tiempo de reacción. Para la mejor condición, se alcanzó un 97% de conversión con un 100% de selectividad a solketal, actividad que se atribuyó a la presencia de una gran cantidad de sitios ácidos tipo Bronsted.

Por su parte, Santos-Vieira y col. sintetizaron materiales poliméricos obtenidos mediante la reacción de ácido nitrilo trimetilenfosfórico con Ln⁺³ (UAV-63) y con Eu⁺³ (UAV-20). El primero es un polímero de coordinación 3D, mientras que el segundo es un polímero de coordinación 1D. El sólido UAV-63 resultó ser más activo en la reacción de síntesis de solketal que el sólido UAV-20 (84% de conversión a 55°C y 6h, versus 56% de conversión en las mismas condiciones). No obstante, el segundo resultó ser más estable, debido a que el primero modifica su estructura por la presencia del agua [45].

Hideaki Tokuyama y col. sintetizaron copolímeros por la vía de radicales libres, a partir de diferentes ésteres y una amida sulfonada (AMPS) como monómeros. Los resultados en la síntesis de solketal demostraron que los copolímeros presentan más actividad que la amida por sí sola, lo cual se atribuyó a la mayor hidrofobicidad aportada por los ésteres en el polímero. Luego de 6 h y a 50°C se alcanzó un rendimiento a solketal del 95% aproximadamente con el sólido denominado EDGA-co-AMPS [46].

Recientemente, R. P. V. Faria y col. llevaron a cabo un estudio de acetalización de glicerol con acetona mediante la simulación de un reactor de lecho móvil (SMBR, por sus siglas en inglés). En su estudio, los

autores propusieron la implementación de una estrategia de múltiples alimentaciones, la cual puede aumentar considerablemente la eficiencia del proceso, empleando resina Amberlyst-35 como catalizador y etanol como solvente. Los resultados demostraron que este esquema lograría producir solketal con una pureza del 97%, alcanzando una productividad de 10 kg de solketal por litro de adsorbente y por día [47]. Estos mismos autores estudiaron también el efecto de la temperatura sobre la producción de solketal en un esquema similar de SMBR, concluyendo 303 K resulta ser la temperatura óptima para llevar a cabo el proceso [48].

Tabla 2-8. Resinas de intercambio empleadas como catalizadores en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. A/G=relación molar de acetona/glicerol.

Catalizador	T (°C)	A/G	t(min)	m _{cat} /m _{gli}	X _g (%)	S _s (%)	R _s (%)	Ref.
PVA40	80	6	240	0,05	90	98	88,2	[42]
MP-SO ₃ H-24	30	5	30	0,005	94	98,5	92,6	[43]
Polímero sintético	60	5	300	0,08	97	100	97	[44]
Amberlyst-15	70	1,2	20	0,071	98	100	98	[24]
DT-851	58	20	120	0,05	-	-	95	[49]
Amberlyst-15	70	6	30	0,05	85,1	-	-	[50]
Amberlyst-15	28	2	120	0,05	75	98	73,5	[25]
Lewatit-GF1010	40	4,5	360	0,005	-	-	45	[51]
CT 275 DR	40	4,5	360	0,005	-	-	40	[51]
CT 276 DR	40	4,5	360	0,005	-	-	32	[51]
Amberlyst-35dry	40	4,5	360	0,005	-	-	37	[51]
Amberlyst-36dry	40	4,5	360	0,005	-	-	37	[51]
Amberlyst-46	60	6	30	0,001	-	-	84	[52]
Amberlyst-15	60	6	180	0,003	87,41	-	-	[53]
UAV-63	55	10	360	0,005	84	96	80,6	[45]
EDGA-co-AMPS	50	20	360	0,005	-	-	95	[46]

Esterificación de glicerol con ácido acético

Las resinas de intercambio constituyen uno de los catalizadores más empleados en la esterificación de glicerol con ácido acético, debido a su gran densidad de sitios ácidos y su gran diámetro de poro. A su vez, de las resinas comerciales, las que más se han empleado son las Amberlyst ® tipo 15, 35, 36 y 70, y algunos autores han reportado también el uso de resinas Dowex 650c, Purolite ® CT-275 y Lewatit ®. Los resultados se resumen en la Tabla 2-9.

Por otra parte, se han sintetizado polímeros funcionalizados. Por ejemplo, Jiang y col. sintetizaron una resina fenólica por policondensación a partir de ácido fenolsulfónico, fenol y paraformaldehído, modificando la relación molar de ácido fenolsulfónico/fenol al inicio. Los mejores resultados se obtuvieron para una

relación molar de 3 (sólido PSPF-3), alcanzando una conversión de glicerol del 81,6% luego de 7 h de reacción a 70°C, con una selectividad a MAG + TAG del 98,9% [54]. En este mismo sentido, Mou y col. sintetizaron polímeros basados en polidivinilbenceno (PDVB) y p-estireno sulfonato de sodio (SPSS) mediante síntesis hidrotérmica, con posterior intercambio catiónico con una solución de H₂SO₄. Estos catalizadores alcanzaron una conversión de glicerol máxima del 97,8%, con una selectividad a DAG + TAG del 88,6%, luego de 3 h de reacción a 110°C y una relación molar acético/glicerol de 6 [55].

Por su parte, A. Hasabnis y S. Mahajani reportaron la simulación de la destilación reactiva de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, el cual consiste en el proceso simultáneo de reacción química y separación de uno o varios productos, lo que favorece el desplazamiento del equilibrio de la reacción [56]. Además, para favorecer la separación de las sustancias, se suelen utilizar *arrastradores* (en inglés se llaman “entrainers”), cuyo objetivo es formar un azeótropo con uno de los compuestos y favorecer su separación. En su estudio, los autores emplearon una resina Amberlyst-15 como catalizador para determinar la cinética de la reacción y dicloruro de etileno como arrastrador. Los autores concluyeron que, con 45 platos teóricos, una relación molar AA/G de 3, se logra alcanzar casi un 100% de selectividad a TAG [56]. Como continuidad de este trabajo, S. Hung y col. mejoraron los parámetros cinéticos empleados por A. Hasabnis y S. Mahajani, y propusieron acetato de isobutilo (IBA) como un mejor arrastrador que el dicloruro de etileno. Para ello, los autores simularon el mismo proceso de destilación reactiva, manteniendo las mismas variables operativas, pero modificando el arrastrador. De esta manera, concluyeron que los costos anuales disminuyen significativamente si se emplea IBA como arrastrador [57].

H. Rastegari y col. estudiaron experimentalmente la destilación reactiva de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, empleando una resina Amberlyst 36 como catalizador y tolueno como arrastrador. De esta manera, los autores lograron obtener una conversión de glicerol del 100%, con una selectividad a TAG del 80% [58]. En este mismo sentido, H. Li y col. estudiaron también experimentalmente la destilación reactiva, empleando una resina de intercambio NKC-9 y sin utilizar arrastrador. Los mejores rendimientos a TAG (casi un 100%) fueron obtenidos para una relación de reflujo de 4-6, con 50 platos teóricos, una presión en tope de 35 kPa y una relación molar AA/G de 3-4,5 [59].

Un resumen de los sólidos empleados, las condiciones de reacción y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2-9.

Tabla 2-9. Resinas de intercambio empleadas como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. AA/G=relación molar de ácido acético/glicerol. N. R.=No Reportado.

Catalizador	T(°C)	AA/G	t(h)	m _{cat} /m _{gli}	X _g (%)	S _{MAG} (%)	S _{DAG} (%)	S _{TAG} (%)	Ref.
Amberlyst 15	150	3	0,5	0,25	98	30	55	5	[37]
Amberlyst 36	105	9	4	0,05	99	45	15	40	[60]
Amberlyst 15	105	8	6	0,02	95,3	94	6	0	[61]
Amberlyst 36	105	8	6	0,02	95,6	94	6	0	[61]
Amberlyst 15	110	9	2	N. R.	97	10	45	45	[62]
Amberlyst 36	140	6	4	0,05	93	42,6	49,6	7,8	[63]
Dowex 650C	120	9	4	0,04	99,6	16	50	34	[64]
Amberlyst 35	100	6	6,5	0,052	99	20	60	20	[65]
Amberlyst 35	88	9	50	N. R.	99	10	45	45	[66]
CT-275	110	6	6	0,065	99	22	60	18	[65]
PDS-THF	110	6	3	0,05	97,8	11,4	54,0	34,6	[55]
PSPF-3	70	3	8	0,01	81,7	67,1	31,7	1,2	[54]

2.5.5 Sólidos a base de carbón

En catálisis heterogénea, los carbones son utilizados, en general, como soportes, debido a que presentan alta superficie específica y porosidad. No obstante, la incorporación de grupos superficiales introducidos por tratamiento térmico o químico representan potenciales sitios activos, convirtiendo a los carbones en catalizadores en sí mismos, ampliando su aplicación en catálisis [67].

Se sabe que los grupos superficiales ácidos formados por la acción del oxígeno en los carbones a 400°C pueden ser clasificados en 4 grupos: carboxílicos, fenólicos, carbonilos y lactonas (formados por combinación de un grupo carboxílico con un carbonilo) [68]. Los grupos carboxílicos son los más ácidos, y pueden ser generados por oxidación de todos los grupos superficiales por tratamiento con HNO₃ y temperatura. Otra forma de generar grupos superficiales ácidos en los carbones es la incorporación de grupos sulfónicos -SO₃H por tratamiento con H₂SO₄. Ambos tratamientos han sido reportados como métodos para generar acidez en carbones con el objetivo de sintetizar catalizadores activos en diferentes reacciones.

Por otra parte, además de su uso en catálisis, los carbones también se emplean como adsorbentes de diversos componentes, tanto en agua para consumo humano como en el tratamiento de aguas residuales. Por este motivo, la demanda mundial de carbón es alta y aumentará aún más en los próximos años [69].

La fuente principal de carbón actualmente es la madera, el carbón duro (antracita) y las cáscaras de coco. No obstante, ciertos países que requieren altas cantidades de carbón no cuentan con estos recursos para producirlos. Esta situación, sumada a la gran cantidad de residuos de biomasa disponibles, ha generado que la síntesis de carbón a partir de la biomasa tome relevancia en los últimos años [70]. El empleo de carbones obtenidos a partir de fuentes biomásicas ha sido mayor en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético que en la acetalización. En la Tabla 2-10 se resumen las fuentes y los procesos reportados.

Tabla 2-10. Fuentes biomásicas empleadas para la síntesis de carbón como catalizador en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

Fuente	Método de preparación	Ref.
Sacarosa	Carbonización + funcionalización con H ₂ SO ₄	[71]
Cáscara de arroz	Carbonización + funcionalización con H ₂ SO ₄	[72]
Glicerol	Carbonización con H ₂ SO ₄	[73]
Granos de Karanja	Pirólisis	[74]
Amentos de sauce	Pirólisis	[75]
Aguas residuales	Hidrólisis	[76]
Sacarosa	Carbonización + funcionalización con H ₂ SO ₄	[77]
Cáscaras de palmiste	Carbonización + funcionalización con H ₂ SO ₄	[78]
Carbohidratos (sacarosa, glucosa y almidón)	Tratamiento con H ₂ SO ₄	[79]

Esta gran variedad de fuentes de carbón, sumadas a las diferentes estrategias para conferirles sitios ácidos, genera una amplia variedad de catalizadores sintetizados, los cuales se detallan a continuación.

Acetalización de glicerol con acetona

D. Nandan y col. [50] sintetizaron materiales combinados (“composites”) de sílice – carbón funcionalizados con grupos sulfónicos. Estos materiales fueron sintetizados mediante tratamiento térmico, denominados SCS, y tratamiento hidrotérmico, denominados HSCS. Además, se estudió el efecto de la cantidad de glucosa durante la preparación. Los materiales sintetizados se denominaron SCS/x y HSCS/x, donde x = 0,3, 1 y 2 y representa la relación tetraetil ortosilicato (TEOS)/glucosa. Los sólidos sintetizados fueron evaluados como catalizadores en la síntesis de solketal. Los resultados mostraron que los sólidos HSCS presentaron mayor actividad que los sólidos SCS, debido a que la acidez generada en estos catalizadores es mayor, y además el tratamiento hidrotérmico favorece la generación de mesoporos. El mejor catalizador fue el HSCS/2, que permite alcanzar un 82% de conversión del glicerol y un 99 % de selectividad a solketal.

M. S. Khayoon y col. [80] sintetizaron nanotubos de carbono de paredes múltiples sobre los cuales se impregnó Ni. Los catalizadores sintetizados se denominaron Ni(x)/MWCNTs, donde x representa el porcentaje de Ni soportado. Luego de 3 horas de reacción, se obtuvo el siguiente orden de actividad: Ni(1,8)/MWCNTs > Ni(1,4)/MWCNTs > Ni(2,2)/MWCNTs > Ni(1)/MWCNTs > Ni(0,6)/MWCNTs > MWCNTs, con conversiones de glicerol que van desde 41% en el menos activo al 96% en el más activo, este último alcanzando una selectividad al solketal del 72%, menor al resto de los catalizadores.

Por un lado, la actividad de los nanotubos de carbono sin soportar se atribuyó a la presencia de grupos carboxílicos, que le confieren acidez a la estructura. La impregnación de Ni sobre los nanotubos mejoró la actividad debido a la buena dispersión de los sitios activos en el catalizador y la mayor acidez. No obstante, cuando se impregna el sólido con un 2,2% de Ni, se observa una caída en la conversión. Esto puede deberse a la agregación del Ni, que limita la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos.

R. Rodrigues y col. [81] acidificaron carbón activado con HNO₃ 6 M y 15M y H₂SO₄ 6M y 18M por agitación durante 3h. Los catalizadores sintetizados se denominaron AC-N-6M, AC-N-15M, AC-S-6M y AC-

S-18M. Bajo las mismas condiciones de reacción, se obtuvo el siguiente orden de actividad: AC-S-18M > AC-N-15M > AC-N-6M > AC-S-6M, con conversiones del 97% para el catalizador AC-S-18M y una selectividad a solketal del 96%. Este comportamiento puede ser parcialmente explicado por la generación de mayor cantidad de sitios activos. Sin embargo, el catalizador AC-S-18M presenta menor cantidad de sitios ácidos que el catalizador AC-N-15M, pero la diferencia radica en que la contribución de sitios fuertes es mayor en el sólido AC-S-18M, debido a la presencia de grupos sulfónicos de mayor acidez que los grupos carboxílicos generados con el tratamiento con ácido nítrico.

Maraísa Gonçalves y col. [82] sintetizaron carbones ácidos por carbonización hidrotérmica de glicerol con H_2SO_4 a 150°C durante 24 h. Los catalizadores fueron denominados CG-X, donde X es la relación molar glicerol: H_2SO_4 utilizada (3:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:3). Todos los catalizadores fueron evaluados en la síntesis de solketal a partir de glicerol y acetona. El catalizador CG-3:1 no presentó actividad (<5% de conversión) debido a la poca presencia de grupos carboxílicos y a la ausencia de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$. El resto de los catalizadores, presentaron el siguiente orden de actividad: CG-1:3 > CG-1:2 > CG-1:1 > CG-2:1. Este comportamiento se atribuyó al aumento en la cantidad de sitios totales con el tratamiento ácido, consecuencia del aumento de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ principalmente, ya que la cantidad de grupos carboxílicos no aumentó de manera significativa. Todos los carbones presentaron una superficie BET de aproximadamente $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, indicando la baja influencia de las propiedades texturales sobre la actividad en estos catalizadores.

Lakhya Jyoti Konwar y col. [83] sintetizaron un sólido macro/mesoporoso por pirólisis de monolitos de lignosulfonato de sodio (LS), un subproducto de la industria papelera, con un determinado porcentaje de sulfonato sódico de poliestireno (PS). El sólido producto de la pirólisis fue tratado con H_2SO_4 . Los catalizadores fueron denominados $x\text{LSyPs}z\text{H}^+$, donde x representa el porcentaje de LS (80-100), y el porcentaje de PS (0-20) y z la temperatura de la pirólisis (350-450). Estos catalizadores contienen una gran cantidad de grupos $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ y $-\text{SO}_3\text{H}$, una estructura similar a los carbones sulfonados, y fueron evaluados en la reacción de síntesis de solketal. El catalizador $80\text{LS}20\text{PS}450\text{H}^+$ resultó ser el más activo, resultado atribuido a su mayor porosidad y densidad de sitios $-\text{SO}_3\text{H}$ que el resto de los sólidos.

Pablo Fernández y col. [84] sintetizaron carbones por tratamiento hidrotérmico a partir de glucosa y celulosa, los cuales fueron tratados posteriormente con H_2SO_4 concentrado y evaluados en la síntesis de solketal. Fueron evaluadas distintas variables de preparación, como el origen de los materiales (glucosa o celulosa), temperatura (195°C o 215°C), concentración de HCl (2M o 5M) y el tiempo de tratamiento hidrotérmico (20h o 40h). El catalizador que presentó mayor actividad fue el denominado Cel-215-2 M-20 h-S, no obstante, no se pudo establecer una relación directa entre la cantidad de grupos sulfónicos y la actividad.

Por otro lado, M. S. Khayoon y col. [85] soportaron Ni-Zr sobre carbón activado mediante el método de impregnación a humedad incipiente, con distintas proporciones de Ni y Zr. Los catalizadores que fueron soportados sólo con Ni presentaron un incremento de la conversión de glicerol debido al agregado de metal, desde un 65% de conversión (con 1% de Ni) hasta un 95% (con 5% de Ni). Este comportamiento se atribuyó

a la mayor cantidad de sitios activos presentes en el catalizador. La selectividad hacia el solketal fue del 86%, con un 10% de selectividad al anillo de 6 miembros y un 4% a productos indeseados.

Por otro lado, los catalizadores soportados sólo con Zr presentaron un aumento de la conversión de glicerol con el aumento del contenido metálico desde un 54% hasta un 67%, con una selectividad al solketal de aproximadamente 70% y ausencia de productos indeseados.

Estos resultados demostraron que el Ni es más activo pero el Zr es más selectivo, lo que llevó al estudio de la combinación de los dos metales para evaluar la performance del catalizador. Como resultado, se obtuvo que la incorporación de un 5% de Ni y un 1% de Zr condujo al mejor comportamiento del catalizador: 100% de conversión de glicerol con un 74% de selectividad a solketal, sin presencia de productos indeseados.

Recientemente, F. C. Ballotin y col. sintetizaron un catalizador a base de carbón mediante el tratamiento de bio-oil con H₂SO₄ durante 2 h a 120°C, con una relación másica H₂SO₄/bio-oil de 9,2. De esta forma, mediante los procesos de deshidratación y condensación se forman nanoestructuras, que forman una matriz amorfa sulfonada. Luego de 2 h de reacción a 25°C, se alcanzó una conversión del 93% de glicerol, siendo el sólido estable luego de 4 usos [86].

En este mismo sentido, recientemente K. Saikia y col. sintetizaron catalizadores ácidos a partir de celulosa, mediante tratamiento hidrotérmico con H₂SO₄ durante 18 h a 80°C, los cuales fueron denominados C-SO₃H. Este sólido alcanzó una conversión de glicerol del 97%, con una selectividad a solketal del 100%, y este resultado fue atribuido a la naturaleza mesoporosa, su alta superficie específica y la alta densidad de sitios ácidos que presenta [87].

En la Tabla 2-11 se resumen los sólidos empleados basados en carbones.

Tabla 2-11. Carbones empleados como catalizadores en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. A/G=relación molar de acetona/glicerol.

Catalizador	T (°C)	A/G	t(min)	m _{cat} /m _{gli}	X _g (%)	S _s (%)	R _s (%)	Ref.
HSCS/2	70	6	30	0,05	82	99	81,2	[50]
Ni(1,8)/MWCNTs	40	6	180	0,06	96	72	69	[80]
AC-S-18M	R. T.	4	360	0,027	97	98	95	[81]
CG-1:3	R. T.	4	30	0,03	84	90	75,6	[82]
80LS20PS450H ⁺	40	6	120	0,05	94	99,5	93,5	[83]
5%Ni-1%Zr/AC	55	8	180	0,04	100	100	100	[85]
BS _{9,2}	25	10	120	0,006	90	98	88,2	[86]
C-SO ₃ H	70	5	10	0,07	97	100	0	[87]

Esterificación de glicerol con ácido acético

En la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético donde se han explorado principalmente diferentes carbones como catalizadores. Una posible fuente de carbón son los carbohidratos ya conocidos,

como sacarosa, glucosa y almidón. Por ejemplo, Sánchez y col. sintetizaron carbones a partir de sacarosa por dos métodos diferentes. El primero de ellos fue sintetizado por carbonización de sacarosa durante 15 h en atmósfera de N_2 a $400^\circ C$ (DC). El segundo, fue sintetizado empleando un template de sílice (TAC) y estacionado para polimerización, para luego ser carbonizado durante 3 h en atmósfera de N_2 a 400, 600 y $900^\circ C$. Estos sólidos fueron funcionalizados por dos métodos distintos: con ácido sulfúrico fumante y con ácido sulfúrico líquido al 98%. Los mejores resultados se obtuvieron para una temperatura baja de carbonización ($400^\circ C$), empleando sílice como plantilla o *template* y acidificando posteriormente con ácido sulfúrico fumante. Este sólido condujo a una conversión de glicerol del 99%, con una selectividad a TAG del 50%, aun superando la performance de la resina comercial Amberlyst-15. Los autores atribuyeron este comportamiento a la mayor densidad de sitios ácidos presentes en el sólido [71].

Por su parte, J. Goscianska y col. sintetizaron también carbón a partir de sacarosa, mediante el método de *template hard*, empleando un template de sílice SBA-15, el cual se sumergió en una solución de sacarosa, ácido sulfúrico concentrado y agua destilada. Esta mezcla se trató a $160^\circ C$ durante 6 h, y luego se repitió el procedimiento. Posteriormente, la carbonización fue llevada a cabo a $900^\circ C$ durante 6 h en atmósfera de argón y, finalmente, el template fue removido con ácido fluorhídrico. Para conferir sitios ácidos fuertes, este sólido se trató de dos formas diferentes: por un lado, se trató con ácido 4-aminobenzenosulfónico, nitrato de sodio y ácido clorhídrico durante 20 h bajo agitación ($C_{SBA-15-BDS}$). Por otro lado, el sólido se trató con ácido sulfúrico concentrado a $140^\circ C$ durante 20 h bajo agitación ($C_{SBA-15-H_2SO_4}$). Los mejores resultados se obtuvieron para el sólido $C_{SBA-15-BDS}$, atribuyendo los autores su buena performance al aumento significativo de la densidad de sitios [77]. En este mismo sentido, Malaika y col. sintetizaron carbón a partir de carbohidratos conocidos, como glucosa ($C_glucose$), sacarosa ($C_sucrose$) y almidón (C_starch), además de glicerol ($C_glycerol$). Para ello, soluciones saturadas de cada precursor se calentaron a $180^\circ C$ bajo agitación, y se agregó H_2SO_4 hasta que la solución se tornó marrón. Luego, se siguió agitando por otros 30 min hasta que no se observó más liberación de gas. Los sólidos obtenidos se lavaron con agua destilada y secadas a $110^\circ C$ durante toda la noche. De este grupo, los mejores resultados se obtuvieron empleando el sólido $C_glycerol$, atribuyendo los autores este comportamiento a la mayor densidad de grupos $-SO_3H$ [79].

Otras fuentes de carbón empleadas son los residuos sólidos de la biomasa, como cáscaras de arroz y granos. Galhardo y col. sintetizaron carbón por carbonización de cáscara de arroz a $400^\circ C$ durante 4 h, y luego fue funcionalizado mediante diferentes métodos: con ácido sulfúrico 6 M bajo reflujo (TC-6M), con ácido sulfúrico concentrado al 96% (TC-L) y con vapores de ácido sulfúrico concentrado al 96% (TC-V), todos en una relación carbón: ácido de 1:10, durante 10 h a $80^\circ C$. Los mejores resultados se obtuvieron con el sólido TC-L, y los autores atribuyeron este comportamiento a la mayor cantidad de sitios ácidos generados en comparación al resto de los sólidos. Además, estos sitios resultan ser en su mayoría grupos carboxílicos, por lo que, en promedio, la fuerza de los sitios resulta ser mayor [72].

Por otro lado, J. M. Rafi y col. sintetizaron carbón por pirólisis de granos de Karanja, a 300-500°C por 4 h en atmósfera de nitrógeno. Los mejores resultados se obtuvieron con el sólido preparado a 400°C, debido al mayor contenido de sitios de fuerza media/alta que éste presenta en relación con el resto [74].

Tao y col. sintetizaron carbón por pirólisis de amentos de sauce a 500°C por 5 h bajo flujo de nitrógeno. Posteriormente, este sólido fue calentado en ácido sulfúrico concentrado durante 3 h a 70-100°C y, luego, tratado con ácido sulfúrico fumante para conferir sitios ácidos $-\text{SO}_3\text{H}$. Los mejores resultados se obtuvieron para una temperatura de acidificación de 90°C, dado que en estas condiciones se genera una mayor cantidad de sitios ácidos, debido a la mayor generación de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ [75].

Finalmente, Nda-Umar y col. prepararon carbón a partir de cáscaras de palmiste que fueron previamente lavadas y molidas. El carbón fue generado de tres formas distintas. Por un lado, se carbonizó en un horno a 400 y 800°C bajo atmósfera de CO_2 sin ningún otro tratamiento. Luego, el sólido fue funcionalizado con H_2SO_4 a 120°C por 5 h (sólidos P400S y P800S). Por otro lado, se preparó por tratamiento químico impregnando el sólido con H_3PO_4 al 50%. Posteriormente, este sólido se carbonizó a 400 y 800°C bajo atmósfera de CO_2 . El sólido fue funcionalizado con H_2SO_4 a 120°C por 5 h (sólidos PC400S y PC800S). En el tercer método, el sólido fue mezclado con HCl diluido y luego con Na_2SiO_3 bajo agitación vigorosa, dejando luego que polimerice en un horno. Posteriormente, se carbonizó a 400 y 800°C bajo flujo de CO_2 . Luego, el sólido fue funcionalizado con H_2SO_4 a 120°C por 5 h (sólidos PT400S y PT800S). Los mejores resultados se obtuvieron con el sólido PT800S, y los autores atribuyeron este comportamiento a la mayor densidad de sitios ácidos presentes en el catalizador [78].

Una fuente de carbón ampliamente utilizada es el glicerol, el cual constituye una fuente interesante, dado que el objetivo es revalorizar este subproducto de la síntesis de biodiesel. En este sentido, no se aprovecharía solamente como reactivo, sino también como fuente de carbón para sintetizar el catalizador. De esta manera, Chandrakala y col. sintetizaron un sólido por carbonización de glicerol con ácido sulfúrico concentrado (relación 1:3) a 220°C durante 20 minutos bajo agitación vigorosa, con posterior filtrado, lavado hasta neutralidad y secado. Este sólido alcanzó una conversión de glicerol del 100%, con una selectividad a MAG del 20%, a DAG del 70% y a TAG del 10%, luego de 1 h de reacción a 115°C, una relación molar AA/G=4 y 5% en peso de catalizador respecto al glicerol [73].

Por su parte, Kumar y col. sintetizaron carbón a partir de glicerol por tratamiento con ácido sulfúrico 18 M a 100°C durante 24 h bajo constante agitación. Luego, se aumentó la temperatura hasta los 180°C y, posteriormente, a 300°C con introducción de N_2 para constituir porosidad en el sólido. Luego éste fue lavado con agua caliente y calcinado a 500°C durante 6 h (sólido $-\text{SO}_3\text{H}/\text{C}$). Este mismo procedimiento se repitió introduciendo sílice, zirconia y su combinación, para formar los sólidos sólido $-\text{SO}_3\text{H}/\text{C}-\text{Si}$, sólido $-\text{SO}_3\text{H}/\text{C}-\text{Zr}$ y sólido $-\text{SO}_3\text{H}/\text{C}-\text{Si}-\text{Zr}$, respectivamente. Los mejores resultados se obtuvieron con el sólido $-\text{SO}_3\text{H}/\text{C}-\text{Si}-\text{Zr}$, el cual alcanzó un 93,9% de selectividad a TAG. Este resultado se atribuyó a la combinación de alta densidad de sitios ácidos ($7,1 \text{ mmol g}^{-1}$), probablemente por la presencia de Zr en la estructura, con el gran tamaño medio de poros (11,74 nm) [88].

Por su parte, y a partir de una fuente diferente al resto, Bartoli y col. sintetizaron carbón a partir de la hidrólisis de biosólidos provenientes del tratamiento de aguas residuales municipales. Estos sólidos condujeron a una conversión de glicerol del 90,8%, con una selectividad a MAG del 46,9%, a DAG del 48,4% y TAG del 6,3%, luego de 4 h, a 120°C, con una relación AA/G de 6 y un 16% en peso de catalizador respecto al glicerol [76].

Más allá de que la fuente de carbón difiere entre los diferentes autores, todos ellos concuerdan en que los mejores resultados se obtienen si se emplean sólidos que presenten alta densidad de sitios ácidos y un tamaño de poro elevado, favoreciendo la difusión de reactivos y productos en el interior de ellos.

En la Tabla 2-12 se resumen los catalizadores basados en carbones empleados por los diferentes autores en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

Tabla 2-12. Carbones empleados como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

AA/G=relación molar de ácido acético/glicerol. N. R.=No Reportado. (*) Selectividad de DAG+TAG.

Catalizador	T(°C)	AA/G	t(h)	m _{cat} /m _{gli}	X _g (%)	S _{MAG} (%)	S _{DAG} (%)	S _{TAG} (%)	Ref.
TAC-673	170	9	4	0,05	99	-	-	50	[71]
TC-L	150	5	5	0,05	90	10	-	90 (*)	[72]
Carbón de glicerol	115	4	1	0,05	100	20	70	10	[73]
KJ-400	120	5	4	0,08	90	56	40	4	[74]
Carbón de amentos de sauce	120	5	5	0,07	98	5	50	45	[75]
Aguas residuales	120	6	6	0,16	90,8	46,9	48,4	6,3	[76]
CSBA-15-BDS	120	6	24	0,09	98	16	54	30	[77]
PT800S	120	6	3	0,12	97,5	5,75	32,23	58,93	[78]
C glycerol	110	6	2	0,10	96	26	56	18	[79]
-SO ₃ H/C-Si-Zr	150	9	5	N. R.	97	3	3	94	[88]

2.5.6 Zirconia

La zirconia y sus variantes modificadas han jugado un rol importante como catalizadores en la industria de química fina, farmacéutica y petroquímica. Las propiedades catalíticas y superficiales de la zirconia pura pueden ser modificadas por incorporación de aniones (SO₄²⁻) o cationes (Al⁺³, Mo⁺⁶). Se ha reportado que la zirconia modificada por estos iones aumenta significativamente las propiedades ácidas, incrementando su capacidad catalítica. Esta versatilidad de la zirconia ha sido aprovechada por diversos autores para sintetizar sólidos con propiedades ácidas, resultando activos en las reacciones de acetalización y esterificación de glicerol.

Acetalización de glicerol con acetona

En primer lugar, Padigapati S. Reddy y col. sintetizaron ZrO₂ por el método de coprecipitación y, posteriormente, se incorporó W o Mo por impregnación húmeda. Además, se sintetizó ZrO₂ sulfatada por tratamiento con H₂SO₄. Los sólidos preparados se denominaron Z, WZ, MZ y SZ, respectivamente. Bajo las

mismas condiciones de reacción, el catalizador SZ resultó ser el más activo, comportamiento que se atribuyó a la mayor cantidad de sitios ácidos y mayor superficie específica de los catalizadores [89].

Vanagoor T. Vasantha y col. prepararon monolitos de cordierita (HC) sobre los cuales se realizó un coating de ZrO_2 y sus variantes modificadas, como $ZrO_2-Al_2O_3$ y SO_4^{2-}/ZrO_2 . El catalizador preparado por coating de ZrO_2 fue denominado HC-Z. Los catalizadores preparados por coating de $ZrO_2-Al_2O_3$ fueron denominados HC-ZA1 (40% ZrO_2 -60% Al_2O_3) y HC-ZA2 (60% ZrO_2 - 40% Al_2O_3). El catalizador preparado por coating de SO_4^{2-}/ZrO_2 se denominó HC-SZ, y fue preparado disolviendo el precursor de Zr en H_2SO_4 0,5 M. Bajo las mismas condiciones de reacción, se obtuvo el siguiente orden de actividad: HC-SZ > HC-ZA2 > HC-ZA1 > HC-Z. Este resultado se atribuyó a la mayor cantidad de sitios ácidos fuertes que proporciona la adición de grupos sulfónicos a la zirconia [90].

S. S. Reena y col. prepararon ZrO_2 y la modificaron con ciertos iones para conferir propiedades ácidas, como 5%Mo(VI)/ ZrO_2 , 5%W(VI)/ ZrO_2 y 5%V(V)/ ZrO_2 . La zirconia sin tratar se denominó Z-P, mientras que los sólidos modificados se denominaron MZ-P, WZ-P y VZ-P. Además, estos sólidos fueron impregnados en un monolito por la técnica de *coating*, generando los siguientes materiales: HM-Z, HM-MZ, HM-WZ y HM-VZ. En cuanto a los sólidos sin soportar, se obtuvo el siguiente orden de actividad: WZ-P > VZ-P > MZ-P > Z-P, lo que se atribuyó a la mayor presencia de sitios ácidos muy fuertes en aquellos catalizadores que presentaron mayor actividad. La formación de solketal se vio favorecida en aquellos materiales con acidez media-fuerte, mientras que la formación de su isómero se observó en aquellos catalizadores con sitios muy fuertes. Por otra parte, los catalizadores de zirconia soportada sobre monolito presentaron mayor actividad que los polvos. Los autores no justificaron este comportamiento. El catalizador HM-MZ presentó la mejor actividad [91].

Por su parte, J. A. Vannucci y col. sintetizaron un sólido a base de zirconia comercial, que luego fue modificada mediante la incorporación de grupos SO_4^{2-} y posteriormente calcinada a 400°C (Zr-S-400) o a 600°C (Zr-S-600). Los sólidos fueron empleados como catalizadores en la síntesis de solketal, obteniendo los mejores resultados para el sólido Zr-S-400, debido a la presencia de una mayor cantidad y densidad de sitios ácidos. La conversión de glicerol alcanzada fue del 80% luego de 1 h de reacción a 40°C [7].

En la Tabla 2-13 se resumen los resultados reportados empleando catalizadores basados en zirconia.

Tabla 2-13. Sólidos a base de zirconia empleados como catalizadores en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. A/G=relación molar de acetona/glicerol.

Catalizador	T (°C)	A/G	t(min)	m_{cat}/m_{gli}	X_g (%)	S_s (%)	R_s (%)	Ref.
SZ	R. T.	6	90	0,05	98	97	95	[89]
HC-ZS	60	4	100	0,11	96	90	86,4	[90]
HM-MZ	60	6	8	0,01	98	98	96	[91]
Zr-S-400	40	6	1	0,006	80	86	69	[7]

Esterificación de glicerol con ácido acético

En el caso de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, K. Abida y col. sintetizaron una matriz de sílice-zirconia mediante el método de sol-gel, a la que luego incorporaron iones sulfato mediante tratamiento con H_2SO_4 en solución acuosa. Este sólido, denominado SSZ-550, fue empleado en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, alcanzando una conversión de glicerol del 100%, con una selectividad al TAG del 93% luego de 40 min de reacción, resultados que fueron atribuidos a la presencia de sitios fuertes tipo Bronsted, provenientes de los grupos sulfato [92].

Con el objetivo de sintetizar un sólido con alta superficie específica, M. Popova y col. prepararon un template a base de sílice, sobre el que luego impregnaron Zr por el método de impregnación a humedad incipiente del precursor $ZrCl_2$, con posterior calcinación en flujo de aire, variando la cantidad entre un 4 y un 12% en peso. Posteriormente, este sólido fue tratado con H_2SO_4 para conferir acidez mediante la incorporación de grupos sulfato. Los mejores resultados se obtuvieron para el sólido con el mayor contenido de Zr, debido a la presencia de una mayor cantidad de sitios ácidos. Además, estos resultados fueron mejores que los obtenidos empleando una zirconia sulfatada comercial, atribuyendo los autores este resultado a la alta dispersión del Zr en la superficie del template de sílice [39].

Por su parte, Q. Lei y col. sintetizaron un óxido mixto WO_3-ZrO_2 mediante el método de autoevaporación de solvente con diferentes relaciones W/Zr (0,33-3), y luego se calcinaron a diferentes temperaturas (500-800°C). Posteriormente, se incorporaron grupos sulfato mediante el método de impregnación a humedad incipiente con H_2SO_4 . Estos sólidos fueron evaluados como catalizadores en la esterificación de glicerol con ácido acético, obteniendo los mejores resultados con el sólido que presenta relación W/Zr=1 y calcinado a 500°C, debido a la presencia de gran cantidad de sitios ácidos y una buena tolerancia a la presencia de agua [93].

En la Tabla 2-14 se resumen los resultados reportados empleando catalizadores basados en zirconia.

Tabla 2-14. Sólidos a base de zirconia empleados como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. AA/G=relación molar de ácido acético/glicerol.

Catalizador	T(°C)	AA/G	t(h)	m_{cat}/m_{gli}	X_g (%)	S_{MAG} (%)	S_{DAG} (%)	S_{TAG} (%)	Ref.
SSZ-550	80	9	0,7	0,03	100	0	7	93	[92]
12ZrKIL-2	100	10	1	0,05	100	2,7	77,2	20,1	[39]
SO_4^{2-}/WZr (1:1)-500	120	10	4	0,01	100	37	60	3	[93]

2.5.7 Heteropoliácidos

En las últimas décadas, los heteropoliácidos (HPAs) han atraído mucha atención como catalizadores, ya que poseen una acidez tipo Brønsted muy elevada y son además oxidantes eficientes [94]. Estos compuestos se forman por condensación de oxoaniones de Mo, W, V, Nb o Ta en solución acuosa, que polimerizan a pH apropiado, formando un polianión (heteropoliácido) y agua [95].

Los HPAs han sido utilizados ampliamente como catalizadores homogéneos ácidos y oxidantes, pero la dificultad de separarlos del medio de reacción ha conducido al estudio de su utilización en catalizadores heterogéneos. En este sentido, se han desarrollado variantes de estos materiales que permiten su utilización como sólidos ácidos. Una primera variante es la síntesis de HPAs insolubles en agua por sustitución parcial de protones por Cs^+ , K^+ , NH_4^+ , etc. Otra alternativa es la síntesis de catalizadores de HPAs soportados sobre SiO_2 , ZrO_2 , carbón activado o resinas de intercambio. Una tercera variante es la incorporación de los HPAs en sílice mesoporosa o, recientemente, en zeolitas [94]. Todas estas alternativas han permitido la utilización de los heteropoliácidos en catálisis heterogénea, facilitando la separación del medio de reacción.

En particular, se ha demostrado que la alta acidez que presentan los HPAs los convierte en catalizadores eficientes en las reacciones de acetalización y esterificación. En este sentido, se ha reportado su uso en diferentes variantes, como materiales insolubles, soportados o incorporados a matrices porosas.

Acetalización de glicerol con acetona

P. Ferreira y col. fueron de los primeros investigadores en reportar el uso de heteropoliácidos para la síntesis de solketal, al ser incorporados en sílice. Los catalizadores sintetizados se denominaron PW_S, SiW_S, PMo_S y SiMo_S, dependiendo de si se utilizó ácido tungstofosfórico (PW), ácido tungstosilícico (SiW), ácido molibdofosfórico (PMo) o ácido molibdosilícico (SiMo) como HPAs. En primer lugar, se comparó el valor del TOF de todos estos materiales en la reacción de síntesis de solketal a 70°C , relación A/G=6 y 200 mg de catalizador (5% en peso en relación con el glicerol). Los resultados mostraron que el orden de actividad fue $\text{PW}_S > \text{SiW}_S > \text{PMo}_S > \text{SiMo}_S$, comportamiento que se atribuyó a la fuerza ácida de los sitios, obtenida por titulación potenciométrica, que sigue ese mismo orden decreciente [96].

En este mismo sentido, Lin Chen y col. utilizaron $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs2.5) soportado en sílice mesoporosa como catalizador en la síntesis de solketal. Este HPA es resistente al agua y presenta alta acidez y superficie específica si se compara con otros compuestos similares ($125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). No obstante, para mejorar la actividad catalítica se las soportó en sílice, aumentando significativamente la superficie específica. La sal fue preparada por coprecipitación y, posteriormente, fue soportada en KIT-6 (sílice mesoporosa) por el método de impregnación incipiente [97].

En primer lugar, se evaluó la actividad de la sal sin soportar como catalizador. Luego de 1 hora de reacción se alcanzó el 94% de conversión. Posteriormente, se evaluó la actividad del catalizador soportado, alcanzando la misma conversión, pero en 15 minutos de reacción. Este comportamiento se atribuyó a la gran superficie específica que presenta este catalizador ($574 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) en relación con la sal sin soportar, lo que permite que los reactivos alcancen los sitios ácidos con mayor rapidez. Además, se realizaron pruebas separando el catalizador del medio de reacción, confirmando la ausencia de lixiviación o *leaching* de la sal.

Por su parte, Amin Talebian-Kiakalaieh y col. soportaron HPW sobre una zeolita Y sintetizada en su forma protonada, la cual fue sometida previamente a un tratamiento con ácido cítrico para eliminar parcialmente iones Al^{+3} y aumentar así su porosidad. Los materiales soportados fueron denominados HR/Y-

W_x , donde x es el porcentaje de HPW. Todos los materiales fueron evaluados en la reacción de síntesis de solketal [33].

La zeolita NaY alcanzó el 44,59% de conversión de glicerol y 22,52% de selectividad a solketal luego de 2 horas, mientras que las zeolitas soportadas duplicaron la actividad. Estos resultados se atribuyeron, por un lado, a la mayor porosidad de la zeolita al ser dealuminizada, facilitando la difusión de los reactivos en los poros del material. Por otro lado, la presencia de HPW soportado en la zeolita aumentó la acidez total de los materiales y, particularmente, la contribución de sitios fuertes tipo Bronsted. El mejor resultado se obtuvo con el catalizador HR/Y- W_{20} luego de 2 horas de reacción, la conversión de glicerol alcanzada fue del 100%, con una selectividad a solketal del 97,87%.

Dado que el intercambio de los protones presentes en los HPAs por iones de diferente naturaleza ha demostrado ser otra vía para la implementación de los HPAs en catálisis heterogénea, Swetha Sandesh y col. prepararon materiales híbridos a partir de diferentes heteropoliácidos con sales de amonio. Se utilizaron PWA, SWA y PMoA como HPAs y $(C_3H_7)_4N^+Br$ como sal. Los materiales se denominaron $(C_3H_7)_4N^+/PWA$, $(C_3H_7)_4N^+/SWA$ y $(C_3H_7)_4N^+/PMoA$. Luego de dos horas de reacción, los materiales presentaron el orden siguiente de actividad: $(C_3H_7)_4N^+/PWA > (C_3H_7)_4N^+/SWA > (C_3H_7)_4N^+/PMoA$, con una conversión de glicerol del 94%, 90% y 87%, respectivamente. La selectividad a solketal fue del 98% en todos los casos y todos los materiales fueron insolubles en el medio de reacción, por lo que actuaron como catalizadores heterogéneos. La similitud en la actividad y selectividad pone de manifiesto que los sitios ácidos de todos los materiales son similares. La reacción del PWA sin tratar, condujo a un 90% de conversión del glicerol en 10 minutos de reacción, indicando que la actividad proviene mayoritariamente del HPA. No obstante, la naturaleza homogénea del PWA marca la desventaja de este tipo de material con respecto a los sólidos sintetizados. Además, el catalizador $(C_3H_7)_4N^+/PWA$ demostró mantener su actividad aún en presencia de agua [26].

En este mismo sentido, M. J. da Silva y col. intercambiaron los protones del ácido silicotúngstico por iones Sn^{+2} , lo que permite que la sal resultante sea insoluble en medios polares. Este sólido fue empleado como catalizador heterogéneo en la síntesis de solketal. En comparación con HPAs similares y con ácidos inorgánicos como H_2SO_4 y HCl , el sólido $Sn_2SiW_{12}O_{40}$ resultó ser más activo. Los autores atribuyeron este comportamiento a la estabilidad que le confiere este sólido a los intermediarios cargados y, además, la hidrólisis sufrida por los iones Sn^{+2} en presencia de su esfera de hidratación genera protones que constituyen sitios activos en sí [98]. A su vez, en otro trabajo, los mismos autores reemplazaron los protones del HPA por Fe^{+3} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} y Al^{+3} , y estos catalizadores fueron testeados en la síntesis de solketal. Los mejores resultados fueron obtenidos con el reemplazo de los protones por iones Fe^{+3} , comportamiento atribuido a la mayor acidez tipo Lewis que presenta esta sal [99].

La Tabla 2-15 resume los resultados reportados por los diferentes autores.

Tabla 2-15. Heteropoliácidos empleados como catalizadores en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. A/G=relación molar de acetona/glicerol.

Catalizador	T (°C)	A/G	t(min)	m _{cat} /m _{gli}	X _g (%)	S _s (%)	R _s (%)	Ref.
PW_S	70	6	120	0,05	95	97	92,15	[96]
(C ₃ H ₇) ₄ N ⁺ /PWA	30	6	120	0,15	94	98	92,12	[26]
30% Cs2.5/KIT-6	25	6	15	0,05	95	98	93,1	[97]
HR/Y-W ₂₀	40	10	120	0,10	100	97,87	97,87	[33]
Sn ₂ SiW ₁₂ O ₄₀	25	12	60	0,01% mol	95	98	93	[98]
Fe _{4/3} SiW ₁₂ O ₄₀	25	20	60	0,3% mol	98	97	95	[99]

Esterificación de glicerol con ácido acético

C. E. Gonçalves y col. fueron unos de los primeros autores que emplearon HPAs como catalizadores, utilizando directamente H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) en la esterificación de glicerol con ácido acético. Como resultado, el sólido logró alcanzar una conversión de glicerol del 95%, con una selectividad a MAG del 16%, a DAG del 72% y a TAG del 22%, luego de 12 h de reacción, a 60°C, una relación AA/G de 12 y 0,04 mmoles de HPW [100].

El empleo de HPAs directamente como catalizadores presenta ciertos inconvenientes relacionados con la baja superficie específica, baja estabilidad térmica y la solubilidad de éstos en el medio de reacción, como ya fue indicado previamente. Por este motivo, diversos autores han estudiado su implementación mediante la incorporación de los HPAs en soportes de diversa naturaleza. Por ejemplo, P. Ferreira y col. incluyeron ácido dodecatungstosfosfórico en sílice de dos formas distintas: por un lado, se agregó durante la preparación del sólido por el método sol-gel (PW-in-S) y, por otro lado, se soportó mediante el método de impregnación (PW-on-S), en ambos casos variando la cantidad de HPA. Los autores observaron que, para ambos tipos de sólidos, cuanto mayor es la cantidad de HPA incluido, mayor es la actividad del catalizador, atribuyendo este comportamiento a la mayor cantidad de sitios ácidos generados. Además, la incorporación de HPA durante la preparación por el método sol-gel resultó ser más eficiente respecto a la impregnación del HPA, presentando mayor actividad a altos tiempos de reacción [101].

Estos mismos autores incluyeron ácido dodecatungstosfosfórico en una zeolita NaUSY, mediante el mezclado de una solución acuosa de óxido de molibdeno (VI) con la zeolita, y la posterior acidificación con H₃PO₄ (PMo_NaUSY). Los autores observaron que al aumentar el contenido de HPA la actividad del catalizador mejoró, hasta alcanzar un máximo, y atribuyeron este comportamiento a que, si bien la cantidad de sitios siempre aumenta, la superficie específica disminuye, lo que podría causar efectos difusionales a partir de cierto valor de superficie. Por lo tanto, los mejores resultados se obtuvieron para el sólido PMo3_NaUSY [102].

Por su parte, M. Balaraju y col. soportaron ácido tungstosfosfórico (TPA) sobre Nb₂O₅ mediante el mezclado de una solución de TPA en metanol con el soporte, variando la cantidad de TPA desde un 5 a un

30% en peso. Los autores observaron un incremento en la actividad del catalizador a mayores contenidos de TPA, hasta un 25%, contenido a partir del cual se observó una disminución de la actividad, pudiendo deberse este comportamiento a la leve baja de la densidad de sitios por pérdida de superficie específica. Por este motivo, los mejores resultados se obtuvieron para el sólido denominado 25%TPA/Nb₂O₅ [103].

Por su parte, M. S. Khayoon y col. sintetizaron una sílice híbrida mesoporosa (SBAH-15), a la cual incorporaron ácido molibdofosfórico (MPA) en un porcentaje variable de 5-25% por descomposición térmica de este HPA, lo cual conduce a la formación de MoO₃. Los autores observaron que, a medida que se aumenta el porcentaje de MPA, la actividad del sólido aumenta, dado que se incrementa la cantidad y densidad de sitios ácidos, hasta alcanzar un máximo para un contenido del 15%. Por encima de este valor, la actividad del catalizador disminuye, lo que podría deberse a las limitaciones difusionales internas y a la distribución no uniforme de Mo en la estructura de sílice [104].

Por otra parte, S. Zhu y col. soportaron HPAs sobre ZrO₂ mediante el método de impregnación incipiente. Los autores estudiaron diferentes HPAs como compuestos activos, tales como H₄SiW₁₂O₄₀ (HSiW), H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) and H₃PMo₁₂O₄₀ (HPMo). Los mejores resultados se obtuvieron para el sólido HSiW/ZrO₂, atribuyendo los autores este comportamiento a la mayor contribución de sitios Brønsted y la buena estabilidad hidrotérmica del catalizador [105].

En este mismo sentido, A. Patel y col. soportaron ácido 12-tungstofosfórico sobre MCM-41 y ZrO₂, modificando el contenido de HPA entre un 10 y un 40%. Sobre ambos soportes, un incremento en la cantidad de HPA soportado condujo a una mejora en la actividad del catalizador, debido a la generación de una mayor cantidad de sitios ácidos. No obstante, por encima del 30% la actividad disminuye, probablemente debido al bloqueo de los sitios activos por la formación de multicapas. Entre ambos, los mejores resultados se obtuvieron si se emplea la sílice MCM-41 como soporte, posiblemente debido a los mayores valores de superficie específica [106].

S. S. Kale y col. soportaron diferentes HPAs, como ácido silicotúngstico (STA), ácido tungstofosfórico (TPA) y ácido fosfomolibdico (PMA), sobre diferentes soportes, como SiO₂, Al₂O₃ y SiO₂-Al₂O₃. De todas las combinaciones evaluadas, los sólidos STA/SiO₂ y TPA/SiO₂ condujeron a los mejores resultados, presentando ambos una actividad similar. Los autores atribuyeron este comportamiento a la gran densidad de sitios Bronsted generados en los sólidos, combinado con la mayor retención de la estructura de los HPAs sobre los soportes de SiO₂. Por el contrario, el sólido PMA/SiO₂ presentó una buena densidad de sitios Bronsted, pero fue menos estable, lo que hace que este HPA no resulte adecuado como sitio activo en la reacción. Además, el empleo de los soportes de Al₂O₃ y SiO₂-Al₂O₃ condujo a una mayor cantidad de sitios Lewis, lo que hizo que su actividad en la reacción sea menor [107]. Vale aclarar que, en su estudio, los autores emplearon tolueno como arrastrador o *entrainer*, lo que favorece la eliminación del agua del medio de reacción y conduce a un mayor avance de la reacción.

Por otro lado, A. B. S. Neto y col. soportaron ácido molibdofosfórico (MPA) sobre nanotubos de Si-Al, de fórmula Al₂Si₂O₅(OH)₄.2H₂O, por el método de impregnación húmeda. Los autores modificaron el

contenido en peso de HPA soportado, generando los sólidos x-MPA/HNT, donde x es la cantidad de HPA (10, 25 o 50%). Los mejores resultados se obtuvieron para el sólido 50-HPA/HNT, dado que presenta mayor cantidad de iones MPA disponibles para lograr la reacción, mientras que menores cargas de HPA conducen a la formación de sitios preferentemente en el interior de los poros, generando problemas difusionales [108].

Finalmente, S. Magar y col. sintetizaron catalizadores por impregnación de ácido silicotúngstico (STA), ácido dodecanotungstofosfórico (DTP) y ácido fosfomolibdico (PMA), sobre polivinilpirrolidona (PVP) como soporte. De estos sólidos, el PVP-DTP presentó mayor actividad, atribuyendo los autores este comportamiento a la mayor generación de sitios ácidos y una mejor incorporación del DTP sobre el PVP [109].

Otros autores estudiaron el intercambio de protones presentes en los HPAs con iones de diferente naturaleza. En este sentido, K. Jagadeeswaraiyah y col. soportaron TPA ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) sobre una zirconia dopada con Cs, dado que se ha reportado que el intercambio parcial de protones del HPA por iones Cs^+ mejora la cantidad de sitios superficiales disponibles. Los autores variaron el contenido de Cs presente en la zirconia, de forma tal de que éstos pueden reemplazar 1, 2 o 3 protones del HPA, manteniendo constante e igual al 20% en peso la cantidad de TPA presente en los catalizadores. Los mejores resultados se obtuvieron para el catalizador TPA/ $\text{Cs}_2\text{-ZrO}_2$, dado que el agregado de Cs que reemplazó dos protones del HPA mejoró la cantidad de sitios ácidos disponibles, dejando protones residuales en el catalizador. No obstante, si se intercambian la totalidad de los protones del HPA por Cs, no quedan protones residuales y la acidez disminuye significativamente, conduciendo a una baja actividad del catalizador [110].

Estos mismos autores estudiaron el intercambio de protones del ácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) por iones Ag^{+2} , modificando la cantidad de iones sustituidos. En este sentido, los sólidos sintetizados se denominaron Ag_1PW , Ag_2PW y Ag_3PW , dependiendo de si se sustituyeron 1, 2 o 3 protones del ácido, respectivamente. El orden de actividad obtenido fue $\text{Ag}_1\text{PW} > \text{Ag}_2\text{PW} > \text{Ag}_3\text{PW} > \text{HPW}$, y los autores atribuyeron este comportamiento a la mayor cantidad de sitios ácidos totales generados [111].

En este mismo sentido, S. Sandesh y col. sintetizaron un catalizador a partir del intercambio parcial de protones del HPA $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ por iones Cs^+ , cuya fórmula molecular final resulta $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Los autores compararon la actividad de este catalizador con otros sólidos, como zirconia sulfatada, arcilla activada y zeolita beta, demostrando que el sólido sintetizado presenta mayor actividad que el resto. Los autores atribuyeron este comportamiento a la mayor relación de sitios ácidos Brønsted/Lewis, atribuido a la presencia tanto de iones Cs^+ como de protones residuales [26].

Por su parte, M. J. da Silva y col. sintetizaron catalizadores mediante la sustitución total de los protones de algunos HPAs, como $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, por cationes metálicos de sales hidratadas de nitrato, como $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. De acuerdo con los autores, este procedimiento genera los compuestos $\text{M}_{3/n}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{M}_{3/n}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{M}_{4/2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, donde M es el ion M^{n+} ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Co^{3+} , Cu^{2+} y Mn^{2+}). De esta manera, la actividad de las sales de HPA que contienen estos iones metálicos fue $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{3+}$, comportamiento atribuido a la mayor acidez Lewis presentada por los metales más activos.

Además, sólo los protones del HPA $H_4SiW_{12}O_{40}$ pudieron ser intercambiados por cationes Fe^{3+} , resultando éste el catalizador más activo [112].

Finalmente, Z. Sun y col. sintetizaron catalizadores por intercambio de protones del compuesto $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) por iones In^{+3} en diferentes proporciones, formando los sólidos $In_{3/x}H_{1-x}PW$, donde $x=1,5, 1,8, 2,4, 2,7$. Los resultados demostraron que la actividad del sólido aumentó ante un incremento en el contenido de In desde 0,5 a 0,8, mientras que un aumento desde 0,8 a 1 condujo a una disminución de la actividad del sólido. Por lo tanto, el catalizador más activo resultó ser el $In_{0,8}H_{0,6}PW$. Los autores atribuyeron este comportamiento a la generación de sitios tipo Lewis al agregar In, pero manteniendo un remanente de sitios Brønsted. Por este motivo, al reemplazar todos los protones por In^{+3} , la actividad del sólido disminuyó, resultado que concuerda con lo reportado por otros autores previamente mencionados [113].

En la Tabla 2-16 se resumen los resultados reportados por los diferentes autores.

Tabla 2-16. Heteropoliácidos empleados como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. AA/G=relación molar de ácido acético/glicerol.

Catalizador	T(°C)	AA/G	t(h)	m_{cat}/m_{gli}	X_g (%)	S_{MAG} (%)	S_{DAG} (%)	S_{TAG} (%)	Ref.
PW-on-S2	120	16	7	0,10	87	36	60	4	[101]
PMo3_NaUSY	-	16	3	0,10	68	37	59	2*	[102]
25%TPA/Nb ₂ O ₅	120	5	4	0,04	98	22	58	20	[103]
TPA/Cs ₂ -ZrO ₂	120	5	4	N. R.	90	42	50	8	[110]
HPW	60	12	12	0,026	95	16	72	22	[100]
SBAH-15(15)	110	6	3	0,02	100	18	64	18	[104]
HSiW/ZrO ₂	120	10	4	0,06	100	6,4	61,3	32,3	[105]
Ag ₁ PW	120	10	4	0,01	100	10	60	30	[111]
TPA ₃ /MCM-41	100	6	6	-	92	20	70	10	[106]
CsPWA	85	8	2	0,07	98,1	25	59	16	[26]
STA/SiO ₂	105	6	24	0,05	100	0**	20	70	[107]
Fe ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃	60	3	4	0,058	100	24	69	7	[112]
In _{0,8} H _{0,6} PW	120	4	3	0,052	100	20	65	15	[113]
PVP-DTP	110	20	6	0,22	100	13	54	34	[109]
50-HPA/HNT	80	9	5	N. R.	38	N. R.	N. R.	98	[108]

2.5.8 Sólidos a base de sílice

La sílice (SiO₂) es uno de los soportes más utilizados en catálisis. Varios autores han sintetizado diferentes catalizadores a base de sílice en diferentes formas, como SBA-15, KIT-6 y MCM-41, modificándolos con diferentes metales para mejorar sus propiedades catalíticas.

Acetalización de glicerol con acetona

S. Gadamsetti y col. [114] sintetizaron catalizadores de fosfato de molibdeno soportados sobre SBA-15 por el método de impregnación a humedad incipiente, catalizadores denominamos MoPO/SBA-15. Los autores evaluaron el efecto del porcentaje de MoPO sobre la actividad del catalizador (0-50%). A medida que

se incrementa el porcentaje MoPO soportado desde 0 hasta 40%, la conversión de glicerol aumenta. El máximo valor se obtiene para un 40% de MoPO, alcanzando un valor de 100% de conversión. No obstante, cuando se incorpora un 50% de MoPO, la conversión disminuye. Todos los catalizadores alcanzaron una alta selectividad a solketal (entre 97 y 98%). Este comportamiento se atribuye a la mayor acidez que presentaron los catalizadores y a la mejor dispersión del MoPO. Cuando se aumenta la cantidad de MoPO en un valor superior al 40%, éste sinteriza y, por lo tanto, disminuye la acidez del catalizador. Además, los catalizadores presentaron diámetro de poro del orden de la mesoporosidad.

Por su parte, Sarthani Ammaji y col. incorporaron diversos metales, como Al, Zr, Ti y Nb también en SBA-15, en una relación Si/M=20. [115]. Los catalizadores Nb-SBA-15 y Zr-SBA-15 presentaron mayor actividad que los sólidos Ti-SBA-15 y Al-SBA-15, lo que se atribuyó a la mayor acidez y superficie específica de los catalizadores, siendo el Nb-SBA-15 el más activo y selectivo.

En este sentido, Zhenbin Li y col. incorporaron Zr y Mo sobre sílice KIT-6. Los catalizadores sintetizados se denominaron ZrMo/KIT-6(X), donde X (X=1, 3, 5, 7, 9%) es la relación Zr-Mo/Si. El soporte KIT-6 no presentó actividad catalítica, pero la incorporación de especies de Zr y Mo aumentó gradualmente la actividad de los sólidos, siendo el ZrMo/KIT-6(5) el que presentó mayor conversión de glicerol y selectividad a solketal, lo que se debe a una mejor dispersión de los metales en el soporte. No obstante, la incorporación de Zr y Mo en un 7 y 9% condujo a una disminución de la actividad, debido a la generación de agregados de metales y la consecuente formación de ZrO_2 y MoO_3 cristalino, lo que conlleva a una disminución de los sitios activos [116].

Se evaluó además el efecto de la temperatura de calcinación del catalizador más activo ZrMo/KIT-6(5). Se observó que el aumento de la temperatura de calcinación entre 500 y 700°C aumentó la actividad, pero temperaturas superiores disminuyen la actividad de los catalizadores, debido a la formación de ZrO_2 y MoO_3 cristalino que conduce a una disminución de la cantidad de sitios activos.

Por otra parte, K. N. Tayade y col. [117] incorporaron triflato de aluminio sobre sílice mesoporosa MCM-41 (MS) con el objetivo de preparar un sólido resistente al agua y con alta acidez. Se sintetizó un material con aluminio incorporado por método sol-gel (Al-MS) y una variante soportada (Al (TF)-MS). Además, los sólidos MS y Al-MS fueron tratados con ácido trifluorometansulfónico (TFA). Los catalizadores resultantes se denominaron TFA/MS y TFA/Al-MS, respectivamente.

Por un lado, los sólidos MS y Al-MS no presentaron actividad en la reacción de síntesis de solketal. El orden de actividad para el resto de los catalizadores fue el siguiente: TFA/Al-MS > Al (TF)-MS > TFA/MS. Este comportamiento se atribuyó a la generación de mayor cantidad de sitios ácidos en los catalizadores más activos. No obstante, el único catalizador que demostró ser reutilizable fue el Al (TF)-MS, el cual alcanzó un 93% de conversión de glicerol con 100% de selectividad a solketal.

Thiago H. Abreu y col. soportaron V sobre MCM-41 en diferentes porcentajes (0,4-6,8 % en peso). La actividad de los sólidos en la reacción de acetalización aumentó conforme se agregó más cantidad de V,

hasta alcanzar una conversión de glicerol máxima del 92%, con una selectividad a solketal del 98%. Este comportamiento se atribuyó al aumento en la cantidad de sitios disponibles para la reacción [118].

L. Li y col. llevaron a cabo la reacción de síntesis de solketal utilizando tert-butanol como solvente. Como catalizadores, utilizaron silicatos mesoporosos TUD-1 y MCM-41 sustituidos con diferentes metales, como Zr, Hf y Sn, confiriéndoles acidez tipo Lewis. Los sólidos sintetizados se denominaron Zr-TUD-1, Hf-TUD-1 y Sn-MCM-41, respectivamente. El orden de actividad obtenido fue el siguiente: Hf-TUD-1 > Zr-TUD-1 > Sn-MCM-41. Este comportamiento se atribuyó a la alta superficie específica, la relativa hidrofobicidad de la superficie y la mayor cantidad de sitios accesibles en los sólidos más activos. De esta manera, el catalizador Hf-TUD-1 alcanzó un 52% de conversión de glicerol con un 100 % de selectividad a solketal [119].

Posteriormente, los mismos autores sintetizaron Ga-MCM-41 en la forma de nanopartículas (<150 nm) con diferente contenido de Ga. Los sólidos con mayor contenido del metal se denominaron XS-Ga-MCM-41-H y los de menor contenido fueron sometidos a un intercambio iónico con NH₄OH y calcinados para transformarlos en su forma protonada (XS-Ga-MCM-41-L). Los catalizadores sintetizados fueron evaluados en la síntesis de solketal, utilizando tert-butanol como solvente. Los resultados demostraron que ambos catalizadores condujeron a la misma conversión, no obstante, el sólido XS-Ga-MCM-41-L presentó mayor valor de TON, lo que se debe a la presencia de sitios Brønsted mayoritariamente [120].

L. C. Kao y col. impregnaron óxido de niobio sobre SiO₂ comercial en un rango de 0,5-20% en peso. Los mejores resultados se obtuvieron para el sólido con un 15% en peso de Nb (Si-15%Nb), que condujo a un 45,6% de conversión de glicerol y un 97% de selectividad a solketal. Por encima de esta cantidad de Nb, la conversión disminuyó, lo que se debe a la sobrecarga de Nb sobre el soporte, que cubre parcialmente a los sitios activos [121].

Por su parte, Alvise Vivian y col. sintetizaron catalizadores de SiO₂ con Ga como material activo, preparado, por un lado, por la técnica de sol-gel (sólidos denominados Ga-X, donde X es la relación Si/Ga) y, por otro lado, impregnado gota a gota (sólido denominado Ga-impregnated). Los mejores resultados se obtuvieron para el sólido Ga-74, debido a la inserción eficiente del Ga en la matriz de SiO₂, con rendimientos a solketal del 55% luego de 10 h de reacción [122].

G. Vicente y col. llevaron a cabo la reacción de síntesis de solketal en un proceso batch de dos etapas. En la primera, se introdujeron los reactivos junto al catalizador en un balón equipado con condensador y se llevó a cabo la reacción a 70°C. En la segunda etapa, el agua producto de reacción y el exceso de acetona se extrajeron mediante vacío. Como catalizadores, se sintetizaron sílices mesoporosas funcionalizadas con grupos sulfónicos, los cuales fueron comparados con sólidos comerciales. De todos ellos, se seleccionó el catalizador Ar-SBA-15, funcionalizado con ácido arenosulfónico, el cual presentó actividad similar a la resina comercial Amberlyst 15. Posteriormente, se procedió a estudiar el número de etapas batch requeridas para desplazar el equilibrio. Los resultados mostraron que, luego de 3 etapas, se logró alcanzar un 89,5% de conversión de glicerol, mientras que en un proceso batch simple se obtuvo un 80% de conversión [123].

Recientemente, Yixuan Huang y col. sintetizaron catalizadores mediante la impregnación a alta temperatura de óxido de tungsteno sobre soporte MCM-41. Los catalizadores así sintetizados se denominaron $WO_x/MCM-41-Y-H$ (L), donde Y es la relación másica de precursor $(NH_4)_{10}[H_2 W_{12} O_{42}].4H_2O$ con respecto al soporte, mientras que H corresponde a la calcinación a $550^\circ C$ y L a $350^\circ C$. Los mejores resultados se obtuvieron para el sólido impregnado con un 20% en peso y calcinado a $350^\circ C$, alcanzando una conversión de glicerol del 88% luego de 2 horas de reacción a $50^\circ C$ [124].

El descubrimiento de las esponjas de silicio (MCF, por sus siglas en inglés “Mesostructured Silica Foams”) ha permitido reducir significativamente las limitaciones de transporte de materia y el límite de incorporación de metales en los soportes, debido a que estos materiales presentan una porosidad superior a la SBA-15 y MCM-41 y permiten soportar altos contenidos de sitios activos [125]

V. Calvino-Casilda y col. modificaron MCFs con (3-mercaptopropil) trimetoxisilano (MP-MCF) y mediante el agregado de ciertos metales como Nb (MP-NbMCF), Ta (MP-TaMCF) y Ta con P (MP-PTaMCF). Los resultados demostraron que la incorporación de Nb y Ta aumentó la cantidad de sitios Brønsted generados por la oxidación de grupos SH provenientes del (3-mercaptopropil) trimetoxisilano. La adición de Ta, además, aumenta el tamaño de las celdas, conduciendo a mayores conversiones de glicerol. La adición de P aumentó la acidez, pero disminuyó significativamente la estructura porosa. El catalizador MP-TaMCF permitió alcanzar un 80% de conversión de glicerol con un 97% de selectividad a solketal [126].

Posteriormente, Katarzyna Stawicka y col. modificaron MCFs con (3-mercaptopropil) trimetoxisilano (MP-MCF), con (4-clorosulfonilfenil) etiltrimetoxisilano (CS-MCF) y con Nb (NbMCF), Ta (TaMCF) y Mo (MoMCF), con el objetivo de estudiar el efecto de la presencia de sitios Lewis o Brønsted sobre la actividad de los sólidos. Bajo las mismas condiciones de reacción, se obtuvo el siguiente orden de actividad: CS-MCF > MP-MCF > TaMCF > MoMCF > NbMCF. Este comportamiento se atribuyó a la presencia de sitios tipo Brønsted exclusivamente, ya que aquellos catalizadores que contienen ambos tipos de sitios o los que poseen sólo sitios tipo Lewis presentaron una menor actividad en la reacción. Bajo condiciones óptimas de reacción, el catalizador CS-MCF condujo a un 87% de conversión de glicerol con una selectividad a solketal del 99% [127].

Otros autores, como Lucia A. Bivona y col., sintetizaron nanoestructuras tubulares 1D a base de sílice, en las cuales insertaron partículas de Sn en forma controlada. Se evaluó la actividad de los nanotubos de sílice sin Sn y con Sn, sólidos denominados Si-NTs y Sn-NTs-B, respectivamente. El catalizador Si-NTs permitió alcanzar una conversión de glicerol del 8%, mientras que el sólido Sn-NTs-B alcanzó el 60% de conversión de glicerol. Este resultado se atribuyó a la alta superficie específica, alta cantidad de sitios y buena accesibilidad de los poros del segundo material con respecto al primero [128].

En la Tabla 2-17 se resumen los resultados reportados por los diferentes autores.

Tabla 2-17. Sólidos a base de sílice empleados como catalizadores en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. A/G=relación molar de acetona/glicerol.

Catalizador	T (°C)	A/G	t(min)	m _{cat} /m _{gli}	X _g (%)	S _s (%)	R _s (%)	Ref.
40wt%MoPO/SBA-15	R.T.	3	60	0,054	100	98	98	[114]
Nb-SBA-15	R. T.	3	60	0,109	95	100	95	[115]
ZrMo/KIT-6(5-700)	50	8	240	0,01	85,8	97,8	84	[116]
Al (TF)-MS	50	7,5	240	0,10	93	100	93	[117]
6,8V	60	6,5	60	0,11	92	98	91	[118]
MP-TaMCF	40	2	180	0,02	80	97	78	[126]
CS-MCF	40	2	180	0,02	87	99	86	[127]
Sn-NTs-B	50	4	360	0,11	63	99	63	[128]
Si-15%Nb	N. R.	2	N. R.	0,02	45,6	97	44,2	[121]
Ga-74	50	4	600	0,011	N. R.	N. R.	55	[122]
WO _x /MCM-41-20%-L	50	6	120	0,10	N. R.	N. R.	87,77	[124]
Hf-TUD-1	80	1	360	0,03	52	100	0	[119]
XS-Ga-MCM-41-L	80	1	360	0,03	25	>99	-	[120]
Ar-SBA-15 (*)	70	6	30	0,05	89,5	-	-	[123]

Esterificación de glicerol con ácido acético

La incorporación de grupos ácidos a una matriz de sílice ha demostrado generar sólidos con gran fuerza ácida, alta superficie específica y distribución de tamaño de poro estrecha con gran accesibilidad a los sitios activos [129], por lo que éste ha sido el método más empleado para la síntesis de sólidos activos en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. En este sentido, J. A. Melero y col. funcionalizaron un soporte de sílice SBA-15 con diferentes ácidos: ácido propil-sulfónico (Pr-SBA-15), ácido arenosulfónico (Ar-SBA-15) y ácido 1,2,2-trifluoro-2-hidroxi-1-trifluorometileno-sulfónico (F-SBA-15). Los mejores resultados se obtuvieron para el sólido Ar-SBA-15, y los autores atribuyeron este comportamiento a la mayor fuerza ácida que presenta este catalizador respecto a los demás.

Por su parte, B. O. Dalla Costa y col. sintetizaron una propil-mercapto sílice mesoporosa (Pr-SH-SBA-15) mediante el método sol-gel, la cual fue acidificada luego con una solución de H₂SO₄ 1 M durante 2 h. Al ser comparado este sólido con zeolitas comerciales (H-ZSM-5 y H-Beta), los autores reportaron que la sílice presentó una mejor performance, atribuyendo estos resultados a la mayor densidad y fuerza de sitios ácidos del sólido sintetizado [38].

M. Popova y col. sintetizaron SBA-15 y SBA-16, las cuales fueron funcionalizadas empleado 3-mercaptopropil trimetoxisilano disperso en tolueno, y posteriormente oxidados con H₂O₂ para generar los grupos SO₃H (sólidos SBA-15SO₃H y SBA-16SO₃H). Los mejores resultados se obtuvieron para el sólido

SBA-15SO₃H, atribuidos a la mayor disponibilidad de poros con canales accesibles para los reactivos y una buena densidad de sitios [130].

Por su parte, R. Manurung y col. sintetizaron un sólido a partir de hojas de bambú, las cuales fueron calcinadas y luego se extrajo el silicio de las cenizas con NaOH, con posterior agregado de HCl gota a gota para generar un hidrogel. El sólido así obtenido fue funcionalizado con H₃PO₄, con una relación molar SiO₂-H₃PO₄ de 1:2, 1:3 y 1:4. Los mejores resultados se obtuvieron para el sólido preparado con una relación molar SiO₂/H₃PO₄ de 2, alcanzando una conversión de glicerol del 100% con una selectividad a TAG del 22,8%, luego de 4 h de reacción, con una relación molar AA/G de 9 y empleando un 5% en peso de catalizador respecto al glicerol [131].

L. G. Tonutti y col. sintetizaron diversos sólidos a base de sílice mediante la mezcla de TEOS con 3-mercaptopropil trimetoxisilano en diferentes proporciones, y posteriormente oxidados con H₂O₂ para generar los grupos SO₃H (sólidos SBA-15, SBA-16, MCM-41 y MCM-48). El sólido SBA-15 fue el más activo, y los autores atribuyeron este comportamiento a la alta densidad de sitios ácidos generados en este sólido [132].

Con el objetivo de favorecer la oxidación de los grupos tiol a grupos sulfónicos, M. Trejda sintetizaron una SBA-15 con la incorporación de niobio como niobiato de amonio (V) oxalato durante la preparación del sólido, con una relación molar TEOS/Nb de 64 y 32. Posteriormente, estos sólidos fueron funcionalizados con 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS) con relaciones Si/MPTMS de 1, 5 y 10, y posteriormente oxidados por tratamiento con H₂O₂. Los autores reportaron que un exceso de MPTMS durante la síntesis no logró aumentar la cantidad de sitios ácidos, pero que la incorporación de Nb permitió favorecer la oxidación de los grupos presentes hacia grupos sulfónicos, en comparación con la SBA-15 sin Nb incorporado. De todas formas, la variación en la cantidad de Nb tampoco logró mejorar significativamente la actividad del sólido, por lo que, con una relación Si/MPTMS y TEOS/Nb de 1 y 32 (MP(1)/NbSBA-15-32), respectivamente, se logra alcanzar una conversión de glicerol del 94%, con una selectividad a MAG del 11%, a DAG del 52% y a TAG del 37%, luego de 4 h de reacción, a 150°C, una relación AA/G de 9 y una cantidad de catalizador del 4% en peso respecto al glicerol [133].

Por su parte, M. S. Khayoon y col. sintetizaron una SBA-3 con incorporación de itrio mediante el agregado de Y(NO₃)₃.6H₂O durante la preparación del material, en una relación másica de Y/SBA-3 de entre 1 y 3,5%. Los mejores resultados se obtuvieron para el sólido 3%Y/SBA-3, logrando alcanzar un 100% de conversión de glicerol, con una selectividad a MAG del 11%, a DAG del 34% y a TAG de 55%, luego de 2,5 h, a 110°C, con una relación molar AA/G de 4 y una cantidad de catalizador del 4% en peso respecto al glicerol. Los autores atribuyeron estos resultados a la gran fuerza ácida y alta superficie específica del catalizador, combinadas con un tamaño de poro grande que facilita la accesibilidad de los reactivos y productos a los sitios activos [134].

En la Tabla 2-18 se resumen los resultados reportados por los diferentes autores.

Tabla 2-18. Sólidos a base de sílice empleados como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. AA/G=relación molar de ácido acético/glicerol.

Catalizador	T(°C)	AA/G	t(h)	m _{cat} /m _{gli}	X _g (%)	S _{MAG} (%)	S _{DAG} (%)	S _{TAG} (%)	Ref.
Ar-SBA-15	125	9	4	0,04	90	15	45	40	[129]
Pr-SH-SBA-15	120	6	2,5	0,04	98	13	55	32	[38]
SBA-15SO ₃ H	130	5	3	0,025	100	21,3	57,2	21,5	[130]
SiO ₂ -H ₃ PO ₄ 1:2	-	9	4	0,05	100	-	-	22,8	[131]
SBA-15	120	6	6,5	0,05	100	21	60	19	[132]
MP(1)/NbSBA-15-32	150	9	4	0,04	94	11	52	37	[133]
3%Y/SBA-3	110	4	2,5	0,04	100	11	34	55	[134]

2.5.9 Arcillas

Como se describió en el Capítulo 1, las bentonitas son sólidos compuestos por diversos minerales arcillosos, entre los cuales se encuentra la montmorillonita, un mineral que presenta alta capacidad de intercambio, convirtiendo a las bentonitas en un material versátil por su capacidad de ser modificadas y adquirir propiedades específicas. En particular, el intercambio catiónico de los iones interlaminares (Na⁺, Ca²⁺, K⁺, etc.) por H⁺, le confiere propiedades ácidas capaces de catalizar las reacciones de acetalización y esterificación de glicerol, como se discute en lo que sigue.

Acetalización de glicerol con acetona

La mayoría de los autores han utilizado Montmorillonita K-10 comercial en la síntesis de solketal, la cual se sintetiza industrialmente empleando un proceso de calcinación y posterior tratamiento con ácido mineral. Entre ellos, Carolina X. A. da Silva y col. reportaron una conversión de glicerol del 80% luego de 40 minutos de reacción con una relación molar A/G de 1,2 y 60% en peso de catalizador respecto al glicerol [24]. Por su parte, Pandian Manjunathan et. al. reportaron una conversión de glicerol del 45% luego de 120 minutos, con una relación molar A/G de 2 y 5% en peso de catalizador respecto al glicerol [25]. Finalmente, Swetha Sandesh y col. informaron una conversión de glicerol del 87% de conversión de glicerol luego de 120 minutos, con una relación A/G de 6 y un 15% en peso de catalizador respecto al glicerol [26].

Entre los autores que sintetizaron bentonitas activadas, Timofeeva y col. modificaron montmorillonita por tratamiento con ácido nítrico, con el objetivo de conferir acidez por intercambio de los iones interlaminares por protones del ácido. Estudiaron el efecto de la concentración del HNO₃ (0,125-3 M) en la actividad de los catalizadores en la síntesis de solketal. Los catalizadores tratados con HNO₃ desde 0,125 hasta 1 M presentan una conversión de glicerol desde 39% hasta un 57% respectivamente, lo que se atribuyó a la mayor cantidad de sitios Brønsted generados por este tratamiento ácido. Mayores concentraciones de HNO₃ no lograron aumentar la actividad del catalizador, lo que fue atribuido a la lixiviación o *leaching* de aluminio de la estructura de las arcillas y la falta de generación de nuevos sitios. En todos los casos, la selectividad al solketal fue superior al 97% [135].

Posteriormente, Kouider Alali y col. acidificaron montmorillonitas con HCl para conferirles propiedades ácidas. En su estudio, se evaluó el efecto de la concentración del ácido y el tiempo de acidificación sobre las propiedades catalíticas de los materiales. Los sólidos sintetizados se denominaron AL1 (0,5 M, 2h), AL2 (0,5 M, 6h), AL3 (3M, 2h) y AL4 (3M, 6h). Luego de 48 horas de reacción, el orden de actividad con respecto al rendimiento a solketal fue el siguiente: AL1 > AL2 > AL3 > AL4, lo que se atribuyó a la pérdida de estructura de las arcillas por tratamiento a altos tiempos y concentraciones de HCl [136].

Por su parte, L. Roldán y col. estudiaron la síntesis de solketal empleando un reactor de membrana de zeolita NaA, utilizando montmorillonita K10 catalizador. El dispositivo experimental consta de un balón de tres bocas, equipado con un condensador en una de sus bocas y, en la boca central, la membrana de zeolita NaA. La eliminación de agua se llevó a cabo mediante el método de permeación de vapor, debido a que de esta forma se evita el contacto de la membrana con el líquido, ya que es inestable en medio ácido. Luego de 50 horas de reacción, para una relación molar acetona/glicerol de 2 y un porcentaje de catalizador del 1% en peso con respecto al glicerol, se obtuvo un rendimiento a solketal del 90% [137].

En la Tabla 2-19 se resumen los resultados obtenidos por los diferentes autores.

Tabla 2-19. Arcillas empleadas como catalizadores en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. A/G=relación molar de acetona/glicerol. T.A.=Temperatura Ambiente. (*) Se extrajo el agua durante la reacción.

Catalizador	T (°C)	A/G	t(min)	m _{cat} /m _{gli}	X _g (%)	S _s (%)	R _s (%)	Ref.
Montmorillonita K10	70	1,2	40	0,6	80	100	80	[24]
Montmorillonita K10	T. A.	2	120	0,05	45	89	40	[25]
Montmorillonita K10	30	6	120	0,15	87	-	-	[26]
0,5 M MM	50	2,5	30	0,028	57	97,7	56	[135]
AL1	40	4	2880	0,043	-	-	92	[136]
Montmorillonita K10 (*)	110	2	3000	0,01	-	-	90	[137]

Esterificación de glicerol con ácido acético

N. J. Venkatesha y col. fueron unos de los primeros autores en reportar el empleo de arcillas activadas como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. En su trabajo, arcillas tipo montmorillonita fueron tratadas con diferentes ácidos con concentración 1M, como ácido metanosulfónico (MSA), ácido p-toluen sulfónico (p-TSA) y ácido peroxidisulfúrico (PDSA). El tratamiento de las arcillas con ácidos orgánicos modifica las propiedades ácidas y texturales de éstas debido a la remoción parcial de cationes octaédricos y a la formación de complejos solubles, los cuales se hidrolizan en el espacio interlamilar. De esta manera, los autores observaron mejores rendimientos a TAG si se tratan a las arcillas con PDSA y observaron que, a medida que se aumenta la concentración del ácido, el parámetro volumétrico de accesibilidad aumenta

(calculado como el producto entre el volumen de los microporos y el tamaño de los poros) debido a la eliminación de iones de Al^{+3} , lo que favorece la formación de TAG [138].

Por su parte, M. Tangestanifard y col. trataron a una arcilla tipo bentonita con HCl, luego con alcohol bencílico y, finalmente, con ácido clorosulfónico, con el objetivo de formar grupos arenosulfónicos ácidos (areno=aromático). Los autores estudiaron las variables de reacción empleando tolueno como solvente alcanzando una conversión de glicerol del 100%, con una selectividad a DAG del 26% y a TAG del 74% [139].

En la Tabla 2-20 se resumen los resultados obtenidos por los diferentes autores.

Tabla 2-20. Arcillas empleadas como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

AA/G=relación molar de ácido acético/glicerol.

Catalizador	T(°C)	AA/G	t(h)	m_{cat}/m_{gli}	X_g (%)	S_{MAG} (%)	S_{DAG} (%)	S_{TAG} (%)	Ref.
PDSA-Clay	120	3	1	0,54	96	14	26	56	[138]
AS-BEN	100	7	3	0,074	100	0	26	74	[139]

2.5.10 Otros catalizadores

En esta sección se describen algunos sólidos empleados como catalizadores en las reacciones de acetalización y esterificación de glicerol, los cuales no se podrían incluir dentro de ninguna de las categorías anteriormente mencionadas.

Acetalización de glicerol con acetona

Chun-Ni Fan y col. sintetizaron un sólido mixto de TiO_2-SiO_2 por el método de sol-gel. Se ha reportado que TiO_2 puro o SiO_2 puro presentan sólo sitios Lewis, pero la combinación de ambos genera enlaces Ti-O-Si que conducen a la formación de sitios Brønsted también, por lo que este tipo de sólidos pueden proveer sitios Lewis y Brønsted simultáneamente. Se ha reportado su uso en reacciones que requieren sitios ácidos, como deshidrataciones e isomerizaciones. Los sólidos sintetizados se denominaron TiO_2-ySiO_2 , donde y representa la relación molar Si/Ti [140].

Para una misma temperatura de calcinación, el aumento de y desde 0,33 hasta 1 conduce a un aumento de los sitios ácidos, debido al aumento en la cantidad de enlaces Ti-O-Si. Una mayor relación de y disminuye la cantidad de sitios. El sólido TiO_2-1SiO_2 fue calcinado a diferentes temperaturas y evaluados en la reacción de síntesis de solketal, encontrando que a una temperatura de 550°C se obtiene la mayor cantidad de sitios y, por consiguiente, la mayor conversión de glicerol. En este sentido, se obtuvo un 95% de conversión de glicerol con un 90% de selectividad a solketal.

Baithy Malleshm y col. sintetizaron SnO_2 sobre el cual impregnaron MoO_3 y WO_3 por el método de impregnación a humedad incipiente. La adición de MoO_3 y WO_3 condujo a mayores conversiones de glicerol que el sólido SnO_2 , debido a que la incorporación de estos elementos aumenta la superficie específica y la

cantidad de sitios ácidos de los sólidos. El catalizador más activo resultó ser el MoO_3 : se alcanzó una conversión de glicerol del 70%, con una selectividad a solketal del 98%. [141]

Talita E. Souza y col. sintetizaron materiales a base de oxihidróxido de Nb a partir de NbCl_5 como precursor, modificando la superficie con grupos surfactantes para lograr hidrofobicidad. Luego, se agregó NH_4OH durante 12 horas (catalizador S4) o 48 horas (catalizador S4-2D) para lograr la precipitación del sólido. Además, se sintetizó un catalizador sin agregado de surfactantes (catalizador S4-SS). Todos los catalizadores fueron evaluados en la síntesis de solketal. El catalizador S4-2D presentó la mayor actividad, debido a su alta superficie específica y cantidad de sitios, conduciendo a un 70% de conversión de glicerol, con una selectividad a solketal del 85% [142].

Davi C. Carvalho y col. sintetizaron nanotubos de titanato (TNTs) a partir de TiO_2 en su forma anatasa, variando el tiempo de tratamiento hidrotérmico (24, 48 o 72 horas). Estos sólidos fueron denominados NaTNT24, NaTNT48 y NaTNT72. Posteriormente, estos materiales fueron acidificados con HCl. Los sólidos así tratados se denominaron HTNT24, HTNT48 y HTNT72 [143].

En primer lugar, los catalizadores NaTNT24, NaTNT48 y NaTNT72 no presentaron actividad, lo que se atribuyó a la débil fuerza de los sitios y a la baja estabilidad de la estructura de los sólidos. En cuanto a los catalizadores HTNT24, HTNT48 y HTNT72, el orden de actividad fue el siguiente: $\text{HTNT72} > \text{HTNT48} > \text{HTNT24}$. Este comportamiento se atribuyó al mayor diámetro de mesoporos que presenta el sólido HTNT72 y a la mayor cantidad y densidad de sitios ácidos. Para este sólido se estudió el efecto de la relación molar acetona/glicerol, observando que un aumento de esta variable condujo a una disminución en la selectividad a solketal debido a la formación de productos indeseados. Con el sólido HTNT72 se alcanzó una conversión de glicerol del 45,5%, con una selectividad a solketal del 98%.

Posteriormente, los mismos autores incorporaron Co, Ni y Pt al material NaTNT24. Los sólidos sintetizados se denominaron CTNT, NTNT y PTNT, respectivamente y fueron evaluados en la síntesis de solketal, obteniendo el siguiente orden de reacción: $\text{PTNT} > \text{NTNT} > \text{CTNT}$. Este comportamiento se atribuyó a la mayor cantidad de sitios ácidos presentes en el sólido PTNT y su mayor accesibilidad. El catalizador PTNT alcanzó un 85% de conversión de glicerol con un 22% de selectividad a solketal [144].

Raphael Rodrigues y col. sintetizaron óxidos mixtos de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante el proceso sol-gel, variando la relación Al/Nb (1, 0,6, 0,3, 0,1 y 0,05). Estos catalizadores presentan acidez Lewis debido a la fuerte polarización del enlace $\text{Nb}=\text{O}$ y acidez Brønsted debido a la polarización de los grupos $-\text{OH}$ superficiales en los enlaces $\text{O}-\text{Nb}-\text{OH}$. Además, los enlaces $\text{Nb}-\text{OH}-\text{Al}$ del óxido mixto contribuyen a la acidez Brønsted [145].

Los catalizadores que contienen mayor cantidad de aluminio presentaron mayor superficie específica y mayor cantidad de sitios ácidos, no obstante, su actividad fue inferior al resto de los catalizadores. Este comportamiento se atribuyó a la alta capacidad de adsorción de agua de los sólidos por el alto contenido de aluminio, lo que disminuye su performance. Por el contrario, aquellos catalizadores con bajo contenido de aluminio presentaron mejor actividad en la síntesis de solketal, debido a la mayor hidrofobicidad y resistencia

al agua. Además, el sólido Nb_2O_5 sin adición de aluminio presentó menor actividad que los sólidos que contienen Al. El catalizador $1\text{Nb}:0,05\text{Al}$ alcanzó una conversión de glicerol del 84% y una selectividad a solketal del 98%.

Xuwen Li y col. sintetizaron espinelas de Co-Al de estructura $\text{Co}[\text{II}](\text{Co}[\text{III}]_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ con diferentes contenidos de Co/Al, dando lugar a los siguientes catalizadores: $\text{Co}[\text{II}](\text{Co}[\text{III}]_{0,5}\text{Al}_{1,5})\text{O}_4$, $\text{Co}[\text{II}](\text{Co}[\text{III}]_1\text{Al}_1)\text{O}_4$, $\text{Co}[\text{II}](\text{Co}[\text{III}]_{1,25}\text{Al}_{0,75})\text{O}_4$ y $\text{Co}[\text{II}](\text{Co}[\text{III}]_{1,4}\text{Al}_{0,6})\text{O}_4$. Los resultados catalíticos de la síntesis de solketal mostraron que el incremento de la relación Co/Al hasta 1,25/0,75 aumentó la conversión de glicerol, debido al aumento de la cantidad de sitios ácidos fuertes. No obstante, el posterior aumento de la relación Co/Al condujo a una disminución de la conversión, debido a que la cantidad de sitios ácidos fuertes disminuyó, aunque la cantidad de sitios totales aumentó. El catalizador $\text{Co}[\text{II}](\text{Co}[\text{III}]_{1,25}\text{Al}_{0,75})\text{O}_4$ alcanzó un 69,2% de conversión de glicerol con un 98,6% de selectividad a solketal [146].

R. Esposito y col. sintetizaron diferentes complejos de Fe (III), los cuales fueron evaluados como catalizadores homogéneos con acidez Lewis en la síntesis de solketal. En este caso, los autores llevaron a cabo las reacciones utilizando un balón como reactor, equipado con condensador que contiene una pequeña columna de tamiz molecular de 3 Å en la parte superior, con el objetivo de retener el agua formada durante la reacción. De todos los catalizadores, el sólido $\text{FeCl}_3(1\text{-NO}_2)$ presentó mayor actividad, solubilidad en la mezcla reactiva y estabilidad, el cual permitió alcanzar un 99% de conversión de glicerol con un 98% de selectividad a solketal [147].

Pinheiro y col. sintetizaron nanotubos de vanadio ($\text{VO}_x\text{-NTs}$) en los cuales incorporaron diferentes metales ($\text{MeVO}_x\text{-NTs}$, $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$ y Pt). Los resultados mostraron que, a 50°C , los catalizadores $\text{VO}_x\text{-NTs}$ y $\text{NiVO}_x\text{-NTs}$ presentaron mayor actividad, debido a la mayor estabilidad de la estructura. La baja actividad de los catalizadores $\text{CoVO}_x\text{-NTs}$ y $\text{PtVO}_x\text{-NTs}$ se atribuyó al alto porcentaje de microporos y al **leaching** de los metales durante la reacción. A 110°C , todos los catalizadores presentaron baja actividad debido al colapso de la estructura porosa.

El catalizador $\text{VO}_x\text{-NT}$ alcanzó un 76,2% de conversión de glicerol con una selectividad a solketal del 46,2% [148].

V. Bakuru y col. sintetizaron MOFs (Metal Organic Frameworks) con Zr, Ce y Hf como metales, sólidos denominados UiO-66 (Zr), UiO-66 (Ce) y UiO-66 (Hf), respectivamente. La familia de los MOFs UiO-66 presentan alta superficie específica y gran tamaño de poro, además de acidez Brønsted, lo que los hace interesantes como catalizadores en la síntesis de solketal, obteniendo el siguiente orden de actividad: UiO-66 (Hf) > UiO-66 (Ce) > UiO-66 (Zr), tendencia que se atribuyó a la mayor acidez de los sólidos más activos. Esto se debe a la mayor energía de disociación del enlace M-O para el Hf que para el resto de los metales, lo que se traduce en una mayor acidez Brønsted. El sólido UiO-66 (Hf) alcanzó una conversión de glicerol del 94,5%, con una selectividad de solketal del 97,2% [149].

Júlia A. C. Nascimento y col. llevaron a cabo la reacción de síntesis de solketal utilizando CO_2 a alta presión como catalizador. Se ha reportado que el CO_2 disuelto en alcoholes a alta presión conduce a la

formación de ácidos carbónicos de forma reversible, posibilitando la ocurrencia de reacciones catalizadas por sitios ácidos. Cuando el sistema se descomprime luego de la reacción, el ácido carbónico se descompone y vuelve a formar CO_2 , dejando en fase líquida sólo los productos de reacción y los reactivos que no han reaccionado. De esta forma, se llevaron a cabo una serie de reacciones a diferente temperatura, tiempo y presión de CO_2 . Los mejores resultados se obtuvieron para una temperatura de 115°C , una presión de 43 bar y un tiempo de reacción de 4,2 horas, condiciones que permiten alcanzar una conversión de glicerol del 60,6 % [150].

Por su parte, N. Timofeeva y col. sintetizaron MOFs del tipo MIL (100, 53 y 47) a los cuales se les incorporó un metal M, donde $M = \text{V}^{+3}, \text{Al}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \text{Cr}^{+3}$ y V/Al, los cuales fueron evaluados en la síntesis de solketal utilizando acetonitrilo como solvente. En general, la conversión de glicerol disminuye de acuerdo con el siguiente orden: $\text{V}^{+3} > \text{Al}^{+3} > \text{Fe}^{+3} > \text{Cr}^{+3}$. Este comportamiento se atribuyó a la diferencia de acidez superficial que confiere cada metal y la diferencia en cuanto a la interacción de los iones con las moléculas de agua formadas como producto de reacción. Además, se estudió la incorporación de Al y V simultáneamente al sólido en distintas proporciones, verificando que la adición de V en exceso conduce a una mejor actividad, y es máxima cuando sólo se agrega V. Bajo condiciones óptimas de reacción, el sólido MIL-100-(V) condujo a un 85,4% de conversión de glicerol con un 97,7% de selectividad [151].

Recientemente, C. Shen y col. sintetizaron catalizadores formados por un soporte mesoporoso de SnO_2 altamente ordenado con WO_x soportado. Los autores demostraron que el catalizador que contiene un 20% en peso de WO_x resultó ser el más activo, atribuyendo este resultado a la alta dispersión del WO_x , que conduce a una mayor acidez del catalizador. De esta manera, en 2 h se alcanzó una conversión de glicerol del 100% con un 97,4% de selectividad a solketal [152].

En la Tabla 2-21 se resumen los resultados reportados por los diferentes autores.

Tabla 2-21. Otros sólidos empleados como catalizadores en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. A/G=relación molar de acetona/glicerol. T. A.=Temperatura Ambiente. (*) Se extrajo el agua durante la reacción.

Catalizador	T (°C)	A/G	t(min)	m _{cat} /m _{gli}	X _g (%)	S _s (%)	R _s (%)	Ref.
TiO ₂ -1SiO ₂	90	4	180	0,022	95	90	85,5	[140]
MoSO ₃	T. A.	1	150	0,05	70	98	68,6	[141]
S4-2D	70	4	60	-	70	-	85	[142]
HTNT72	50	1	360	-	45,5	98	44,6	[143]
1Nb:0,05Al	50	4	360	0,027	84	98	82	[145]
PTNT	50	4	360	-	86,5	22	19	[144]
Co[II](Co[III] _{1,25} Al _{0,75})O ₄	130	10	240	0,05	69,2	98,6	68,2	[146]
VO _x -NT	50	8	360	-	76,2	46,2	35,2	[148]
UiO-66 (Hf)	T. A.	4	60	0,1	94,5	97,2	92	[149]
CO ₂	115	2	252	-	60,6	-	-	[150]
20 wt% WO _x /meso-SnO ₂	20	30	120	0,05	100	97,4	97,4	[152]
FeCl ₃ (1-NO ₂) (*)	Variable (60-100)	4	90	0,005 %molar	99	98	97	[147]
MIL-100-(V)	25	4	90	0,002	85	98	83	[151]

Esterificación de glicerol con ácido acético

S. B. Tronca y col. sintetizaron fluoruro de magnesio parcialmente hidrolizado como catalizadores ácidos, modificando la concentración de HF adicionada a la solución de Mg en metanol entre 40 y 87% en peso (sólidos MgF_{2-x}, donde x representa el porcentaje de HF). Este tipo de compuestos han demostrado presentar una serie de propiedades interesantes para su aplicación en catálisis, como alta superficie específica con mesoporosidad, baja solubilidad en solventes polares y sitios ácidos Lewis y Brønsted de acidez media. En este caso, los autores concluyeron que, a medida que se aumenta la concentración de HF, la relación Lewis/Brønsted aumenta, conduciendo a mayores niveles de conversión y selectividad a los productos más sustituidos, por lo que el catalizador más activo resultó ser el denominado MgF₂₋₈₇ [153].

Por otro lado, B. Malleshm y col. sintetizaron catalizadores a base de SnO₂, incorporando a este óxido diferentes promotores, como WO₃ (WO₃/SnO₂), MoO₃ (MoO₃/SnO₂) y SO₄²⁻ (SO₄²⁻/SnO₂). De todos ellos, el sólido SO₄²⁻/SnO₂ presentó mayor actividad que el resto, debido a la presencia de una mayor cantidad y fuerza de sitios ácidos [141].

Por su parte, W. Hu y col. evaluaron la actividad de diferentes óxidos en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, como Bi₂O₃, Sb₂O₃, SnO₂, TiO₂, Nb₂O₅ y Sb₂O₅. De todos ellos, el Sb₂O₅ presentó una actividad destacable en comparación con el resto, atribuyendo los autores este comportamiento a la

presencia de sitios ácidos Lewis y Brønsted fuertes, detectados a través de un análisis de FTIR de piridina. La muestra Sb_2O_5 presenta sitios capaces de adsorber piridina, mientras que los óxidos Sb_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 y Nb_2O_5 presentan sitios capaces únicamente de coordinarse a la piridina. En cambio, el óxido Bi_2O_3 no presenta ninguna señal que indique la presencia de piridina adsorbida o coordinada sobre sitios ácidos [154].

N. F. Alves y col. sintetizaron óxidos binarios de diferente naturaleza por el método de coprecipitación, los cuales contienen Ti, Zr, Si y Al (sólidos ZrAlA , TiAlA , ZrSiA y TiSiA). Además, estos sólidos fueron calcinados (sólidos ZrAlC , TiAlC , ZrSiC , TiSiC y SiAlC), y el sólido SiAlA se sometió a un proceso de extracción para eliminar el surfactante CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) empleado en el proceso de síntesis (sólido SiAlE). Finalmente, el proceso anterior se repitió bajo reflujo (sólido SiAlR). Los mejores resultados se obtuvieron para el sólido SiAlR , alcanzando una alta selectividad a TAG. Estos resultados fueron atribuidos a la combinación de poros accesibles a los reactivos y productos, la estabilidad de la estructura y la alta acidez [155].

Por otro lado, D. S. da Silva y col. emplearon una serie de catalizadores comerciales basados en complejos de Sn (IV), como Bu_2SnCl_2 , Me_2SnCl_2 , BuSnCl_3 , $\text{Bu}_2\text{SnLau}_2$, $\text{BuSnO}(\text{OH})$ y Bu_2SnO . De todos ellos, el catalizador BuSnCl_3 condujo a los mejores resultados, debido a que, cuantos más ligandos alquil contenga el complejo, la acidez Lewis disminuye. Por este motivo, los otros catalizadores presentaron menor actividad [156].

Por su parte, K. Abida y col. sintetizaron catalizadores con propiedades magnéticas mediante el coating de nanopartículas de Fe_2O_3 en sílice por el método sol-gel. Posteriormente, se funcionalizó el sólido obtenido mediante impregnación húmeda con H_2SO_4 , lo que generó grupos SO_4^{2-} (sólido $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SO}_4^{2-}$). Los autores reportaron un 100% de selectividad a TAG, atribuido a la combinación de alta acidez con gran tamaño de poro [157].

Finalmente, F. Altino y col. emplearon complejos de Sb (SbCl_5 y SbCl_3) comerciales como catalizadores en la esterificación de glicerol con ácido acético. Los mejores resultados se obtuvieron empleando el catalizador SbCl_5 , debido a la mayor acidez Lewis que presenta. Esto se debe a que, cuantos más grupos Cl^- contenga el complejo, más acidez tipo Lewis tendrá el centro de Sb, dada la electronegatividad de estos sustituyentes [158].

En la Tabla 2-22 se muestra un resumen de los catalizadores reportados por diferentes autores, junto con las variables de reacción empleadas y los resultados obtenidos.

Tabla 2-22. Otros sólidos empleados como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. AA/G=relación molar de ácido acético/glicerol.

Catalizador	T(°C)	AA/G	t(h)	m _{cat} /m _{gli}	X _g (%)	S _{MAG} (%)	S _{DAG} (%)	S _{TAG} (%)	Ref.
MgF2-87	100	3	22	0,028	94,2	0	-	94,3*	[153]
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂	100	9	10	0,05	100	20	25	55	[141]
Sb ₂ O ₅	120	6	6	0,022	99	30	55	15	[154]
SiAIR	80	3	20	-	35	0	0	100	[155]
BuSnCl ₃	80	4	3	-	100	25,7	43,5	30,8	[156]
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @SO ₄ ²⁻	80	6	1	0,05	90	0	0	100	[157]
SbCl ₅	40	5	3	0,042	100	50	30	20	[158]

2.6 Mecanismos de reacción propuestos

Como ya se ha indicado, las reacciones de acetalización y esterificación ocurren en presencia de catalizadores ácidos, y pueden ser catalizadas tanto por sitios tipo Brønsted como por sitios Lewis. En esta sección, se describen brevemente los mecanismos propuestos para ambas reacciones, en presencia de ambos tipos de sitios.

Acetalización de glicerol con acetona

Para la acetalización de glicerol con acetona, todos los autores han reportado el mecanismo que se presenta en la Figura 2-7, el cual se inicia con la protonación del grupo carbonilo de la acetona, debido a la presencia de protones en el catalizador, lo que conduce casi rápidamente a la formación de un polo positivo en el átomo de carbono central de la acetona [5]. Luego, un grupo oxhidrilo primario del glicerol, adsorbido sobre la superficie del sólido, ataca a la carga positiva del átomo de carbono de la acetona, conduciendo a la formación de un hemiacetal adsorbido [3]. Posteriormente, la eliminación de una molécula de agua conduce a la formación de un carbocatión inestable, que puede ser atacado por dos oxhidrilos diferentes de la molécula, conduciendo a la formación del solketal o de su isómero, dependiendo de cuál sea el oxhidrilo que ataca al átomo de carbono.

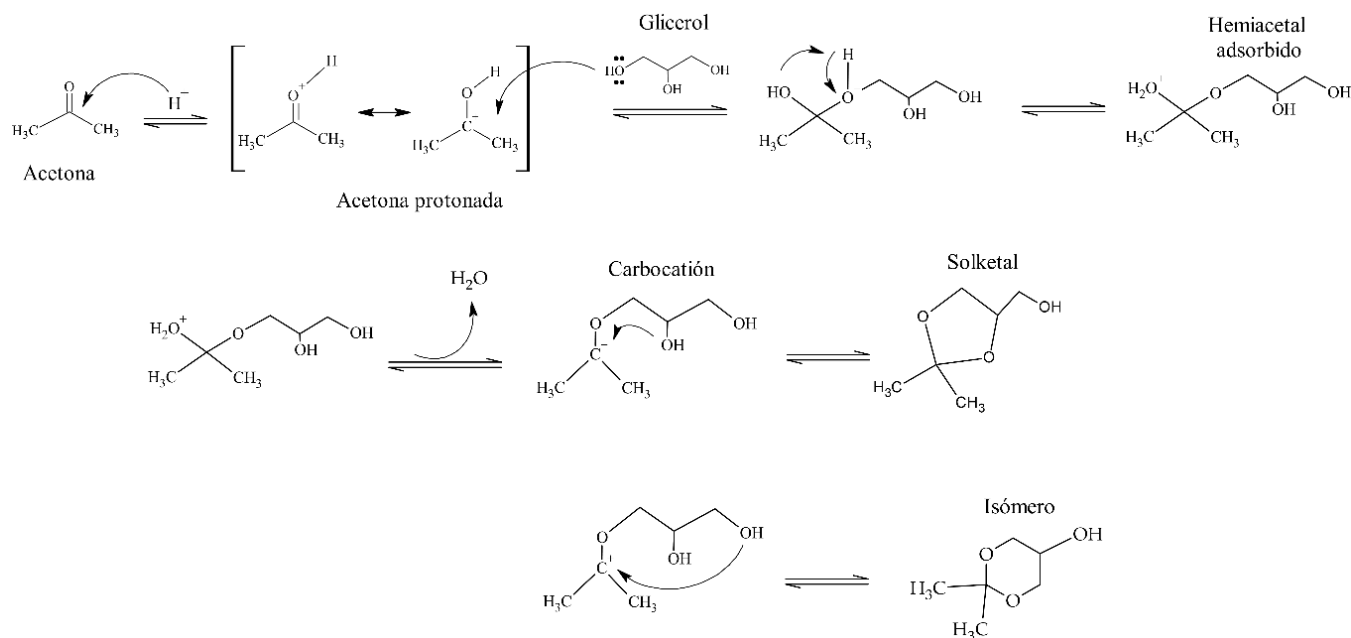


Figura 2-7. Mecanismo propuesto para la acetalización de glicerol con acetona.

Como se desarrolló previamente, la mayoría de los trabajos publicados respecto a la acetalización de glicerol con acetona reportan una selectividad al solketal superior al 95%. Estos resultados ponen de manifiesto que la formación del anillo de 5 miembros se encuentra favorecida con respecto a la formación del anillo de 6 miembros, independientemente del tipo de sólido utilizado, aspecto que se desarrolla en la Sección 4.3.1.

Con respecto a los catalizadores que presentan acidez tipo Lewis, Li y col. propusieron un mecanismo para la reacción catalizada por sitios Lewis, en el cual el metal del sitio activo juega un rol similar al de las reacciones de reducción Meerwein–Ponndorf–Verley y oxidación Oppenauer, coordinando y activando el grupo carbonilo de la acetona [119]. Posteriormente, el grupo oxhidrilo terminal del glicerol ataca al átomo de carbono del grupo carbonilo, acompañado de la formación de un enlace entre el carbono β del glicerol y el oxígeno del grupo carbonilo (Figura 2-8). Este mecanismo propuesto por Li y col. fue también reportado y adaptado por M. J. Da Silva y col., quienes emplearon SnF_2 como catalizadores [159].

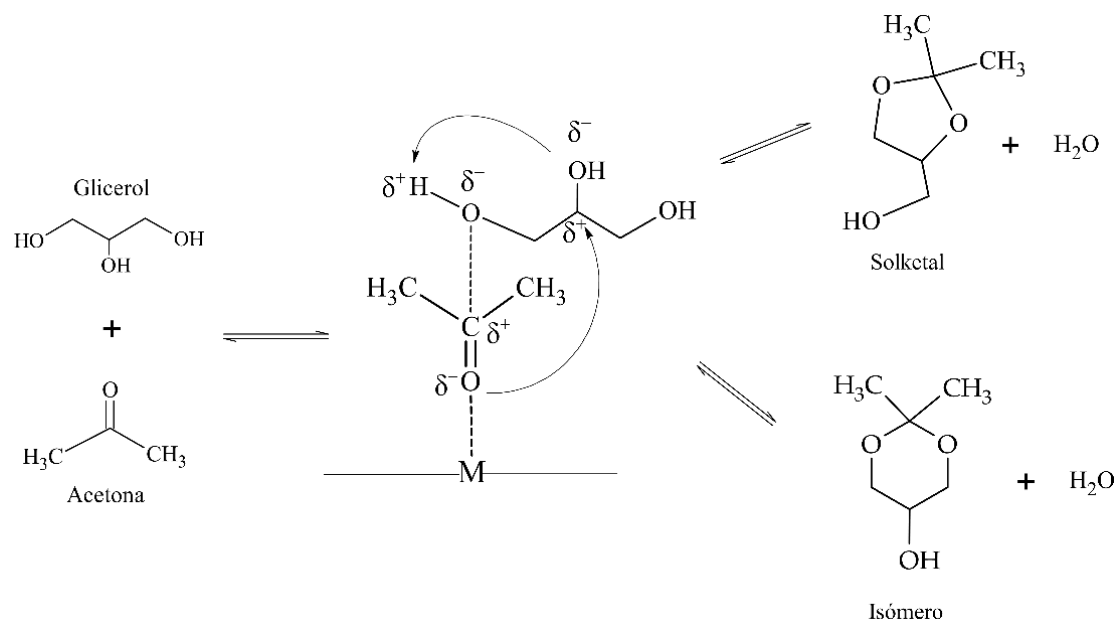


Figura 2-8. Mecanismo de acetilación de glicerol con acetona catalizada por sitios ácidos tipo Lewis.

Otros autores propusieron mecanismos de reacción en los que tanto sitios Lewis como Brønsted están presentes en el catalizador y forman parte del mecanismo (Figura 2-9). S. Priya y col. [160] propusieron un mecanismo combinado, en el cual el metal activa al grupo carbonilo de la acetona, permitiendo que el grupo oxhidrilo terminal del glicerol ataque al átomo de carbono de la acetona y se forme el hemiacetal. Posteriormente, uno de los grupos oxhidrilo del hemiacetal se protona por la presencia de sitios Brønsted en el catalizador, con la consecuente pérdida de una molécula de agua y la formación del solketal y su isómero de 6 miembros. Un mecanismo similar fue propuesto por E. Janiszewska y col. [161].

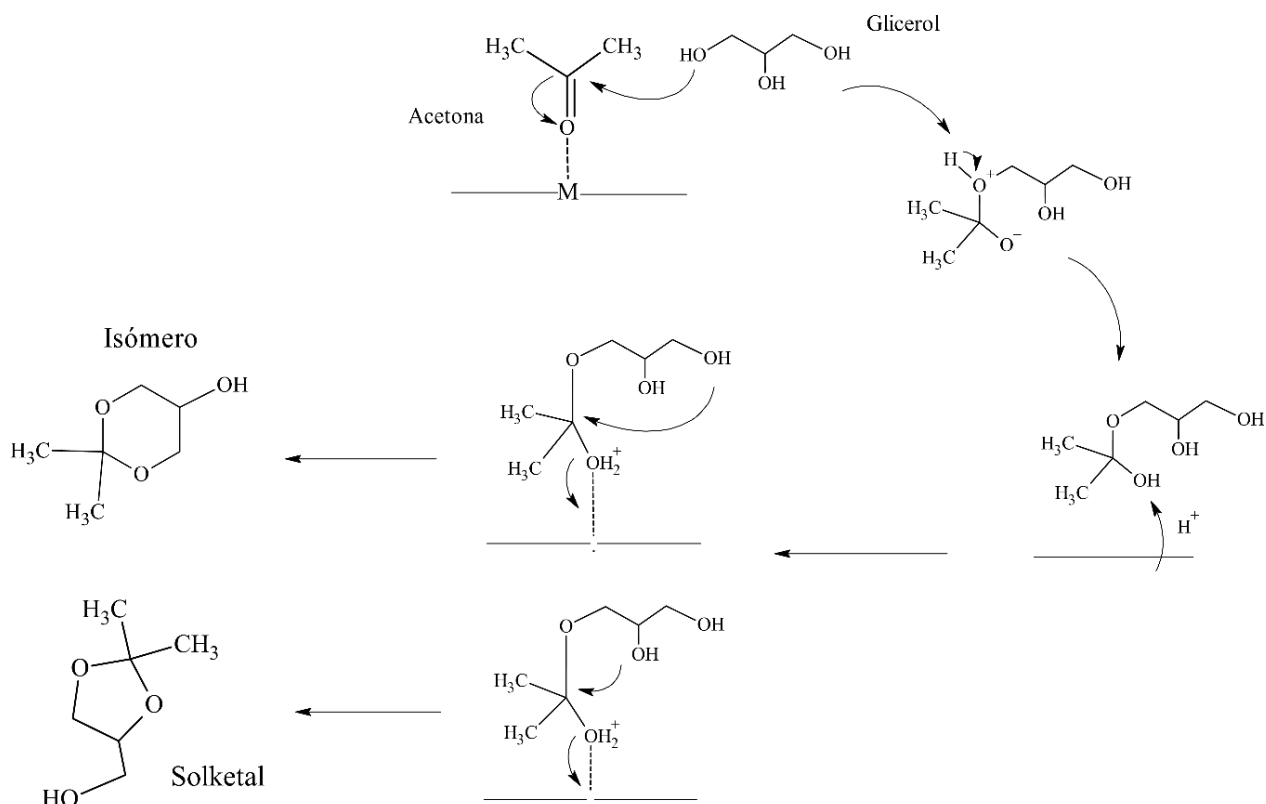


Figura 2-9. Mecanismo de reacción de la acetalización de glicerol con acetona catalizada por la combinación de sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis.

Esterificación de glicerol con ácido acético

En el caso de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, S. B. Tronca y col. propusieron el mecanismo que se presenta en la Figura 2-10, en el cual el sitio ácido activa el grupo carbonilo del ácido acético, aumentando su electrofilicidad. Luego, el grupo oxhidrilo del glicerol ataca al carbonilo activado, y la transferencia de un protón conduce a la formación de un complejo activado con la consecuente formación de agua. La eliminación de la molécula de agua conduce a la formación del MAG, y el mecanismo continúa secuencialmente para formar DAG y TAG [153]. Este mecanismo ha sido reportado también por otros autores, empleando sólidos con acidez tanto Brønsted como Lewis [107,111,138,153,155,162–165].

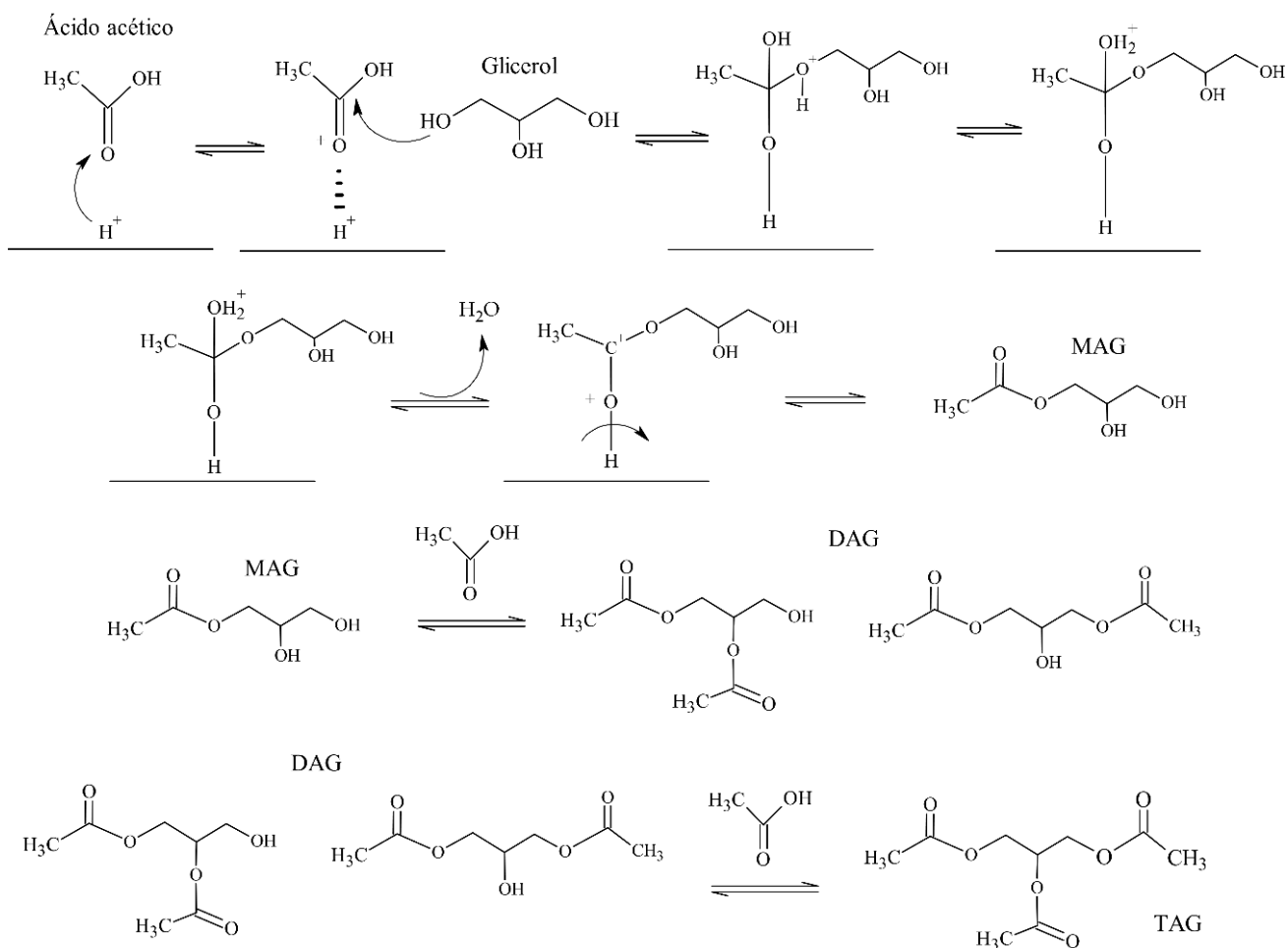


Figura 2-10. Mecanismo de esterificación de glicerol con ácido acético, adaptado del trabajo de S. Sandesh y col. [165].

Con respecto al mecanismo de reacción catalizada por sitios tipo Lewis, este resulta ser similar al descrito anteriormente, con la única diferencia de que involucra la presencia de un metal M^{n+} como electrófilo, facilitando la interacción entre el grupo carbonilo y el sitio ácido (Figura 2-11) [166].

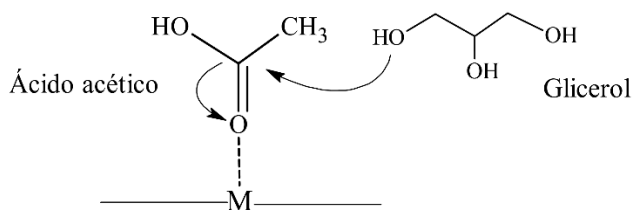


Figura 2-11. Activación del grupo carbonilo del ácido acético por la presencia de un sitio ácido tipo Lewis.

2.7 Tipo de reactores empleados

2.7.1 Reactores Batch

Los reactores tipo Batch son los más empleados a escala laboratorio para evaluar la performance de los catalizadores desarrollados, dado que permiten evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores en función de ciertas variables de reacción, como la temperatura y el tiempo. En este sentido, este tipo de reactores permiten desarrollar modelos cinéticos mediante la evaluación de la evolución de la actividad con el tiempo de reacción. Dado que todos los catalizadores discutidos en las secciones anteriores fueron evaluados en reactores Batch, éstos no serán desarrollados en esta sección.

2.7.2 Reactores continuos

El desarrollo de procesos continuos permite aumentar la eficiencia de transferencia de masa y energía y facilita el escalado, además de asegurar la calidad constante del producto obtenido [167]. A continuación, se describen brevemente algunos de los trabajos publicados.

Acetalización de glicerol con acetona

Con respecto a la acetalización de glicerol con acetona, diversos trabajos han sido llevados a cabo, utilizando principalmente resinas de intercambio y zeolitas como catalizadores. J. A. Marksimov y col. llevaron a cabo la reacción de síntesis de solketal en un proceso continuo, utilizando diferentes catalizadores, como zeolitas beta, Mordenita y HY, un polímero F-4SF (análogo al polímero sulfonado Nafion) y la resina sulfonada KU-2. Los mejores resultados se obtuvieron para el catalizador KU-2, con una relación molar acetona/glicerol de 2, una temperatura de 70°C y una velocidad espacial de 0,6 h⁻¹. No obstante, no se detallan las características del reactor empleado [168].

M. Shirani y col. estudiaron la reacción de síntesis de solketal en un proceso continuo utilizando una resina Purolite® PD206 como catalizador. El reactor consiste en un tubo de acero inoxidable 316, en el cual ingresa una mezcla de acetona, glicerol y etanol como cosolvente, impulsados mediante una bomba HPLC. Como variables de reacción, se estudiaron la masa de catalizador, la relación molar acetona/glicerol, la temperatura, la presión y el caudal de alimentación. De acuerdo con los resultados obtenidos, los mejores valores de temperatura, presión, masa de catalizador, caudal y relación molar acetona/glicerol resultaron ser 20°C, 120 bar, 0,77 g, 0,1 ml min⁻¹ y 5, respectivamente. El rendimiento obtenido bajo estas condiciones fue del 95%, con un 100% de selectividad a solketal [169].

Por su parte, Malaya R. Nanda y col. [170] realizaron un estudio de la actividad de diferentes catalizadores en la síntesis de solketal, como resinas Amberlyst 36 Wet y Dry, Zeolita beta en su forma ácida, Montmorilonita K10, zirconia sulfatada y Polymax 845 (un polímero ácido). Las experiencias fueron llevadas a cabo en un reactor continuo de acero inoxidable 316 con flujo descendente, calentado mediante un horno. La mezcla de glicerol, acetona y etanol como solvente fue bombeada al reactor mediante una bomba HPLC. Bajo

las mismas condiciones de reacción, los catalizadores estudiados presentaron el siguiente orden de actividad: Amberlyst Wet \approx Zeolita \approx Amberlyst Dry $>$ Zirconia sulfatada $>$ montmorilonita $>$ Polymax. Este comportamiento se atribuyó principalmente a la mayor cantidad de sitios ácidos que poseen los catalizadores más activos. Los autores obtuvieron el mayor rendimiento a solketal (88%) llevando a cabo las experiencias utilizando Amberlyst Wet como catalizador y las siguientes condiciones de reacción: 40°C, 600 psi, WHSV=4h⁻¹ y una relación molar de acetona/glicerol de 6.

Paula A. Olivera y col. estudiaron la reacción de síntesis de solketal en un reactor continuo a presión atmosférica [171]. El dispositivo experimental consistió en tres columnas empacadas con diferente volumen, lo que permitió estudiar el efecto de la masa de catalizador. La primera con 7 g de catalizador y un volumen de 12,4 ml, la segunda con 3 g de catalizador y un volumen de 5,5 ml y la tercera con una masa de catalizador de 1g y un volumen de 2,4 ml. Las variables operativas estudiadas fueron el caudal (0,1-1 ml min⁻¹), la temperatura (30-50°C), el tipo de catalizador (Amberlyst-15 o Montmorilonita K10), la cantidad de catalizador (1-7 g), la relación molar de reactivos (2-20) y el solvente utilizado para homogeneizar la mezcla reactiva (dimetilsulfóxido o dimetilformamida). Los resultados mostraron que, para obtener la máxima conversión de glicerol, la reacción debe ser llevada a cabo a una temperatura de 50°C, con un caudal de 1 ml min⁻¹, una masa de catalizador Amberlyst -15 de 7 g, una relación molar de acetona glicerol de 20 y dimetilformamida como solvente. Bajo estas condiciones, la conversión de glicerol fue del 92% con una selectividad a solketal del 96%.

Lakhya Jyoti Konwar y col. llevaron a cabo la reacción de acetalización de glicerol con acetona en un reactor continuo Pyrex con un lecho de catalizador de 0,5 g, soportado a ambos lados por una columna de 1 mm de lecho de vidrio. La mezcla reactiva con etanol como solvente fue impulsada con diferentes caudales mediante una bomba HPLC, a diferentes temperaturas (30-50°C) y diferente relación molar acetona/glicerol (6 y 8). Las experiencias fueron llevadas a cabo a presión atmosférica. Como catalizador, los autores sintetizaron carbones sulfonados a partir de lignosulfonato de sodio, el cual fue sometido a pirólisis a baja temperatura y a un intercambio ácido con H₂SO₄.

Los resultados mostraron que, para alcanzar el mayor rendimiento a solketal, se debe operar a una temperatura de 30°C, una relación molar acetona/glicerol de 8, un caudal de 0,1 ml min⁻¹. Bajo estas condiciones, es posible alcanzar una conversión de glicerol del 92%, con una selectividad a solketal del 99,5% [172].

Mortaza Aghbashlo y col. emplearon métodos teóricos para optimizar las variables operativas de un reactor continuo de síntesis de solketal, con el objetivo de maximizar la eficiencia exergética y minimizar la exergía destruida. Para ello, utilizaron también datos experimentales empleando un reactor continuo. El reactor consta de un tubo de acero inoxidable 316 con una determinada cantidad de catalizador (resina PD206) en su interior, mezclado con vidrio Pyrex. La mezcla reactiva con etanol como solvente fue bombeada por una bomba HPLC. Diferentes experiencias fueron llevadas a cabo variando la temperatura, la presión, la relación molar acetona/glicerol, el caudal y la cantidad de catalizador.

Los resultados mostraron que el caudal presenta el mayor efecto sobre la eficiencia exergética, mientras que la presión tiene el menor efecto. Las condiciones óptimas fueron las siguientes: 40,66 °C, 42,31 bar, caudal de 0,49 ml min⁻¹, relación molar acetona glicerol de 4,97 y 0,5 g de catalizador. Bajo estas condiciones, la eficiencia exergética fue del 90,36%, minimizando la exergía destruida [173].

Ana Cornejo y col. llevaron a cabo la reacción de síntesis de solketal en un reactor continuo a escala banco en ausencia de solvente, con el objetivo de verificar los resultados obtenidos del estudio termodinámico y cinético previamente estudiado en un reactor batch. El reactor continuo está constituido por un reactor tubular de lecho fijo, con resina Purolite® CT-275 como catalizador, diluida con carburo de silicio. Las experiencias fueron llevadas a cabo en las mismas condiciones que las experiencias en batch, verificando un error de entre un 5 y un 10% respecto a los valores predichos, lo que valida los modelos propuestos [6].

V. Domínguez-Barroso y col. sintetizaron carbones sulfonados como catalizadores mediante pirólisis de celulosa con posterior oxidación con HNO₃ y tratamiento con ácido metanosulfónico. Estos sólidos fueron evaluados inicialmente en un reactor batch, de forma de optimizar la temperatura, tiempo de reacción y relación molar de acetona/glicerol. Posteriormente, la reacción fue llevada a cabo en un reactor continuo de flujo descendente, conectado a un equipo de destilación. En este sistema se evaluó el efecto del caudal másico de glicerol por gramo de catalizador (WHSV=2,9-8,9 h⁻¹) para una relación molar de glicerol/acetona de 8 y una temperatura de 57°C. Los resultados mostraron que, para un valor de WHSV de 2,9 h⁻¹, se alcanzó conversión completa del glicerol con 99% de selectividad a solketal. Un aumento en el valor de WHSV condujo a una disminución de la conversión, debido a que el tiempo de residencia disminuye [174].

Jolanta Kowalska-Kuś y col. [175] llevaron a cabo la reacción de síntesis de solketal en un reactor tubular continuo de flujo descendente a presión atmosférica, utilizando zeolitas ZSM5, beta y Mordenita como catalizadores, los cuales fueron mezclados con sílica para formar el lecho. A su vez, los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento con NaOH para eliminar parcialmente el silicio y con ácido cítrico para eliminar el aluminio residual. Las zeolitas sin modificar se denominaron H-ZSM5(P), H-Beta(P) y H-Mordenita(P) y las zeolitas modificadas se denominaron H-ZSM5(H), H-Beta(H) y H-Mordenita(H). Todos los catalizadores fueron evaluados en la síntesis de solketal en un proceso continuo a 50°C, 1 atm de presión, una relación molar de acetona/glicerol igual a 3 y un valor de WHSV de 3,4 h⁻¹. En cuanto a las zeolitas sin modificar, se observó que los sólidos H-Beta(P) y H-Mordenita(P) presentaron actividad alta en la reacción, mientras que el sólido H-ZSM5(P) condujo a conversiones bajas de glicerol. Esto se atribuyó al pequeño tamaño de poro de la zeolita ZSM5, lo que conduce a problemas difusionales. No obstante, luego de ser tratado, el sólido H-ZSM5(H) presentó una conversión del 90%, debido a la generación de mesoporosidad por el *leaching* de silicio y aluminio de la estructura, mientras que los sólidos H-Beta(H) y H-Mordenita(H) no modificaron significativamente su actividad. Posteriormente, se evaluó el efecto del aumento de WHSV sobre la productividad (Kg solketal/Kg catalizador h). Los resultados mostraron que un aumento de WHSV conduce a un incremento de la productividad.

Esterificación de glicerol con ácido acético

Pocos autores han reportado el estudio de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético en procesos continuos, dado que la mayoría de ellos estudiaron el proceso de destilación reactiva, cuyos trabajos fueron desarrollados en secciones anteriores. En este sentido, H. Rastegari y col. son los únicos que han estudiado la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético en un proceso continuo. Los autores emplearon un reactor de vidrio Pyrex, demostrando que las principales variables operativas son la relación molar AA/G, la temperatura y el caudal de alimentación. Además, utilizaron una zeolita HB como catalizador, alcanzando una conversión de glicerol del 26% con una selectividad a MAG del 91% [163].

2.8 Conclusiones parciales

En el presente capítulo se describen brevemente los principales trabajos científicos reportados sobre las reacciones de acetalización y esterificación de glicerol. Se detallan los diferentes catalizadores investigados, indicando las condiciones de reacción empleadas y destacando los mejores resultados. De este análisis, surgen las siguientes conclusiones:

- De la evolución de las publicaciones en estos últimos años se desprende el creciente interés que ha tenido la temática, sobre todo a partir de la década de 1990.
- Los países que más han contribuido con publicaciones relacionadas con las reacciones de acetalización y esterificación de glicerol son, en su mayoría, países que tienen capacidad de producción de biodiesel y, por lo tanto, disponen de glicerol.
- Las características generales de los catalizadores sólidos necesarias para alcanzar buenos rendimientos a los productos deseados en ambas reacciones (solketal y acetil gliceroles) resultan de la combinación de una alta densidad de sitios ácidos con un gran tamaño de poro.
- De todos los catalizadores heterogéneos estudiados en la acetalización de glicerol con acetona, los que presentan mayor actividad son las zeolitas, las resinas de intercambio y los carbones funcionalizados, logrando alcanzar conversiones de glicerol superiores al 90%, con selectividad a solketal mayor al 95% en la mayoría de los casos.
- En el caso del acético, los catalizadores heterogéneos que presentaron mayor actividad y selectividad a los productos más sustituidos (DAG y TAG) fueron los carbones funcionalizados, las arcillas y las zirconias sulfonadas, logrando alcanzar selectividades a TAG superiores al 90%, con conversión completa de glicerol.
- Las arcillas funcionalizadas, como la bentonita disponible en nuestro país, tienen un costo significativamente menor a las zeolitas, resinas de intercambio o carbones funcionalizados, y han sido investigadas con menor extensión que el resto de los catalizadores heterogéneos. Además, han demostrado ser activas en ambas reacciones.

2.9 Referencias

1. Wade, L.C. *L. C. Wade, Jr.*; Pearson Ed.; 2004; ISBN 8420541028.
2. Scopus Available online: <https://www.scopus.com/>.
3. Nanda, M.R.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H.S.; Poirier, M.A.; Xu, C.C. Thermodynamic and Kinetic Studies of a Catalytic Process to Convert Glycerol into Solketal as an Oxygenated Fuel Additive. *Fuel* **2014**, *117*, 470–477, doi:10.1016/j.fuel.2013.09.066.
4. Dmitriev, G.S.; Terekhov, A. V.; Zhanaveskin, L.N.; Khadzhiev, S.N.; Zhanaveskin, K.L.; Maksimov, A.L. Choice of a Catalyst and Technological Scheme for Synthesis of Solketal. *Russ. J. Appl. Chem.* **2016**, *89*, 1619–1624, doi:10.1134/S1070427216100094.
5. Moreira, M.N.; Faria, R.P.V.; Ribeiro, A.M.; Rodrigues, A.E. Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone: Catalyst Selection and Thermodynamic and Kinetic Reaction Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 17746–17759, doi:10.1021/acs.iecr.9b03725.
6. Cornejo, A.; Campoy, M.; Barrio, I.; Navarrete, B.; Lázaro, J. Solketal Production in a Solvent-Free Continuous Flow Process: Scaling from Laboratory to Bench Size. *React. Chem. Eng.* **2019**, *4*, 1803–1813, doi:10.1039/c9re00083f.
7. Vannucci, J.A.; Nichio, N.N.; Pompeo, F. Solketal Synthesis from Ketalization of Glycerol with Acetone: A Kinetic Study over a Sulfated Zirconia Catalyst. *Catal. Today* **2020**, doi:10.1016/j.cattod.2020.10.005.
8. Liao, X.; Zhu, Y.; Wang, S.G.; Chen, H.; Li, Y. Theoretical Elucidation of Acetylating Glycerol with Acetic Acid and Acetic Anhydride. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *94*, 64–70, doi:10.1016/j.apcatb.2009.10.021.
9. Jayakumar, M.; Karmegam, N.; Gundupalli, M.P.; Bizuneh Gebeyehu, K.; Tessema Asfaw, B.; Chang, S.W.; Ravindran, B.; Kumar Awasthi, M. Heterogeneous Base Catalysts: Synthesis and Application for Biodiesel Production – A Review. *Bioresour. Technol.* **2021**, *331*, doi:10.1016/j.biortech.2021.125054.
10. Suriyapradilok, N.; Kitiyanan, B. Synthesis of Solketal from Glycerol and Its Reaction with Benzyl Alcohol. *Energy Procedia* **2011**, *9*, 63–69, doi:10.1016/j.egypro.2011.09.008.
11. Mushrush, G.W.; Stalick, W.M.; Beal, E.J.; Basu, S.C.; Eric Slone, J.; Cummings, J. The Synthesis of Acetals and Ketals of the Reduced Sugar Mannose as Fuel System Icing Inhibitors. *Pet. Sci. Technol.* **1997**, *15*, 237–244, doi:10.1080/10916469708949654.
12. Bruchmann Preparation of Cyclic Acetals or Ketals 1999.
13. García, E.; Laca, M.; Pérez, E.; Garrido, A.; Peinado, J. New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component. *Energy and Fuels* **2008**, *22*, 4274–4280, doi:10.1021/ef800477m.
14. Menezes, F.D.L.; Guimaraes, M.D.O.; Da Silva, M.J. Highly Selective SnCl₂-Catalyzed Solketal Synthesis at Room Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 16709–16713, doi:10.1021/ie402240j.
15. Zaher, S.; Christ, L.; Abd El Rahim, M.; Kanj, A.; Karamé, I. Green Acetalization of Glycerol and

- Carbonyl Catalyzed by $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Mol. Catal.* **2017**, *438*, 204–213, doi:10.1016/j.mcat.2017.06.006.
16. Vekariya, R.L. A Review of Ionic Liquids: Applications towards Catalytic Organic Transformations. *J. Mol. Liq.* **2017**, *227*, 44, doi:10.1016/j.molliq.2016.11.123.
 17. Ji, Y.; Zhang, T.; Gui, X.; Shi, H.J.; Yun, Z. Solventless Ketalization of Glycerol to Solketal with Acetone over the Ionic Liquid $[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_{14}\text{H}_{29}][\text{TsO}]$. *Chinese J. Chem. Eng.* **2020**, *28*, 158–164, doi:10.1016/j.cjche.2019.07.019.
 18. Gui, Z.; Zahrtmann, N.; Saravanamurugan, S.; Reyero, I.; Qi, Z.; Bañares, M.A.; Riisager, A.; Garcia-Suarez, E.J. Brønsted Acid Ionic Liquids (BAILs) as Efficient and Recyclable Catalysts in the Conversion of Glycerol to Solketal at Room Temperature. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 5869–5873, doi:10.1002/slct.201601600.
 19. Li, L.; Yu, S.T.; Xie, C.X.; Liu, F.S.; Li, H.J. Synthesis of Glycerol Triacetate Using Functionalized Ionic Liquid as Catalyst. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2009**, *84*, 1649–1652, doi:10.1002/jctb.2223.
 20. Liu, X.; Ma, H.; Wu, Y.; Wang, C.; Yang, M.; Yan, P.; Welz-Biermann, U. Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Double SO_3H -Functionalized Ionic Liquids as Recoverable Catalysts. *Green Chem.* **2011**, *13*, 697–701, doi:10.1039/c0gc00732c.
 21. Keogh, J.; Tiwari, M.S.; Manyar, H. Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Nitrogen-Based Brønsted-Acidic Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 17235–17243, doi:10.1021/acs.iecr.9b01223.
 22. Busca, G. *Zeolites and Other Structurally Microporous Solids as Acid–Base Materials*; 2014; Vol. 1; ISBN 9780444595249.
 23. Database of Zeolite Structures Available online: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
 24. da Silva, C.X.A.; Gonçalves, V.L.C.; Mota, C.J.A. Water-Tolerant Zeolite Catalyst for the Acetalisation of Glycerol. *Green Chem.* **2009**, *11*, 38–41, doi:10.1039/b813564a.
 25. Manjunathan, P.; Maradur, S.P.; Halgeri, A.B.; Shanbhag, G. V. 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.* **2015**, *396*, 47–54, doi:10.1016/j.molcata.2014.09.028.
 26. Sandesh, S.; Halgeri, A.B.; Shanbhag, G. V. Utilization of Renewable Resources: Condensation of Glycerol with Acetone at Room Temperature Catalyzed by Organic-Inorganic Hybrid Catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *401*, 73–80, doi:10.1016/j.molcata.2015.02.015.
 27. Kowalska-Kus, J.; Held, A.; Frankowski, M.; Nowinska, K. Solketal Formation from Glycerol and Acetone over Hierarchical Zeolites of Different Structure as Catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2017**, *426*, 205–212, doi:10.1016/j.molcata.2016.11.018.
 28. Rossa, V.; Pessanha, Y.D.S.P.; Díaz, G.C.; Câmara, L.D.T.; Pergher, S.B.C.; Aranda, D.A.G. Reaction Kinetic Study of Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 479–488, doi:10.1021/acs.iecr.6b03581.

29. Rossa, V.; Treichel, H.; Alexandre, D.; Aranda, G. Transformation of Glycerol Into Solketal By Beta and Ferrierite Acid. **2017**, 101–112.
30. Da Silva, L.S.; Araki, C.A.; Marcucci, S.M.P.; Da Silva, V.L. dos S.T.; Arroyo, P.A. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 Zeolites with Different Crystal Sizes: Effect on Acidity and Mesoporous Initiation. *Mater. Res.* **2019**, *22*, doi:10.1590/1980-5373-MR-2018-0872.
31. Saini, B.; Tathod, A.P.; Saxena, S.K.; Arumugam, S.; Viswanadham, N. Sustainable Upgrade of Bioderived Glycerol to Solketal through Acetalization over Metal-Free Mordenite Catalysts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 1172–1181, doi:10.1021/acssuschemeng.1c06330.
32. Venkatesha, N.J.; Bhat, Y.S.; Jai Prakash, B.S. Dealuminated BEA Zeolite for Selective Synthesis of Five-Membered Cyclic Acetal from Glycerol under Ambient Conditions. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 18824–18833, doi:10.1039/c6ra01437b.
33. Talebian-Kiakalaieh, A.; Tarighi, S. Hierarchical Faujasite Zeolite-Supported Heteropoly Acid Catalyst for Acetalization of Crude-Glycerol to Fuel Additives. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *79*, 452–464, doi:10.1016/j.jiec.2019.07.021.
34. Ferreira, C.; Araujo, A.; Calvino-Casilda, V.; Cutrufello, M.G.; Rombi, E.; Fonseca, A.M.; Bañares, M.A.; Neves, I.C. Y Zeolite-Supported Niobium Pentoxide Catalysts for the Glycerol Acetalization Reaction. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *271*, 243–251, doi:10.1016/j.micromeso.2018.06.010.
35. Rahaman, M.S.; Phung, T.K.; Hossain, M.A.; Chowdhury, E.; Tulaphol, S.; Lalvani, S.B.; O’Toole, M.; Willing, G.A.; Jasinski, J.B.; Crocker, M.; et al. Hydrophobic Functionalization of HY Zeolites for Efficient Conversion of Glycerol to Solketal. *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, *592*, 117369, doi:10.1016/j.apcata.2019.117369.
36. Li, Y.; Xie, Q.; Wang, M.; Wang, Z.; Liu, J.; Du, Y.; Zhang, D.; Liu, M.; Zhang, G.; Jin, X.; et al. Fe³⁺ and Chlorotrimethylsilane Modified NaY Catalysts Display Enhanced Activity and Durability for Acetalization of Glycerol to Solketal. *Chem. Eng. J.* **2023**, *452*, 139303, doi:10.1016/j.cej.2022.139303.
37. Gonçalves, V.L.C.; Pinto, B.P.; Silva, J.C.; Mota, C.J.A. Acetylation of Glycerol Catalyzed by Different Solid Acids. *Catal. Today* **2008**, *133–135*, 673–677, doi:10.1016/j.cattod.2007.12.037.
38. Dalla Costa, B.O.; Decolatti, H.P.; Legnoverde, M.S.; Querini, C.A. Influence of Acidic Properties of Different Solid Acid Catalysts for Glycerol Acetylation. *Catal. Today* **2017**, *289*, 222–230, doi:10.1016/j.cattod.2016.09.015.
39. Popova, M.; Lazarova, H.; Kalvachev, Y.; Todorova, T.; Szegedi, Á.; Shestakova, P.; Mali, G.; Dasireddy, V.D.B.C.; Likozar, B. Zr-Modified Hierarchical Mordenite as Heterogeneous Catalyst for Glycerol Esterification. *Catal. Commun.* **2017**, *100*, 10–14, doi:10.1016/j.catcom.2017.06.009.
40. Chakrabarti, A.; Sharma, M.M. Cationic Ion Exchange Resins as Catalyst. *React. Polym.* **1993**, *20*, 1–45, doi:10.1016/0923-1137(93)90064-M.

41. Harmer, M.A.; Sun, Q. Solid Acid Catalysis Using Ion-Exchange Resins. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *221*, 45–62, doi:10.1016/S0926-860X(01)00794-3.
42. Lopes, N.F.; Caiado, M.; Canhao, P.; Castanheiro, J.E. Synthesis of Bio-Fuel Additives from Glycerol over Poly(Vinyl Alcohol) with Sulfonic Acid Groups. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2015**, *37*, 1928–1936, doi:10.1080/15567036.2012.704485.
43. Churipard, S.R.; Manjunathan, P.; Chandra, P.; Shanbhag, G. V.; Ravishankar, R.; Rao, P.V.C.; Sri Ganesh, G.; Halgeri, A.B.; Maradur, S.P. Remarkable Catalytic Activity of a Sulfonated Mesoporous Polymer (MP-SO₃H) for the Synthesis of Solketal at Room Temperature. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 5745–5751, doi:10.1039/c7nj00211d.
44. Laskar, I.B.; Rajkumari, K.; Gupta, R.; Rokhum, L. Acid-Functionalized Mesoporous Polymer-Catalyzed Acetalization of Glycerol to Solketal, a Potential Fuel Additive under Solvent-Free Conditions. *Energy and Fuels* **2018**, *32*, 12567–12576, doi:10.1021/acs.energyfuels.8b02948.
45. Santos-Vieira, I.C.M.S.; Mendes, R.F.; Paz, F.A.A.; Rocha, J.; Simões, M.M.Q. Solketal Production via Solvent-Free Acetalization of Glycerol over Triphosphonic-Lanthanide Coordination Polymers. *Catalysts* **2021**, *11*, doi:10.3390/catal11050598.
46. Tokuyama, H.; Ohno, H.; Fujita, T. Effect of Polymer Matrices of Gels Bearing a Sulfo Group on Their Catalytic Properties for Acetalization of Glycerol to Solketal and Esterification of Oleic Acid to Ethyl Oleate. *React. Funct. Polym.* **2021**, *165*, 104943, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104943.
47. Faria, R.P.V.; Gonçalves, J.C.; Corrêa, I.; Ribeiro, A.M.; Rodrigues, A.E. Improving the Performance of a Simulated Moving Bed Reactor for the Synthesis of Solketal by Implementing Multifeed Strategy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, *61*, 14531–14545, doi:10.1021/acs.iecr.2c01352.
48. Corrêa, I.; Faria, R.P.V.; Rodrigues, A.E. Continuous Valorization of Glycerol into Solketal: From the Fixed-Bed Adsorptive Reactor to the Simulated Moving-Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, *61*, 4017–4030, doi:10.1021/acs.iecr.1c04832.
49. Yang, J.; Li, N.; Ma, W.J.; Zhou, J.H.; Sun, H.Z. Synthesis of Solketal with Catalyst Sulfonic Acid Resin. *Adv. Mater. Res.* **2014**, *830*, 176–179, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.830.176.
50. Nandan, D.; Sreenivasulu, P.; Sivakumar Konathala, L.N.; Kumar, M.; Viswanadham, N. Acid Functionalized Carbon-Silica Composite and Its Application for Solketal Production. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *179*, 182–190, doi:10.1016/j.micromeso.2013.06.004.
51. Esteban, J.; Ladero, M.; García-Ochoa, F. Kinetic Modelling of the Solventless Synthesis of Solketal with a Sulphonic Ion Exchange Resin. *Chem. Eng. J.* **2015**, *269*, 194–202, doi:10.1016/j.cej.2015.01.107.
52. Ilgen, O.; Yerlikaya, S.; Akyurek, F.O. Synthesis of Solketal from Glycerol and Acetone over Amberlyst-46 to Produce an Oxygenated Fuel Additive. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2017**, *61*, 144–148, doi:10.3311/PPch.8895.
53. Sulistyono, H.; Hapsari, I.; Budhijanto; Sediawan, W.B.; Rahayu, S.S.; Azis, M.M. Heterogeneous

- Catalytic Reaction of Glycerol with Acetone for Solketal Production. *MATEC Web Conf.* **2019**, 268, 07004, doi:10.1051/mateconf/201926807004.
54. Jiang, Y.; Li, X.; Zhao, H.; Hou, Z. Esterification of Glycerol with Acetic Acid over SO₃H-Functionalized Phenolic Resin. *Fuel* **2019**, 255, 115842, doi:10.1016/j.fuel.2019.115842.
55. Mou, R.; Wang, X.; Wang, Z.; Zhang, D.; Yin, Z.; Lv, Y.; Wei, Z. Synthesis of Fuel Bioadditive by Esterification of Glycerol with Acetic Acid over Hydrophobic Polymer-Based Solid Acid. *Fuel* **2021**, 302, 121175, doi:10.1016/j.fuel.2021.121175.
56. Hasabnis, A.; Mahajani, S. Entrainer-Based Reactive Distillation for Esterification of Glycerol with Acetic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 9058–9067, doi:10.1021/ie100937p.
57. Hung, S.K.; Lee, C.C.; Lee, H.Y.; Lee, C.L.; Chien, I.L. Improved Design and Control of Triacetin Reactive Distillation Process for the Utilization of Glycerol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 11989–12002, doi:10.1021/ie500346w.
58. Rastegari, H.; Ghaziaskar, H.S.; Yalpani, M.; Shafiei, A. Development of a Continuous System Based on Azeotropic Reactive Distillation to Enhance Triacetin Selectivity in Glycerol Esterification with Acetic Acid. *Energy and Fuels* **2017**, 31, 8256–8262, doi:10.1021/acs.energyfuels.7b01068.
59. Li, H.; Li, J.; Li, X.; Gao, X. Esterification of Glycerol and Acetic Acid in a Pilot-Scale Reactive Distillation Column: Experimental Investigation, Model Validation, and Process Analysis. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2018**, 89, 56–66, doi:10.1016/j.jtice.2018.05.009.
60. Liao, X.; Zhu, Y.; Wang, S.G.; Li, Y. Producing Triacetyl glycerol with Glycerol by Two Steps: Esterification and Acetylation. *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 988–993, doi:10.1016/j.fuproc.2009.03.015.
61. Dosuna-Rodríguez, I.; Gaigneaux, E.M. Glycerol Acetylation Catalysed by Ion Exchange Resins. *Catal. Today* **2012**, 195, 14–21, doi:10.1016/j.cattod.2012.04.031.
62. Zhou, L.; Al-Zaini, E.; Adesina, A.A. Catalytic Characteristics and Parameters Optimization of the Glycerol Acetylation over Solid Acid Catalysts. *Fuel* **2013**, 103, 617–625, doi:10.1016/j.fuel.2012.05.042.
63. Bedogni, G.A.; Padró, C.L.; Okulik, N.B. A Combined Experimental and Computational Study of the Esterification Reaction of Glycerol with Acetic Acid. *J. Mol. Model.* **2014**, 20, doi:10.1007/s00894-014-2167-y.
64. Reinoso, D.M.; Tonetto, G.M. Bioadditives Synthesis from Selective Glycerol Esterification over Acidic Ion Exchange Resin as Catalyst. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, 6, 3399–3407, doi:10.1016/j.jece.2018.05.027.
65. Banu, I.; Bozga, G.; Bumbac, G.; Vintila, A.; Velea, S.; Galan, A.M.; Bombos, M.; Blajan, O.; Crucean, A.C. A Kinetic Study of Glycerol Esterification with Acetic Acid over a Commercial Amberlyst-35 Ion Exchange Resin. *Rev. Chim.* **2019**, 70, 2325–2329, doi:10.37358/rc.19.7.7332.
66. Caballero, K. V.; Guerrero-Amaya, H.; Baldovino-Medrano, V.G. Revisiting Glycerol Esterification

- with Acetic Acid over Amberlyst-35 via Statistically Designed Experiments: Overcoming Transport Limitations. *Chem. Eng. Sci.* **2019**, *207*, 91–104, doi:10.1016/j.ces.2019.06.003.
67. Besson, M.; Gallezot, P.; Perrard, A.; Pinel, C. Active Carbons as Catalysts for Liquid Phase Reactions. *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 160–165, doi:10.1016/j.cattod.2005.02.037.
 68. Boehm, H. -P Functional Groups on the Surfaces of Solids. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1966**, *5*, 533–544, doi:10.1002/anie.196605331.
 69. Schröder, E.; Thomauske, K.; Weber, C.; Hornung, A.; Tumiatti, V. Experiments on the Generation of Activated Carbon from Biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *79*, 106–111, doi:10.1016/j.jaap.2006.10.015.
 70. Duan, D.; Chen, D.; Huang, L.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Xiao, G.; Zhang, W.; Lei, H.; Ruan, R. Activated Carbon from Lignocellulosic Biomass as Catalyst: A Review of the Applications in Fast Pyrolysis Process. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2021**, *158*, 105246, doi:10.1016/j.jaap.2021.105246.
 71. Sánchez, J.A.; Hernández, D.L.; Moreno, J.A.; Mondragón, F.; Fernández, J.J. Alternative Carbon Based Acid Catalyst for Selective Esterification of Glycerol to Acetylgllycerols. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *405*, 55–60, doi:10.1016/j.apcata.2011.07.027.
 72. Galhardo, T.S.; Simone, N.; Gonçalves, M.; Figueiredo, F.C.A.; Mandelli, D.; Carvalho, W.A. Preparation of Sulfonated Carbons from Rice Husk and Their Application in Catalytic Conversion of Glycerol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1381–1389, doi:10.1021/sc400117t.
 73. Chandrakala, U.; Prasad, R.B.N.; Prabhavathi Devi, B.L.A. Glycerol Valorization as Biofuel Additives by Employing a Carbon-Based Solid Acid Catalyst Derived from Glycerol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 16164–16169, doi:10.1021/ie503079m.
 74. Mahammad Rafi, J.; Rajashekar, A.; Srinivas, M.; Rao, B.V.S.K.; Prasad, R.B.N.; Lingaiah, N. Esterification of Glycerol over a Solid Acid Biochar Catalyst Derived from Waste Biomass. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 44550–44556.
 75. Tao, M.L.; Guan, H.Y.; Wang, X.H.; Liu, Y.C.; Louh, R.F. Fabrication of Sulfonated Carbon Catalyst from Biomass Waste and Its Use for Glycerol Esterification. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *138*, 355–360, doi:10.1016/j.fuproc.2015.06.021.
 76. Bartoli, M.; Zhu, C.; Chae, M.; Bressler, D.C. Glycerol Acetylation Mediated by Thermally Hydrolysed Biosolids-Based Material. *Catalysts* **2020**, *10*, doi:10.3390/catal10010005.
 77. Goscińska, J.; Malaika, A. A Facile Post-Synthetic Modification of Ordered Mesoporous Carbon to Get Efficient Catalysts for the Formation of Acetins. *Catal. Today* **2020**, *357*, 84–93, doi:10.1016/j.cattod.2019.02.049.
 78. Nda-Umar, U.I.; Ramli, I.; Muhamad, E.N.; Taufiq-Yap, Y.H.; Azri, N. Synthesis and Characterization of Sulfonated Carbon Catalysts Derived from Biomass Waste and Its Evaluation in Glycerol Acetylation. *Biomass Convers. Biorefinery* **2022**, *12*, 2045–2060, doi:10.1007/s13399-020-00784-0.
 79. Malaika, A.; Ptaszyńska, K.; Kozłowski, M. Conversion of Renewable Feedstock to Bio-Carbons

- Dedicated for the Production of Green Fuel Additives from Glycerol. *Fuel* **2021**, 288, doi:10.1016/j.fuel.2020.119609.
80. Khayoon, M.S.; Abbas, A.; Hameed, B.H.; Triwahyono, S.; Jalil, A.A.; Harris, A.T.; Minett, A.I. Selective Acetalization of Glycerol with Acetone over Nickel Nanoparticles Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Catal. Letters* **2014**, 144, 1009–1015, doi:10.1007/s10562-014-1221-9.
81. Rodrigues, R.; Gonçalves, M.; Mandelli, D.; Pescarmona, P.P.; Carvalho, W.A. Solvent-Free Conversion of Glycerol to Solketal Catalysed by Activated Carbons Functionalised with Acid Groups. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 2293–2301, doi:10.1039/c4cy00181h.
82. Gonçalves, M.; Rodrigues, R.; Galhardo, T.S.; Carvalho, W.A. Highly Selective Acetalization of Glycerol with Acetone to Solketal over Acidic Carbon-Based Catalysts from Biodiesel Waste. *Fuel* **2016**, 181, 46–54, doi:10.1016/j.fuel.2016.04.083.
83. Konwar, L.J.; Mäki-Arvela, P.; Begum, P.; Kumar, N.; Thakur, A.J.; Mikkola, J.P.; Deka, R.C.; Deka, D. Shape Selectivity and Acidity Effects in Glycerol Acetylation with Acetic Anhydride: Selective Synthesis of Triacetin over Y-Zeolite and Sulfonated Mesoporous Carbons. *J. Catal.* **2015**, 329, 237–247, doi:10.1016/j.jcat.2015.05.021.
84. Fernández, P.; Fraile, J.M.; García-Bordejé, E.; Pires, E. Sulfonated Hydrothermal Carbons from Cellulose and Glucose as Catalysts for Glycerol Ketalization. *Catalysts* **2019**, 9, doi:10.3390/catal9100804.
85. Khayoon, M.S.; Hameed, B.H. Solventless Acetalization of Glycerol with Acetone to Fuel Oxygenates over Ni-Zr Supported on Mesoporous Activated Carbon Catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, 464–465, 191–199, doi:10.1016/j.apcata.2013.05.035.
86. Carvalho Ballotin, F.; da Silva, M.J.; Paula de Carvalho Teixeira, A.; Montero Lago, R. Amphiphilic Acid Carbon Catalysts Produced by Bio-Oil Sulfonation for Solvent-Free Glycerol Ketalization. *Fuel* **2020**, 274, 117799, doi:10.1016/j.fuel.2020.117799.
87. Saikia, K.; Rajkumari, K.; Moyon, N.S.; Basumatary, S.; Halder, G.; Rashid, U.; Rokhum, S.L. Sulphonated Biomass-Based Catalyst for Solketal Synthesis by Acetalization of Glycerol – A Byproduct of Biodiesel Production. *Fuel Process. Technol.* **2022**, 238, 107482, doi:10.1016/j.fuproc.2022.107482.
88. Kumar, S.; Viswanadham, N.; Saxena, S.K.; Selvamani, A.; Diwakar, J.; Al-Muhtaseb, A.H. Single-Pot Template-Free Synthesis of a Glycerol-Derived C-Si-Zr Mesoporous Composite Catalyst for Fuel Additive Production. *New J. Chem.* **2020**, 44, 8254–8263, doi:10.1039/d0nj00523a.
89. Reddy, P.S.; Sudarsanam, P.; Mallesham, B.; Raju, G.; Reddy, B.M. Acetalisation of Glycerol with Acetone over Zirconia and Promoted Zirconia Catalysts under Mild Reaction Conditions. *J. Ind. Eng. Chem.* **2011**, 17, 377–381, doi:10.1016/j.jiec.2011.05.008.
90. Vasantha, V.T.; Venkatesha, N.J.; Shamshuddin, S.Z.M.; Reddy, B.G.V. Sulphated Zirconia Supported on Cordierite Honeycomb Monolith for Effective Synthesis of Solketal from Acetalisation of Glycerol

- with Acetone. **2018**, 4–6.
91. Reena, S.; Shamshuddin, S.; Vasantha, V.; D'Souza, J. Synthesis of Solketal over Zirconia Based Acid Catalysts. *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* **2019**, *54*, 31–38, doi:10.3329/bjsir.v54i1.40728.
 92. Abida, K.; Ali, A. Sulphuric Acid - Functionalized Siliceous Zirconia as an Efficient and Reusable Catalyst for the Synthesis of Glycerol Triacetate. *Chem. Pap.* **2020**, doi:10.1007/s11696-020-01189-z.
 93. Lei, Q.; Li, D.; Li, J.; Liu, C.; Xu, C.; Dong, W. Glycerol Esterification to Glyceryl Diacetate over SO₄²⁻/W-Zr Complex Solid Super Acid Catalysts. **2019**, 2780–2786, doi:10.1002/slct.201803820.
 94. Ren, Y.; Yue, B.; Gu, M.; He, H. Progress of the Application of Mesoporous Silica-Supported Heteropolyacids in Heterogeneous Catalysis and Preparation of Nanostructured Metal Oxides. **2010**, 764–785, doi:10.3390/ma3020764.
 95. Mizuno, N.; Misono, M. Heteropolyacid Catalysts. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 84–89, doi:10.1016/S1359-0286(97)80109-X.
 96. Ferreira, P.; Fonseca, I.M.; Ramos, A.M.; Vital, J.; Castanheiro, J.E. Valorisation of Glycerol by Condensation with Acetone over Silica-Included Heteropolyacids. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *98*, 94–99, doi:10.1016/j.apcatb.2010.05.018.
 97. Chen, L.; Nohair, B.; Zhao, D.; Kaliaguine, S. Highly Efficient Glycerol Acetalization over Supported Heteropoly Acid Catalysts., doi:10.1002/cctc.201701656.
 98. da Silva, M.J.; Teixeira, M.G.; Chaves, D.M.; Siqueira, L. An Efficient Process to Synthesize Solketal from Glycerol over Tin (II) Silicotungstate Catalyst. *Fuel* **2020**, *281*, 118724, doi:10.1016/j.fuel.2020.118724.
 99. Jose, M.; Silva, D.; Rodrigues, A.A.; Teixeira, M.G. Iron (III) Silicotungstate : An Efficient and Recyclable Catalyst for Converting Glycerol to Solketal. **2020**, doi:10.1021/acs.energyfuels.0c01446.
 100. Gonçalves, C.E.; Laier, L.O.; Cardoso, A.L.; José, M. Bioadditive Synthesis from H₃PO₄ Catalyzed Glycerol Esterification with HOAc under Mild Reaction Conditions. *Fuel Process. Technol.* **2012**, *102*, 46–52, doi:10.1016/j.fuproc.2012.04.027.
 101. Ferreira, P.; Fonseca, I.M.; Ramos, A.M.; Vital, J.; Castanheiro, J.E. Applied Catalysis B : Environmental Glycerol Acetylation over Dodecatungstophosphoric Acid Immobilized into a Silica Matrix as Catalyst. **2009**, *91*, 416–422, doi:10.1016/j.apcatb.2009.06.009.
 102. Ferreira, P.; Fonseca, I.M.; Ramos, A.M.; Vital, J.; Castanheiro, J.E. Esterification of Glycerol with Acetic Acid over Dodecamolybdophosphoric Acid Encaged in USY Zeolite. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 481–484, doi:10.1016/j.catcom.2008.10.015.
 103. Balaraju, M.; Nikhitha, P.; Jagadeeswaraiyah, K.; Srilatha, K.; Prasad, P.S.S.; Lingaiah, N. Acetylation of Glycerol to Synthesize Bioadditives over Niobic Acid Supported Tungstophosphoric Acid Catalysts. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 249–253, doi:10.1016/j.fuproc.2009.10.005.
 104. Khayoon, M.S.; Hameed, B.H. Applied Catalysis A : General Synthesis of Hybrid SBA-15 Functionalized with Molybdophosphoric Acid as Efficient Catalyst for Glycerol Esterification to Fuel

- Additives. *"Applied Catal. A, Gen.* **2012**, 433–434, 152–161, doi:10.1016/j.apcata.2012.05.013.
105. Zhu, S.; Zhu, Y.; Gao, X.; Mo, T.; Zhu, Y.; Li, Y. Bioresource Technology Production of Bioadditives from Glycerol Esterification over Zirconia Supported Heteropolyacids. *Bioresour. Technol.* **2013**, 130, 45–51, doi:10.1016/j.biortech.2012.12.011.
106. Patel, A.; Singh, S. A Green and Sustainable Approach for Esterification of Glycerol Using 12-Tungstophosphoric Acid Anchored to Different Supports : Kinetics and Effect of Support. *FUEL* **2014**, 118, 358–364, doi:10.1016/j.fuel.2013.11.005.
107. Kale, S.S.; Armbruster, U.; Eckelt, R.; Bentrup, U.; Umbarkar, S.B.; Dongare, M.K.; Martin, A. Understanding the Role of Keggin Type Heteropolyacid Catalysts for Glycerol Acetylation Using Toluene as an Entrainer. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, 527, 9–18, doi:10.1016/j.apcata.2016.08.016.
108. Neto, A.B.S.; Oliveira, A.C.; Rodriguez-castellón, E.; Campos, A.F.; Freire, P.T.C.; Sousa, F.F.F.; Filho, J.M.; Araujo, J.C.S.; Lang, R. A Comparative Study on Porous Solid Acid Oxides as Catalysts in the Esterification of Glycerol with Acetic Acid ☆. *Catal. Today* **2020**, 349, 57–67, doi:10.1016/j.cattod.2018.05.057.
109. Magar, S.; Mohanraj, G.T.; Jana, S.K.; Rode, C. V Synthesis and Characterization of Supported Heteropoly Acid: Efficient Solid Acid Catalyst for Glycerol Esterification to Produce Biofuel Additives. *Inorg. Nano-Metal Chem.* **2020**, 0, 1–9, doi:10.1080/24701556.2020.1737817.
110. Jagadeeswaraiyah, K.; Balaraju, M.; Prasad, P.S.S.; Lingaiah, N. Applied Catalysis A : General Selective Esterification of Glycerol to Bioadditives over Heteropoly Tungstate Supported on Cs-Containing Zirconia Catalysts. *"Applied Catal. A, Gen.* **2010**, 386, 166–170, doi:10.1016/j.apcata.2010.07.046.
111. Zhu, S.; Gao, X.; Dong, F.; Zhu, Y.; Zheng, H.; Li, Y. Design of a Highly Active Silver-Exchanged Phosphotungstic Acid Catalyst for Glycerol Esterification with Acetic Acid. *J. Catal.* **2013**, 306, 155–163, doi:10.1016/j.jcat.2013.06.026.
112. José, M.; Silva, D.; Liberto, N.A.; Cristina, L.; Leles, D.A. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Fe₄ (SiW₁₂O₄₀)₃-Catalyzed Glycerol Acetylation : Synthesis of Bioadditives by Using Highly Active Lewis Acid Catalyst. *"Journal Mol. Catal. A, Chem.* **2016**, 422, 69–83, doi:10.1016/j.molcata.2016.03.003.
113. Sun, Z.; Duan, X.; Tao, M.; Wang, X.; Zhou, D. Design of a Highly Efficient Indium-Exchanged Heteropolytungstic Acid for Glycerol Esterification with Acetic Acid. *Catal. Surv. from Asia* **2016**, 20, 82–90, doi:10.1007/s10563-016-9209-7.
114. Gadamsetti, S.; Rajan, N.P.; Rao, G.S.; Chary, K.V.R. *Acetalization of Glycerol with Acetone to Bio Fuel Additives over Supported Molybdenum Phosphate Catalysts*; Elsevier B.V., 2015; ISBN 9140271609.
115. Ammaji, S.; Rao, G.S.; Chary, K.V.R. Acetalization of Glycerol with Acetone over Various Metal - Modified SBA - 15 Catalysts. *Appl. Petrochemical Res.* **2018**, doi:10.1007/s13203-018-0197-6.
116. Li, Z.; Miao, Z.; Wang, X.; Zhao, J.; Zhou, J.; Si, W.; Zhuo, S. One-Pot Synthesis of ZrMo-KIT-6 Solid

- Acid Catalyst for Solvent-Free Conversion of Glycerol to Solketal. *Fuel* **2018**, *233*, 377–387, doi:10.1016/j.fuel.2018.06.081.
117. Kamlesh, N.T.; Manish, M.; Munusamy, K.; Rajesh, S.S. Synthesis of Aluminium Triflate-Grafted MCM-41 as a Water-Tolerant Acid Catalyst for the Ketalization of Glycerol with Acetone. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2427–2440.
 118. Abreu, T.H.; Meyer, C.I.; Padró, C.; Martins, L. Microporous and Mesoporous Materials Acidic V-MCM-41 Catalysts for the Liquid-Phase Ketalization of Glycerol with Acetone. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *273*, 219–225, doi:10.1016/j.micromeso.2018.07.006.
 119. Li, L.; Korányi, T.I.; Sels, B.F.; Pescarmona, P.P. Highly-Efficient Conversion of Glycerol to Solketal over Heterogeneous Lewis Acid Catalysts. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1611–1619, doi:10.1039/c2gc16619d.
 120. Collard, X.; Li, L.; Lueangchaichaweng, W.; Bertrand, A.; Aprile, C.; Pescarmona, P.P. Ga-MCM-41 Nanoparticles: Synthesis and Application of Versatile Heterogeneous Catalysts. *Catal. Today* **2014**, *235*, 184–192, doi:10.1016/j.cattod.2014.02.055.
 121. Kao, L.C.; Kan, W.C.; Martin-Aranda, R.M.; Guerrero-Perez, M.O.; Bañares, M.; Liou, S.Y.H. SiO₂ Supported Niobium Oxides with Active Acid Sites for the Catalytic Acetalization of Glycerol. *Catal. Today* **2020**, *356*, 80–87, doi:10.1016/j.cattod.2019.08.007.
 122. Vivian, A.; Soumoy, L.; Fusaro, L.; Louette, P.; Felten, A.; Fiorilli, S.; Debecker, D.P.; Aprile, C. The High Activity of Mesoporous Ga-SiO₂ Catalysts in the Upgrading of Glycerol to Solketal Explained by in-Depth Characterization. *J. Catal.* **2021**, *400*, 83–92, doi:10.1016/j.jcat.2021.05.017.
 123. Vicente, G.; Melero, J.A.; Morales, G.; Paniagua, M.; Martín, E. Acetalisation of Bio-Glycerol with Acetone to Produce Solketal over Sulfonic Mesostructured Silicas. *Green Chem.* **2010**, *12*, 899–90, doi:10.1039/b923681c.
 124. Huang, Y.; Zhang, G.; Zhang, Q. Preparation of the WOX/MCM-41 Solid Acid Catalyst and the Catalytic Performance for Solketal Synthesis. *ACS Omega* **2021**, *6*, 3875–3883, doi:10.1021/acsomega.0c05671.
 125. Hermida, L.; Agustian, J.; Abdullah, A.Z.; Mohamed, A.R. Review of Large-Pore Mesostructured Cellular Foam (MCF) Silica and Its Applications. *Open Chem.* **2019**, *17*, 1000–1016, doi:10.1515/chem-2019-0107.
 126. Calvino-Casilda, V.; Stawicka, K.; Trejda, M.; Ziolk, M.; Bañares, M.A. Real-Time Raman Monitoring and Control of the Catalytic Acetalization of Glycerol with Acetone over Modified Mesoporous Cellular Foams. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10780–10791, doi:10.1021/jp500651e.
 127. Stawicka, K.; Alba, E.D.; Calvino-casilda, V.; Trejda, M.; Ban, M.A.; Ziolk, M. The Role of Brønsted and Lewis Acid Sites in Acetalization of Glycerol over Modified Mesoporous Cellular Foams. **2016**, doi:10.1021/acs.jpcc.6b04229.
 128. Bivona, L.A.; Vivian, A.; Fusaro, L.; Fiorilli, S.; Aprile, C. Applied Catalysis B: Environmental Design

- and Catalytic Applications of 1D Tubular Nanostructures: Improving Efficiency in Glycerol Conversion. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *247*, 182–190, doi:10.1016/j.apcatb.2019.01.085.
129. Melero, J.A.; van Grieken, R.; Morales, G.; Paniagua, M. Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel. *Energy and Fuels* **2007**, *21*, 1782–1791, doi:10.1021/ef060647q.
130. Popova, M.; Lazarova, H.; Szegedi, A.; Mihályi, M.R.; Rangus, M.; Likozar, B.; Dasireddy, V.D.B.C. Renewable Glycerol Esterification over Sulfonic-Modified Mesoporous Silicas. *J. Serbian Chem. Soc.* **2018**, *83*, 39–50, doi:10.2298/JSC170306071P.
131. Manurung, R.; Dedi Anggreawan, M.; Gery Siregar, A. Triacetin Production Using SiO₂-H₃PO₄ Catalysts Derived from Bamboo Leaf Biomass Waste for Esterification Reactions of Glycerol and Acetic Acid. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2020**, *801*, doi:10.1088/1757-899X/801/1/012052.
132. Tonutti, L.G.; Dalla Costa, B.O.; Decolatti, H.P.; Mendow, G.; Querini, C.A. Determination of Kinetic Constants for Glycerol Acetylation by Particle Swarm Optimization Algorithm. *Chem. Eng. J.* **2021**, *424*, 130408, doi:10.1016/j.cej.2021.130408.
133. Trejda, M.; Stawicka, K.; Dubinska, A.; Ziolk, M. Development of Niobium Containing Acidic Catalysts for Glycerol Esterification. *Catal. Today* **2012**, *187*, 129–134, doi:10.1016/j.cattod.2011.10.033.
134. Khayoon, M.S.; Triwahyono, S.; Hameed, B.H.; Jalil, A.A. Improved Production of Fuel Oxygenates via Glycerol Acetylation with Acetic Acid. *Chem. Eng. J.* **2014**, *243*, 473–484, doi:10.1016/j.cej.2014.01.027.
135. Timofeeva, M.N.; Panchenko, V.N.; Krupskaya, V. V.; Gil, A.; Vicente, M.A. Effect of Nitric Acid Modification of Montmorillonite Clay on Synthesis of Solketal from Glycerol and Acetone. *Catal. Commun.* **2017**, *90*, 65–69, doi:10.1016/j.catcom.2016.11.020.
136. Alali, K.; Lebsir, F.; Amri, S.; Rahmouni, A.; Srasra, E. Algerian Acid Activated Clays as Efficient Catalysts for a Green Synthesis of Solketal by Chemoselective Acetalization of Glycerol with Acetone. **2019**, *14*, 130–141, doi:10.9767/bcrec.14.1.2445.130-141.
137. Laura, R.; Reyes, M.; Jose M., F.; Jose A., M.; Miguel, M. Glycerol Upgrading by Ketalization in a Zeolite m Embrane Reactor. *ASIA-PACIFIC J. Chem. Eng.* **2009**, *4*, 279–284.
138. Venkatesha, N.J.; Bhat, Y.S.; Prakash, B.S.J. Volume Accessibility of Acid Sites in Modified Montmorillonite and Triacetin Selectivity in Acetylation of Glycerol. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 45819–45828, doi:10.1039/c6ra05720a.
139. Tangestanifard, M.; Ghaziaskar, H.S. Arenesulfonic Acid-Functionalized Bentonite as Catalyst in Glycerol Esterification with Acetic Acid. *Catalysts* **2017**, *7*, doi:10.3390/catal7070211.
140. Fan, C.; Xu, C.; Liu, C.; Huang, Z.; Liu, J.; Ye, Z. Catalytic Acetalization of Biomass Glycerol with Acetone over TiO₂-SiO₂ Mixed Oxides. **2012**, 189–202, doi:10.1007/s11144-012-0456-y.
141. Mallesham, B.; Sudarsanam, P.; Reddy, B.M. Production of Biofuel Additives from Esterification and

- Acetalization of Bioglycerol over SnO₂-Based Solid Acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 18775–18785, doi:10.1021/ie501133c.
142. Souza, T.E.; Padula, I.D.; Teodoro, M.M.G.; Chagas, P.; Resende, J.M.; Souza, P.P.; Oliveira, L.C.A. Amphiphilic Property of Niobium Oxyhydroxide for Waste Glycerol Conversion to Produce Solketal. *Catal. Today* **2015**, *254*, 83–89, doi:10.1016/j.cattod.2014.12.027.
143. Carvalho, D.C. De; Oliveira, A.C.; Ferreira, O.P.; Filho, J.M.; Tehuacanero-cuapa, S.; Oliveira, A.C. 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.* **2017**, *313*, 1454–1467, doi:10.1016/j.cej.2016.11.047.
144. Gomes, I.S.; Carvalho, D.C. De; Oliveira, A.C.; Rodríguez-castellón, E.; Tehuacanero-cuapa, S.; Freire, P.T.C.; Filho, J.M.; Saraiva, G.D.; Sousa, F.F. De; Lang, R. On the Reasons for Deactivation of Titanate Nanotubes with Metals Catalysts in the Acetalization of Glycerol with Acetone. *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 1927–1942, doi:10.1016/j.cej.2017.11.112.
145. Rodrigues, R.; Mandelli, D.; Gonc, N.S.; Pescarmona, P.P.; Carvalho, W.A. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Acetalization of Acetone with Glycerol Catalyzed by Niobium-Aluminum Mixed Oxides Synthesized by a Sol – Gel Process. **2016**, *422*, 122–130, doi:10.1016/j.molcata.2016.02.002.
146. Li, X.; Zheng, L.; Hou, Z. Acetalization of Glycerol with Acetone over Co [II](Co [III] x Al 2 – x) O 4 Derived from Layered Double Hydroxide. *Fuel* **2018**, *233*, 565–571, doi:10.1016/j.fuel.2018.06.096.
147. Esposito, R.; Cucciolito, M.E.; Montagnaro, F.; Ru, F.; Amora, A.D.; Guida, R. Di Highly e Ffi Cient Iron (III) Molecular Catalysts for Solketal Production. **2017**, *167*, 670–673, doi:10.1016/j.fuproc.2017.08.018.
148. Luis, A.; Pinheiro, G.; Vitor, J.; Carmo, C.; Carvalho, D.C.; Oliveira, A.C.; Rodríguez-castellón, E.; Tehuacanero-cuapa, S.; Otubo, L.; Lang, R. 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.* **2019**, *184*, 45–56, doi:10.1016/j.fuproc.2018.11.008.
149. Bakuru, V.R.; Churipard, S.R.; Maradur, S.P.; Kalidindi, S.B. Exploring the Brønsted Acidity of UiO-66 (Zr, Ce, Hf) Metal-Organic Frameworks for Efficient Solketal Synthesis from Glycerol Acetalization. *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 843–847, doi:10.1039/c8dt03512a.
150. Nascimento, J.A.C.; Pinto, B.P.; Calado, V.M.A. Synthesis of Solketal Fuel Additive From Acetone and Glycerol Using CO₂ as Switchable Catalyst. **2019**, *7*, 1–6, doi:10.3389/fenrg.2019.00058.
151. Timofeeva, M.N.; Panchenko, V.N.; Khan, N.A.; Hasan, Z.; Prosvirin, I.P.; Tsybulya, S. V.; Jhung, S.H. Isostructural Metal-Carboxylates MIL-100(M) and MIL-53(M) (M: V, Al, Fe and Cr) as Catalysts for Condensation of Glycerol with Acetone. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *529*, 167–174, doi:10.1016/j.apcata.2016.11.006.

152. Shen, C.; Li, Z.; Park, J.S.; Li, Z.; Li, C.; Hong, G.H.; Lee, J.; Moon, H.; Kim, J.M.; Jin, M. Ordered WOx/Mesoporous SnO₂ Catalysts with Excellent Acetalization Performance for Producing Bio-Additives from Glycerol. *Mol. Catal.* **2022**, *520*, 112179, doi:10.1016/j.mcat.2022.112179.
153. Troncea, S.B.; Wuttke, S.; Kemnitz, E.; Coman, S.M.; Parvulescu, V.I. Hydroxylated Magnesium Fluorides as Environmentally Friendly Catalysts for Glycerol Acetylation. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *107*, 260–267, doi:10.1016/j.apcatb.2011.07.021.
154. Hu, W.; Zhang, Y.; Huang, Y.; Wang, J.; Gao, J.; Xu, J. Selective Esterification of Glycerol with Acetic Acid to Diacetin Using Antimony Pentoxide as Reusable Catalyst. *J. Energy Chem.* **2015**, *24*, 632–636, doi:10.1016/j.jechem.2015.08.001.
155. Alves, N.F.; Neto, A. de B.S.; Bessa, B. dos S.; Oliveira, A.C.; Filho, J.M.; Campos, A.F.; Oliveira, A.C. Binary Oxides with Defined Hierarchy of Pores in the Esterification of Glycerol. *Catalysts* **2016**, *6*, doi:10.3390/catal6100151.
156. da Silva, D.S.; Altino, F.M.R.S.; Bortoluzzi, J.H.; Meneghetti, S.M.P. Investigation of Sn(IV) Catalysts in Glycerol Acetylation. *Mol. Catal.* **2020**, *494*, 111130, doi:10.1016/j.mcat.2020.111130.
157. Abida, K.; Chudasama, B.; Ali, A. Development and Functionalization of Magnetic Nanoparticles as Stable and Reusable Catalysts for Triacetin Synthesis. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 9365–9376, doi:10.1039/d0nj00488j.
158. Altino, F.M.R.S.; da Silva, D.S.; Bortoluzzi, J.H.; Meneghetti, S.M.P. Investigation of Glycerol Acetylation in the Presence of Sb Catalysts. *Biomass Convers. Biorefinery* **2021**, doi:10.1007/s13399-021-01318-y.
159. José, M.; Rodrigues, F.D.Á.; Júlio, A.A. SnF₂-Catalyzed Glycerol Ketalization: A Friendly Environmentally Process to Synthesize Solketal at Room Temperature over on Solid and Reusable Lewis Acid. *Chem. Eng. J.* **2016**, doi:10.1016/j.cej.2016.09.002.
160. Shanthi, S.; Selvakannan, P.R.; Chary, K.V.R.; Lakshmi, M.; Bhargava, S.K. Solvent-Free Microwave-Assisted Synthesis of Solketal from Glycerol Using Transition Metal Ions Promoted Mordenite Solid Acid Catalysts. *Mol. Catal.* **2017**, *434*, 184–193, doi:10.1016/j.mcat.2017.03.001.
161. Janiszewska, E.; Kowalska-Kuś, J.; Góra-Marek, K.; Szymocha, A.; Nowińska, K.; Kowalak, S. Modification of Silicalite-1 with Ammonium Compounds Aimed at Preparation of Acidic Catalyst for Acetalization of Glycerol with Acetone. *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *581*, 1–10, doi:10.1016/j.apcata.2019.05.012.
162. Zhou, L.; Nguyen, T.H.; Adesina, A.A. The Acetylation of Glycerol over Amberlyst-15: Kinetic and Product Distribution. *Fuel Process. Technol.* **2012**, *104*, 310–318, doi:10.1016/j.fuproc.2012.06.001.
163. Rastegari, H.; Ghaziaskar, H.S. From Glycerol as the By-Product of Biodiesel Production to Value-Added Monoacetin by Continuous and Selective Esterification in Acetic Acid. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *21*, 856–861, doi:10.1016/j.jiec.2014.04.023.
164. Chem, J.E.A.; Kotbagi, T. V; Pandhare, S.L.; Dongare, M.K.; Umbarkar, S.B. In Situ Formed

- Supported Silicomolybdic Heteropolyanions : Efficient Solid Catalyst for Acetylation of Glycerol. **2015**, *2*, doi:10.4172/2380-2391.1000160.
165. Swetha, S.; Pandian, M.; Anand B., H.; Ganapati V, S. Glycerol Acetins: Fuel Additive Synthesis by Acetylation and Esterification of Glycerol Using Cesium Phosphotungstate Catalyst. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 104354–104362, doi:10.1039/C5RA17623A.
 166. Kong, P.S.; Aroua, M.K.; Daud, W.M.A.W.; Lee, H.V.; Cognet, P.; Pérès, Y. Catalytic Role of Solid Acid Catalysts in Glycerol Acetylation for the Production of Bio-Additives: A Review. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 68885–68905, doi:10.1039/c6ra10686b.
 167. Nanda, M.R.; Zhang, Y.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H.S.; Xu, C. Catalytic Conversion of Glycerol for Sustainable Production of Solketal as a Fuel Additive: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *56*, 1022–1031, doi:10.1016/j.rser.2015.12.008.
 168. Maksimov, A.L.; Nekhaev, A.I.; Ramazanov, D.N.; Arinicheva, Y.A.; Dzyubenko, A.A.; Khadzhiev, S.N. Preparation of High-Octane Oxygenate Fuel Components from Plant-Derived Polyols. *Pet. Chem.* **2011**, *51*, 61–69, doi:10.1134/S0965544111010117.
 169. Shirani, M.; Ghaziaskar, H.S.; Xu, C. 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.* **2014**, *124*, 206–211, doi:10.1016/j.fuproc.2014.03.007.
 170. Nanda, M.R.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H.S.; Poirier, M.A.; Xu, C.C. A New Continuous-Flow Process for Catalytic Conversion of Glycerol to Oxygenated Fuel Additive: Catalyst Screening. *Appl. Energy* **2014**, *123*, 75–81, doi:10.1016/j.apenergy.2014.02.055.
 171. Oliveira, P.A.; Souza, R.O.M.A.; Mota, C.J.A. Atmospheric Pressure Continuous Production of Solketal from the Acid-Catalyzed Reaction of Glycerol with Acetone. *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, *27*, 1832–1837, doi:10.5935/0103-5053.20160066.
 172. Konwar, L.J.; Samikannu, A.; Mäki-arvela, P.; Boström, D.; Mikkola, J. Lignosulfonate-Based Macro / Mesoporous Solid Protonic Acids for Acetalization of Glycerol to Bio-Additives. *Applied Catal. B, Environ.* **2017**, doi:10.1016/j.apcatb.2017.08.061.
 173. Aghbashlo, M.; Tabatabaei, M.; Hosseinpour, S.; Rastegari, H.; Ghaziaskar, H.S. Multi-Objective Exergy-Based Optimization of Continuous Glycerol Ketalization to Synthesize Solketal as a Biodiesel Additive in Subcritical Acetone. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *160*, 251–261, doi:10.1016/j.enconman.2018.01.044.
 174. Domínguez-Barroso, V.; Herrera, C.; Larrubia, M.Á.; González-Gil, R.; Cortés-Reyes, M.; Alemany, L.J. Continuous-Flow Process for Glycerol Conversion to Solketal Using a Brønsted Acid Functionalized Carbon-Based Catalyst. *Catalysts* **2019**, *9*, doi:10.3390/catal9070609.
 175. Kowalska-Kuś, J.; Held, A.; Nowińska, K. Solketal Formation in a Continuous Flow Process over Hierarchical Zeolites. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 510–519, doi:10.1002/cctc.201901270.

Capítulo 3

Materiales y métodos

3.1 Introducción

En el presente capítulo se presentan y describen los materiales, los métodos de preparación de los catalizadores y las técnicas de caracterización empleadas en el trabajo experimental de esta tesis, como así también los equipos de reacción y las técnicas analíticas.

En primer lugar, se presentan los materiales utilizados, que incluyen los reactivos empleados para llevar a cabo las reacciones, los sólidos utilizados en la preparación de los catalizadores, los solventes utilizados durante la cuantificación de los productos de reacción y en algunas técnicas de caracterización, y los gases empleados en las técnicas analíticas.

Posteriormente, se describen los métodos de preparación de los catalizadores a partir de bentonitas: en primer lugar, el proceso de síntesis de los materiales compuestos y, luego, la activación de éstos y de las bentonitas naturales.

Luego, se describen las técnicas de caracterización llevadas a cabo para determinar las propiedades de los catalizadores sintetizados. La difracción de rayos X permite identificar las fases presentes en los sólidos y determinar el espacio interlamilar de las bentonitas, una propiedad esencial para establecer las propiedades de éstas. La adsorción-desorción de N_2 y H_2O permite determinar las propiedades texturales de los sólidos, como la superficie específica y el tamaño de poro. Por otro lado, la combinación de las técnicas de titulación potenciométrica, TPD amoníaco y titulación con NaOH es fundamental para determinar las propiedades ácidas de los sólidos, las cuales afectarán su actividad catalítica. La microscopía electrónica de barrido (SEM) con EDS permite conocer la morfología de los sólidos sintetizados y determinar semicuantitativamente la composición de éstos. Por su parte, la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) permite identificar los grupos funcionales presentes en los sólidos, mientras que los análisis termogravimétricos (TGA y DTA) permiten evaluar la estabilidad térmica de los catalizadores.

Posteriormente, se describen los equipos empleados para llevar a cabo las reacciones químicas, como así también las técnicas analíticas empleadas para llevar a cabo la identificación y cuantificación de los productos de reacción.

Finalmente, se presentan las ecuaciones utilizadas para la determinación de los parámetros de reacción, de forma tal de comparar los catalizadores sintetizados y evaluar las condiciones de reacción. Cabe mencionar que los métodos empleados para estudiar el equilibrio químico de las reacciones de acetalización y esterificación de glicerol se desarrollan en los capítulos 4 y 7, con el objetivo de facilitar la lectura de la tesis.

3.2 Materiales

3.2.1 Reactivos, solventes, gases y sólidos

La arcilla empleada como catalizador es del tipo bentonita (Bentonita del Lago), y fue extraída del depósito de Lago Pellegrini, en la provincia de Río Negro, Argentina. Para la preparación del material compuesto de sílice-resina-bentonita, se empleó tetraetil borosilicato (TEOS) al 99% (Merck), y una resina fenolformaldehído F-919 (Foundry Resins S. A.). Además, para llevar a cabo la activación de los sólidos se empleó ácido nítrico al 65% p/p (Cicarelli).

Para llevar a cabo las reacciones de acetalización y esterificación de glicerol con acetona y ácido acético, respectivamente, se empleó glicerol anhidro del tipo pro-análisis al 99,5% p/p (Cicarelli), acetona al 99,5% p/p (Anedra) y ácido acético al 99,5% p/p (Anedra).

Para llevar a cabo la cuantificación de los productos de reacción por cromatografía gaseosa, se empleó alcohol propílico normal (1-propanol) al 99% p/p (Cicarelli) como patrón externo y alcohol etílico al 96% p/p (Porta) como solvente para solubilizar las fases a bajas conversiones de glicerol.

Por otro lado, para el funcionamiento del cromatógrafo gaseoso se empleó aire medicinal (Gasol), nitrógeno 99,99% (Gasol) e hidrógeno 99,99% (Gasol). Para la presurización del sistema de reacción se empleó nitrógeno 99,99% (Gasol).

Para llevar a cabo las titulaciones de los sitios ácidos de las benonitas activadas se empleó hidróxido de sodio pro-análisis (Anedra), biftalato de potasio en su forma pro-análisis (Cicarelli) como patrón primario y fenolftaleína pro-análisis (Cicarelli) como indicador para titular las soluciones.

3.3 Preparación de los sólidos

3.3.1 Síntesis de materiales compuestos sílice-resina-bentonita

El material compuesto fue preparado mediante la técnica sol-gel, a partir de la mezcla de TEOS parcialmente hidrolizado y una resina de fenol-formaldehído F-919, hasta que se obtuvo una emulsión. Luego, se agregó gradualmente alcohol etílico al 96% p/p hasta que se observó un líquido ámbar translúcido, y se agregó agua destilada. Una vez formado el gel, se agregó la bentonita previamente tratada a 300°C por 72 h, para eliminar el agua interlaminar y minimizar la penetración del TEOS al espacio interlaminar.

Los líquidos pre-gel fueron introducidos en frascos cilíndricos y tapados; luego, se dejaron en reposo por 24 h a temperatura ambiente sin evaporación de los solventes (agua y etanol). Pasado ese tiempo, los frascos fueron destapados por 24-48 h, permitiendo la evaporación de los solventes. Una vez finalizado el proceso de sinéresis, las muestras fueron desmoldadas y envejecidas a temperatura ambiente por 24 h. Finalmente, se llevó a cabo el proceso de curado por tratamiento térmico desde 25 a 270°C, con una rampa de calentamiento de 0,5 °C/min, manteniendo la temperatura final de 270°C durante 1 h. Bajo estas condiciones, la resina polimeriza y se solidifica, obteniendo un material compuesto monolítico. El sólido obtenido tiene una relación másica resina/TEOS de ~0,5, y el porcentaje en peso de bentonita se varió desde

un 21 a un 60%, hallando que para cantidades superiores al 47% no se alcanza una mezcla homogénea durante la preparación. Por este motivo, el sólido finalmente sintetizado, denominado CB, contiene un 47% de bentonita.

3.3.2 *Activación de las bentonitas y los materiales compuestos*

Para activar a las bentonitas y a los materiales compuestos se empleó una solución acuosa de HNO_3 como fuente de H^+ , de forma tal de intercambiar parcialmente los iones Na^+ y Mg^{+2} presentes en el espacio interlaminar de las bentonitas y conferirles, de esta manera, las propiedades ácidas requeridas en las reacciones de acetalización y esterificación de glicerol. Para ello, se colocaron 2 g de bentonita natural o de material compuesto en contacto con 50 ml de solución acuosa de HNO_3 , en un balón de tres bocas con agitación magnética, baño calefactor y condensador (Figura 3-1). La concentración de la solución de HNO_3 se varió entre 0,01 y 1 M, y la temperatura del baño (temperatura de acidificación) entre 30 y 90 °C. El tiempo de acidificación fue de 1 h en todos los ensayos.

Una vez transcurrido el tiempo de acidificación, la solución se centrifugó y el sólido se lavó reiteradas veces con agua destilada hasta alcanzar pH neutro, indicación de que no queda HNO_3 residual en solución. Posteriormente, se secó en estufa a 110°C durante 24 horas. Los sólidos preparados a partir de bentonita natural (B) se denominan BX-Y, donde X es la concentración de HNO_3 empleada e Y la temperatura. Por otro lado, los sólidos preparados a partir de los materiales compuestos (CB) se denominan CBX-Y, donde X es la concentración de HNO_3 empleada e Y la temperatura.



Figura 3-1. Equipo de preparación de catalizadores mediante activación ácida.

3.4 Técnicas de caracterización

A continuación, se describen las técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades fisicoquímicas, ácidas y texturales de los sólidos sintetizados.

3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se empleó para identificar las fases cristalinas presentes en los sólidos, antes y después de su tratamiento ácido. El equipo empleado fue un difractómetro de polvos Panalytical X'Pert PRO provisto de radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y operado con una intensidad de corriente de 20 mA y un voltaje de 40 kV. Las muestras fueron escaneadas en un rango de 2θ entre 2 y 70° , con un paso de $0,02^\circ$. La identificación de las fases presentes fue llevada a cabo a partir de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (International Centre for Diffraction Data), empleando las cartas PDF.

Para poder determinar el espacio basal de las bentonitas empleadas en la síntesis de los catalizadores se empleó la ecuación de Bragg (Ecuación 3-1), donde d es la distancia del espacio basal de la bentonita, λ es la longitud de onda de los rayos empleada y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} \quad \text{Ecuación 3-1}$$

3.4.2 Adsorción-desorción de N₂ (BET) y adsorción de H₂O

Las propiedades texturales de los sólidos sintetizados se llevaron a cabo a través del método de adsorción-desorción de N₂ (BET), empleando como equipo el Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA). Previo a las medidas, los sólidos fueron sometidos a un calentamiento a 100°C a una presión inferior a 4 Pa durante 12 h. La superficie específica fue determinada a partir de la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Dada la naturaleza no polar de molécula de N₂, ésta no puede ingresar al espacio interlaminar de las bentonitas, por lo que la superficie específica calculada a través de la adsorción-desorción de N₂ arroja un valor subvaluado, correspondiente a la superficie específica externa (SEE). Para poder establecer el valor de la superficie específica total (SET) se empleó el método de adsorción de agua en atmósfera controlada. Para ello, se introdujeron 2 g de sólido (previamente secado a 60°C hasta que no se observaron cambios en su peso) durante 72 h en un desecador, el cual contiene una solución acuosa saturada de Na₂Cr₂O₇, que genera una humedad relativa del 53% en el equilibrio a 25°C. Este valor de humedad relativa corresponde a la cantidad de agua que genera una monocapa de moléculas de agua adsorbida tanto en el espacio interlaminar como en el exterior de los sólidos [1,2]. La masa de sólido se registró en el tiempo hasta que no se observaron cambios, momento en el cual se determinó la cantidad de agua adsorbida (G_{ads}), y se calculó la SET a partir de la Ecuación 3-2, donde N es el número de Avogadro, A es el área proyectada de una molécula de agua (0,106 nm²), PM es el peso molecular del agua (g mol⁻¹) y G_{sólido} son los gramos de sólido empleado en la medición. Las experiencias se llevaron a cabo por triplicado.

$$SET \left(\frac{m^2}{g} \right) = \frac{G_{ads} \cdot N \cdot A \cdot 10^{-18}}{G_{sólido} \cdot PM} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

3.4.3 Titulación potenciométrica

La técnica de titulación potenciométrica permite determinar el número total de sitios ácidos presentes en un sólido y la fuerza media de éstos [3]. Para ello, se suspendieron 50 mg de sólido en una solución de acetonitrilo bajo agitación durante 3 h. Luego, la suspensión fue titulada con n-butilamina 0,025 N a una velocidad de 0,05 ml min⁻¹. La variación de la diferencia de potencial observada (mV) entre el electrodo de trabajo y el de referencia es registrada en función del consumo de n-butilamina por gramo de muestra (mmol g⁻¹). De esta manera, el potencial inicial indica la fuerza media de los sitios ácidos, clasificados de acuerdo con la Tabla 3-1. Además, la cantidad de n-butilamina agregada cuando la curva alcanza el plató indica la

cantidad total de sitios ácidos presentes por gramo de catalizador. Para llevar a cabo el registro de la variación de potencial con el agregado de la base se empleó el equipo Metrohm 794 Basic Titrino.

Tabla 3-1. Clasificación de la fuerza media de los sitios ácidos como función del potencial inicial E_i .

Rango de potencial inicial E_i (mV)	Fuerza de los sitios ácidos
$E_i > 100$	Muy fuertes
$0 < E_i < 100$	Fuertes
$-100 < E_i < 0$	Débiles
$-100 < E_i$	Muy débiles

3.4.4 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH_3)

La titulación potenciométrica permite determinar la fuerza ácida media de los sitios presentes en los sólidos sintetizados, pero no permite conocer la distribución de fuerza de éstos. Por este motivo, en combinación con la titulación potenciométrica se empleó la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH_3). Esta técnica consiste en adsorber químicamente amoníaco sobre los sitios del sólido, para luego desorberlo aumentando la temperatura del sólido bajo flujo de Ar. La señal es registrada en función de la temperatura, y la fuerza de los sitios se clasifica de acuerdo con la zona de temperatura a la cual el amoníaco es desorbido, las cuales se indican en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2. Distribución de fuerzas de los sitios ácidos en función de la temperatura de desorción de NH_3 .

Rango de temperatura (°C)	Tipo de sitios
150-250	Débiles
250-350	Fuerza media
>350	Fuertes

La técnica de TPD de NH_3 fue llevada a cabo empleando un equipo Micromeritics AutoChem II. En primer lugar, 100 mg de muestra fueron tratados a 100°C bajo flujo de Ar (60 ml min^{-1}) durante 1 h para eliminar el agua adsorbida. En segundo lugar, el NH_3 fue adsorbido a 100°C durante 3 h bajo flujo de NH_3 (1%) /Ar (60 mL min^{-1}). Luego, se hizo pasar una corriente de Ar (60 ml min^{-1}) a 100°C durante 3 h para eliminar la mayor cantidad de NH_3 fisisorbido. Finalmente, la muestra fue calentada desde los 50 °C hasta los 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min^{-1} . El NH_3 desorbido se registró empleando un detector de masas ThermoStar TM GSD 301 T (Pfeiffer Vacuum), monitoreando la señal $m/z=16$.

3.4.5 Titulación de sitios ácidos con NaOH

Algunos autores han reportado que la molécula de n-butilamina (Sección 3.4.3) presenta ciertas dificultades estéricas para ingresar al espacio interlaminar de las bentonitas, por lo que la determinación del número de sitios mediante esta técnica conduciría a resultados subvaluados teniendo en cuenta que, como se desarrollará en el Capítulo 5, muchos de los sitios ácidos que catalizan la reacción se encuentran en el espacio interlaminar [4]. Debido a esto, la técnica de titulación potenciométrica se empleó para determinar únicamente la fuerza ácida media de los sitios ácidos de los catalizadores mediante el potencial inicial.

Por este motivo, para determinar la densidad de sitios ácidos se empleó la técnica de titulación de sitios ácidos con NaOH para determinar la cantidad total de sitios ácidos presentes en los catalizadores [5,6]. Para ello, se preparó una solución concentrada de NaOH al 50% p/p, para favorecer así la precipitación de los iones carbonato. Posteriormente, se prepararon soluciones de concentración ~0,05 M a partir de la solución concentrada, las cuales fueron estandarizadas con biftalato de potasio como patrón primario. Para titular las soluciones se empleó fenolftaleína como indicador. Es importante mencionar que el agua destilada empleada para la preparación de estas soluciones fue hervida durante 5 minutos para eliminar el CO₂ disuelto.

Posteriormente, se pusieron en contacto 150 mg de catalizador con 20 ml de las soluciones ~0,05 M de NaOH bajo agitación durante 4 h. Transcurrido este tiempo, se filtró la solución y se tituló con biftalato de potasio para determinar los moles de NaOH restantes. Luego, la cantidad de sitios por gramo de catalizador se calculó empleando la Ecuación 3-3, donde $N_{i,NaOH}$ son los mmoles iniciales de NaOH, $N_{f,NaOH}$ los mmoles finales, y m_C los gramos de catalizador empleados.

$$C \left(\frac{mmol}{g} \right) = \frac{N_{i,NaOH} - N_{f,NaOH}}{m_C} \quad \text{Ecuación 3-3}$$

3.4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y microanálisis elemental con sonda de electrones.

Para determinar las características morfológicas de las bentonitas se empleó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, empleando un microscopio Philips SEM 505. En cada ensayo las muestras sólidas en polvo fueron cubiertas con una delgada capa de oro, empleado como material conductor para evitar la distorsión de imágenes por sobrecargas.

Por otro lado, para determinar la distribución de los elementos en los sólidos y llevar a cabo su cuantificación se efectuó un microanálisis elemental de sonda de electrones (EDS), empleando un analizador EDAX DX PRIME 10, con un potencial de trabajo de 10 kV.

3.4.7 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar los grupos funcionales presentes en los sólidos se empleó la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier. Para efectuar las medidas se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo modelo Nicolet 380. En cada ensayo, la muestra se preparó en forma de pastillas de concentración aproximada 1 %p/p en KBr. El rango de medida fue 400-4000 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

3.4.8 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Para poder determinar la estabilidad térmica de los materiales se emplearon las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA), las cuales permiten determinar el porcentaje de pérdida de masa a cada temperatura y la naturaleza endotérmica o exotérmica de esta pérdida. Ambas medidas se realizaron en simultáneo, con una rampa de calentamiento de 10°C min^{-1} hasta los 1050 °C, empleando un equipo marca Rigaku, modelo Thermo Plus EVO2.

3.5 Equipos de reacción y técnicas analíticas

A continuación, se describen los equipos empleados para llevar a cabo las reacciones químicas y los tratamientos de los catalizadores.

3.5.1 Reactores discontinuos

Los reactores discontinuos o tipo Batch son de los más empleados a escala laboratorio para evaluar la performance de catalizadores, dado que permiten evaluar la actividad y selectividad de los materiales en función de ciertas variables de reacción, como la temperatura y el tiempo. En este sentido, este tipo de reactores permiten desarrollar modelos cinéticos mediante la evaluación de la evolución de la actividad con el tiempo de reacción. Tal como se desprende del Capítulo 2, la mayoría de los catalizadores reportados en la bibliografía fueron evaluados en reactores discontinuos.

En esta tesis, para llevar a cabo las reacciones de síntesis de solketal a partir de glicerol y acetona a bajas temperaturas se empleó un reactor discontinuo de vidrio de 200 ml marca Büchi®, equipado con manómetro, agitador magnético, entrada de gases y válvulas de alivio, cuya presión máxima de operación es de 10 bar y la temperatura máxima es de 300 °C (Figura 3-2a).

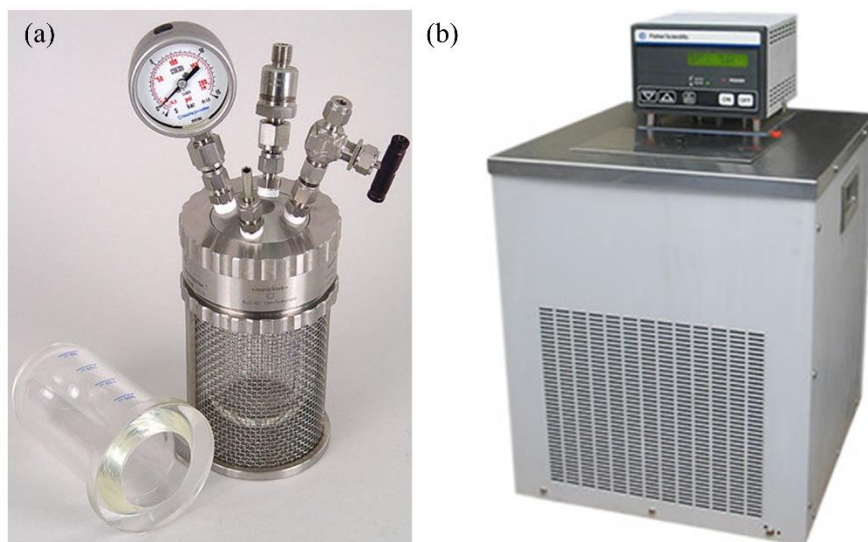


Figura 3-2. Equipo de reacción para la acetalización de glicerol con acetona: (a) reactor discontinuo; (b) criostato.

Para controlar la temperatura se empleó un criostato marca PolyScience, modelo 9501 (Figura 3-2b).

Por otro lado, para llevar a cabo la reacción de acetalización de glicerol con acetona a altas temperaturas (60-100°C) se empleó un reactor discontinuo marca HiP (High Pressure Equipment) tipo “Confined Gasket Closure” (Figura 3-3), debido a la posibilidad de trabajar a mayores temperaturas y presiones (la temperatura máxima de operación es de ~430°C y la presión máxima de ~1100 bar). Este reactor fue empleado además para llevar a cabo las reacciones de esterificación de glicerol con ácido acético.



Figura 3-3. Reactor empleado para la esterificación de glicerol con ácido acético.

3.5.2 Cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (FID)

La identificación de los productos de reacción y la cuantificación de estos se llevó a cabo a través de la técnica de cromatografía gaseosa (CG). Se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GCMS QP5050A equipado con una columna capilar Elite PE-WAX marca Perkin Elmer, de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,5 μm de espesor de película. La columna cuenta con un relleno de polietilenglicol y una temperatura máxima de operación de 250°C en condiciones isotérmicas y 260°C en rampa de temperatura. El equipo cuenta con detector FID. Las condiciones de análisis se detallan en la Tabla 3-3, utilizadas tanto para la determinación de las curvas de calibración, como para el análisis de los productos de reacción. Además, en todos los análisis se utilizó la rampa de calentamiento en el horno del cromatógrafo que se indica en la Figura 3-4.

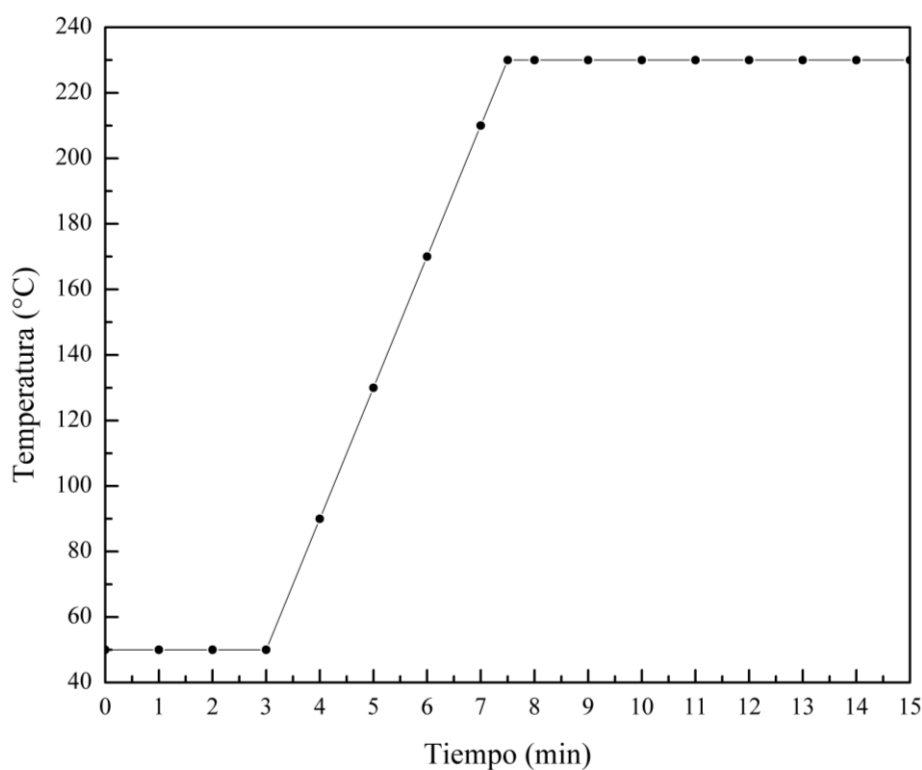


Figura 3-4. Programa de temperaturas para el GC-FID.

Tabla 3-3. Condiciones de análisis del CG-FID.

Temperatura del inyector	300°C
Temperatura del detector	300°C
Caudal de N₂ por columna	0,7 ml min ⁻¹
Relación de Split	54

Reacción de acetalización de glicerol con acetona

Para poder cuantificar los productos de la reacción de acetalización de glicerol con acetona se construyeron las curvas de calibración de glicerol y de solketal, utilizando patrones de ambos compuestos. Además, se utilizó 1-propanol como patrón externo. En la Tabla 3-4 se muestran los tiempos de retención de los compuestos empleados, y en la Figura 3-5 se muestra un cromatograma típico de la mezcla post reacción.

Tabla 3-4. Tiempo de retención de los compuestos empleados.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
Acetona	2,76
Etanol	3,24
1-propanol	3,88
Solketal	8,11
Isómero	8,52
Glicerol	11,18

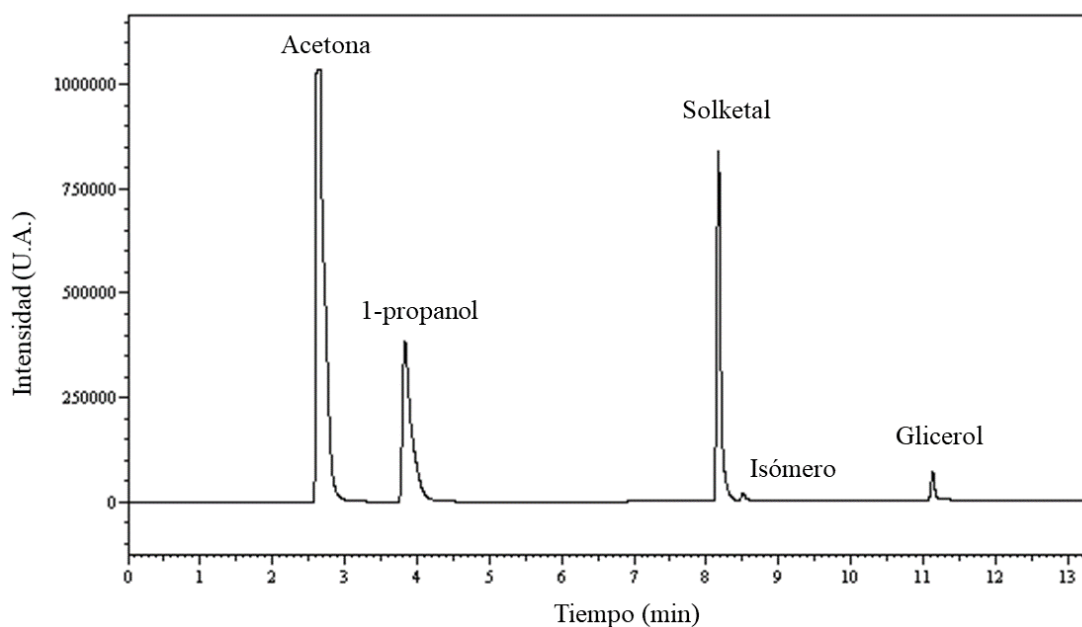


Figura 3-5. Cromatograma de la mezcla post reacción de la síntesis de solketal.

Para construir las curvas de calibración de glicerol y de solketal se prepararon soluciones de distinta concentración de ambos compuestos en agua y se adiciona una cantidad conocida de 1-propanol, de forma tal de que su concentración en todas las soluciones sea la misma. Cada una de las soluciones se inyectó tres veces en el cromatógrafo y se determinó la relación promedio entre el área del glicerol y del 1-propanol. En las Tablas 3-5 y 3-6 se muestran las cantidades empleadas en cada solución, mientras que en la Figura 3-6 se

presentan las curvas de calibración de ambos compuestos. Además, en la Tabla 3-7 se muestran los resultados de las regresiones lineales, donde la pendiente representa el factor de respuesta del glicerol o solketal con respecto al 1-propanol. En ambos casos se observa un comportamiento lineal para relaciones glicerol/1-propanol y solketal/1-propanol de hasta 0,4 y 0,65, respectivamente.

Tabla 3-5. Soluciones preparadas para construir la curva de calibración de glicerol. (*) Los datos corresponden a valores promedio de las tres inyecciones.

	Masa glicerol (g)	Masa agua (g)	Masa 1-propanol (g)	Masa glicerol/Masa 1-propanol	Área glicerol/Área 1-propanol (*)
Solución 1	0,0439	18,959	0,9989	0,0439	0,0097
Solución 2	0,0771	9,4426	0,5045	0,1528	0,0427
Solución 3	0,1304	9,4019	0,5018	0,2599	0,0707
Solución 4	0,2004	9,2765	0,4997	0,4010	0,1148
Solución 5	0,3293	9,2138	0,5126	0,6424	0,1476
Solución 6	0,4140	9,1170	0,5000	0,8280	0,1537

Tabla 3-6. Soluciones preparadas para construir la curva de calibración de solketal. (*) Los datos corresponden a valores promedio de las tres inyecciones.

	Masa solketal (g)	Masa agua (g)	Masa 1-propanol (g)	Masa solketal/Masa 1-propanol	Área solketal/Área 1-propanol (*)
Solución 1	0,0113	3,9978	0,2507	0,0451	0,0272
Solución 2	0,0100	0,9277	0,0586	0,1723	0,1089
Solución 3	0,0202	0,9229	0,0579	0,349	0,2234
Solución 4	0,0434	0,8947	0,067	0,648	0,4450
Solución 5	0,0725	0,8724	0,0609	1,190	0,6161

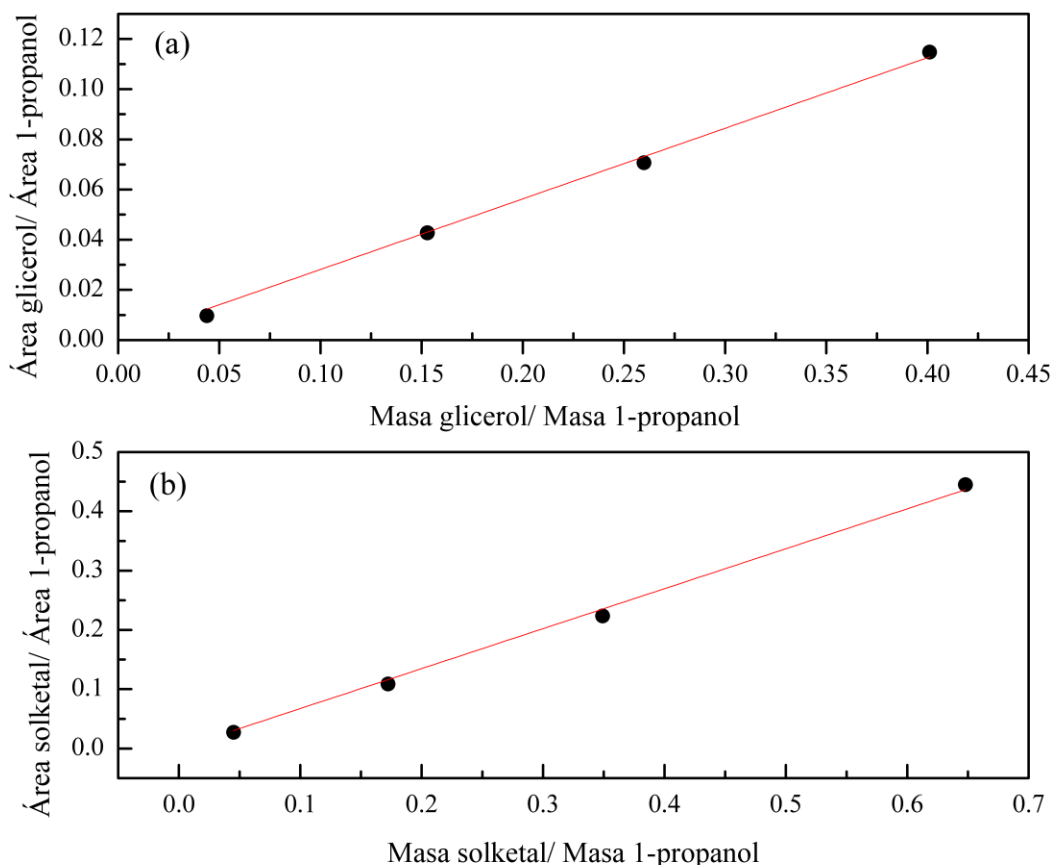


Figura 3-6. Recta de calibración de: (a) glicerol; (b) solketal.

Tabla 3-7. Resultados de la regresión lineal de las rectas de calibración de glicerol y solketal.

Compuesto	Pendiente	Error estándar	r ²
Glicerol	0,2814	0,00471	0,9989
Solketal	0,6737	0,01254	0,9986

Para llevar a cabo la cuantificación de los productos de reacción, en cada ensayo se pesó la solución final (M_s). Luego, para el análisis de los productos de reacción se llevó a cabo el siguiente procedimiento: se tomó una alícuota de la solución final de reacción de aproximadamente 100 mg (M_m) y se disolvieron en 900 mg de agua. Luego, se agregó una cantidad conocida de 1-propanol, aproximadamente igual a 60 mg (M_p). La solución resultante se inyectó por triplicado para determinar la relación de área entre los compuestos y el 1-propanol. Finalmente, la cantidad de compuesto i ($i=$ glicerol, solketal) se calculó empleando las ecuaciones 3-4 y 3-5.

$$\left(\frac{M_i}{M_p}\right) = \left(\frac{A_i}{A_p}\right) \cdot \frac{1}{Fr_i} \tag{Ecuación 3-4}$$

$$M_i^{final} = \left(\frac{M_i}{M_p} \right) \cdot \left(\frac{M_p}{M_m} \right) \cdot M_s \quad \text{Ecuación 3-5}$$

Donde

M_i = masa del compuesto i en la alícuota de la solución final

M_p = masa de 1-propanol en la alícuota de la solución final

A_i = Área medida del compuesto i

A_p = Área medida del 1-propanol

Fr_i = factor de respuesta del compuesto i

M_i^{final} = masa del compuesto i en los productos de reacción

M_m = masa de la alícuota de la solución final

M_s = masa de la solución final

Para verificar los resultados obtenidos por el método previamente descrito, se define el balance de carbono (BC) a partir de la Ecuación 3-6.

$$BC = \frac{\text{Moles de C aparecidos en los productos}}{\text{Moles de C desaparecidos del glicerol}} \quad \text{Ecuación 3-6}$$

Reacción de esterificación de glicerol con ácido acético

Con respecto a la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, dado que no se cuenta con los patrones de los productos de reacción, para cuantificarlos se emplearon factores de respuesta basados en la respuesta experimental del detector de ionización a la llama, desarrollados por Scanlon y Willis [7]. Estos autores determinaron una ecuación (Ecuación 3-7) para calcular los factores de respuesta de los compuestos puros (f_i) que emplean los pesos moleculares de éstos y su número efectivo de átomos de carbono (ECN, por sus siglas en inglés). En ella, $(ECN)_p$ es el número efectivo de átomos de carbono del compuesto elegido como patrón, mientras que $(PM)_p$ es su peso molecular. Por su parte, $(ECN)_i$ es el número efectivo de átomos de carbono del compuesto del cual se quiere determinar el factor de respuesta, mientras que $(PM)_i$ es su peso molecular.

$$f_i = \frac{(ECN)_p \cdot (PM)_i}{(PM)_p \cdot (ECN)_i} \quad \text{Ecuación 3-7}$$

En esta ecuación, el compuesto patrón es uno de los reactivos y/o productos, y su elección es arbitraria, dado que no afecta al valor final de la composición. Por su parte, el ECN de cada uno de los

compuestos puede calcularse teniendo en cuenta el número total de átomos de carbono presentes en cada compuesto y su tipo de enlace (C-C, C=C, C≡C), además de la presencia de otros átomos, como O, Cl y N. Luego, el valor del ECN se obtiene sumando los valores que se muestran en la Tabla 3-8, multiplicado por la cantidad de veces que aparece ese elemento/grupo en la molécula. Los valores del ECN para cada compuesto involucrado en la reacción, junto con su peso molecular y su factor de respuesta, se listan en la Tabla 3-9, considerando al glicerol como compuesto patrón.

Tabla 3-8. Tabla de valores para el cálculo del ECN para cada compuesto.

Átomo	Tipo	Valor ECN
C	Alifático	1
C	Aromático	1
C	Olefinico	0,95
C	Acetilénico	1,3
C	Carbonilo	0
O	Éter	-1
O	Alcohol primario	-0,6
O	Alcohol secundario	-0,75
O	Alcohol terciario y ésteres	-0,25

Tabla 3-9. Valores del ECN, peso molecular y factor de respuesta para los compuestos involucrados en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

Compuesto	Valor ECN	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Factor de respuesta
Glicerol	1,05	92,09	1
Ácido acético	1	60,05	0,685
1-propanol	2,4	60,09	0,285
1-MAG	2,4	134,13	0,637
2-MAG	2,8	134,13	0,546
1,2-DAG	3,9	176,17	0,515
1,3-DAG	3,75	176,17	0,536
TAG	5,5	218,21	0,452

Una vez determinados los factores de respuesta, la composición de la mezcla final puede calcularse empleando la Ecuación 3-8, donde w_i representa la fracción másica del compuesto i , f_i es su factor de respuesta y A_i es el área obtenida por integración en el cromatograma. Por su parte, w_k representa la fracción

másica del compuesto k (que representa cada compuesto presente en la mezcla post reacción, menos el agua), f_k es su factor de respuesta y A_k es el área obtenida por integración en el cromatograma.

$$w_i = \frac{f_i \cdot A_i}{\sum_k f_k \cdot A_k} \quad \text{Ecuación 3-8}$$

Para determinar la masa total de cada uno de los compuestos, se empleó 1-propanol como patrón externo, el cual se adiciona a la mezcla a inyectar. De esta manera, conociendo la masa del 1-propanol y su fracción másica (por Ecuación 3-8), se puede conocer la suma de las masas en la mezcla inyectada, lo que permite luego determinar cada masa m_i empleando la Ecuación 3-9.

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_k m_k} \quad \text{Ecuación 3-9}$$

En la Tabla 3-10 se muestran los tiempos de retención de los compuestos empleados, y en la Figura 3-7 se muestra un cromatograma típico de la mezcla post reacción.

Tabla 3-10. Tiempo de retención de los compuestos empleados en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
1-propanol	3,88
Ácido acético	7.11
TAG	9,79
DAG	10,46
MAG	10,78
Glicerol	11,18

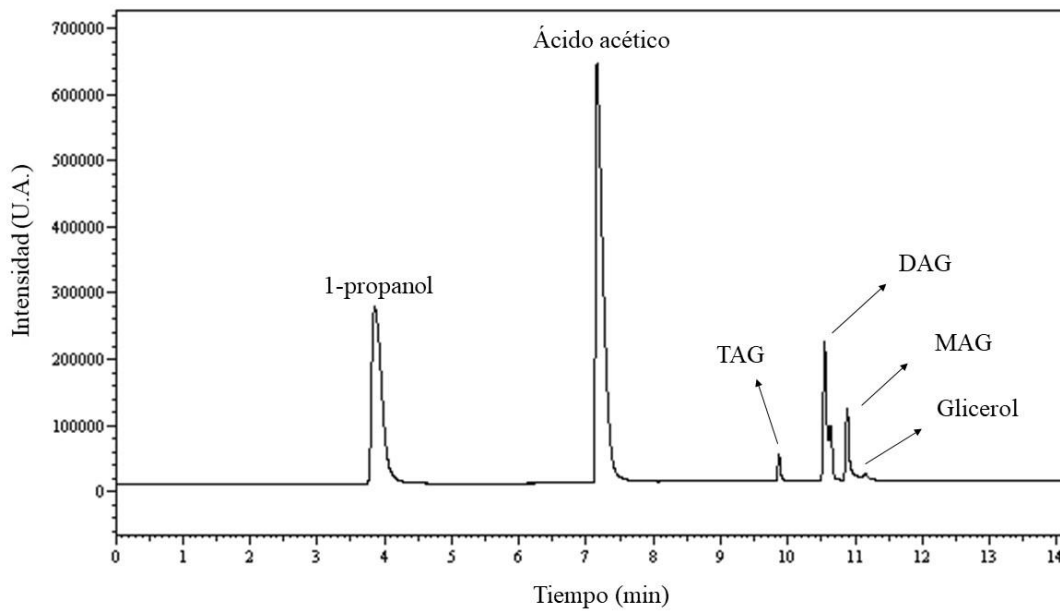


Figura 3-7. Cromatograma de la mezcla post reacción de la esterificación de glicerol con ácido acético.

3.6 Determinación de los parámetros de actividad

Una vez determinada la composición de la mezcla final de reacción y los moles de cada uno de los compuestos involucrados, la conversión del glicerol (X_G) se determinó empleando la Ecuación 3-10, donde N_G^0 son los moles iniciales de glicerol, mientras que N_G^f son los moles finales.

$$X_G \% = \left(\frac{N_G^0 - N_G^f}{N_G^0} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3-10}$$

Por otro lado, la selectividad al producto i (S_i) se calculó empleando la Ecuación 3-11, donde N_i^f son los moles finales del compuesto i .

$$S_i \% = \left(\frac{N_i^f}{N_G^0 - N_G^f} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3-11}$$

3.7 Referencias

- [1] R.P. Balwant, K. Murari, Studies in surface area measurements of solids: 2. Surface area from a single point on the water isotherm, (1963).
- [2] D.S. Carr, B.L. Harris, Solutions for Maintaining Constant Relative Humidity, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2014–2015. <https://doi.org/10.1021/ie50477a042>.
- [3] 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/10.1016/S0166-9834\(00\)84340-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84340-7).
- [4] D. Liu, P. Yuan, H. Liu, J. Cai, D. Tan, H. He, J. Zhu, T. Chen, Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TPD based on the NH₃ adsorption system, *Appl. Clay Sci.* 80–81 (2013) 407–412. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.006>.
- [5] M. Tangestanifard, H.S. Ghaziaskar, Arenesulfonic acid-functionalized bentonite as catalyst in glycerol esterification with acetic acid, *Catalysts.* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/catal7070211>.
- [6] A. de N. de Oliveira, M.A.B. de Lima, L.H. de O. Pires, M.R. da Silva, P.T.S. da Luz, R.S. Angélica, G.N. d. R. Filho, C.E.F. da Costa, R. Luque, L.A.S. do Nascimento, Bentonites modified with phosphomolybdic heteropolyacid (HPMo) for biowaste to biofuel production, *Materials (Basel).* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12091431>.
- [7] 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>.

Capítulo 4

**Estudio termodinámico de la
reacción de cetalización de
glicerol con acetona**

4.1 Introducción

El equilibrio químico de una reacción es el estado en el cual la concentración de productos y de reactivos no se modifica en el tiempo. En este punto, la energía libre de Gibbs es mínima, y la composición del sistema establece la conversión máxima que puede ser alcanzada por esta reacción. Por este motivo, el estudio de las composiciones en el equilibrio es de gran importancia, sobre todo para aquellas reacciones que se encuentran termodinámicamente limitadas, como es el caso de la acetalización de glicerol con acetona.

En el presente capítulo se presentan, primer lugar, los métodos de cálculo empleados para determinar las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos, dado que algunas de ellas no se encuentran tabuladas en bases de datos accesibles y son necesarias para estudiar el equilibrio químico de la reacción. Luego, se presenta el método empleado para determinar las composiciones en el equilibrio. Estos métodos no fueron descriptos en el Capítulo 3 para facilitar la lectura e interpretación de los resultados aquí presentados.

En segundo lugar, se presentan los resultados obtenidos de las propiedades de los compuestos involucrados en la reacción y de la composición en el equilibrio, esta última en función de las principales variables, como la temperatura, presión y relación molar de acetona/glicerol. Finalmente, se comparan los resultados obtenidos en el presente estudio con aquellos reportados por diferentes autores.

4.2 Método de cálculo

4.2.1 Cálculo de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos

Como se explicó en la Sección 1.6.1, la reacción de acetalización de glicerol con acetona conduce a la formación de (2,2-dimetil-1,3-dioxan-4-il) metanol (conocido por el nombre de *solketal*) y su isómero, 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5ol (Figura 4-1).

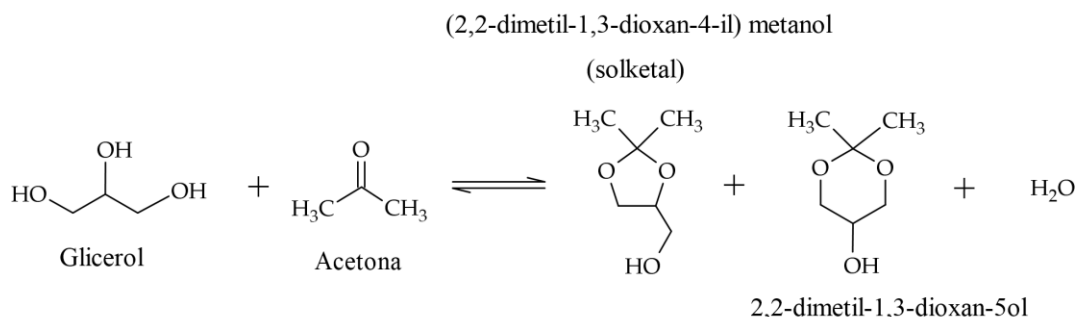


Figura 4-1. Reacción de acetalización de glicerol con acetona.

Las propiedades de formación en condiciones estándar de los compuestos involucrados en una reacción son necesarias para poder estudiar el equilibrio químico, las cuales, en su mayoría, se encuentran tabuladas en diversas bases de datos. No obstante, para poder determinar su valor para aquellos compuestos

que no se encuentran tabulados en estas fuentes, se puede recurrir a métodos predictivos como, por ejemplo, el método de contribución de grupos, en los cuales las propiedades de formación se calculan como la suma de la contribución de cada grupo presente en la molécula. En este estudio, las condiciones estándar están definidas a una temperatura de 298,15 K (T^s) y una presión de 101,325 kPa (P^s). Además, dado que los métodos empleados usan la escala absoluta de temperatura, tanto las expresiones y gráficas de las propiedades termodinámicas se presentan en función de la temperatura en K, como así también los resultados obtenidos.

Como ya se ha indicado, dado que el estudio de la reacción de síntesis de solketal comenzó a ser desarrollado en los últimos años, sus propiedades de formación no se encuentran en la bibliografía de acceso abierto. Por este motivo, en la presente tesis se determinaron las propiedades de formación del solketal empleando el método desarrollado por Domalski-Hearing, el cual le asigna un valor de entalpía y entropía a cada grupo presente en la molécula, y luego se suman las contribuciones de cada uno [1]. Además, se determinaron las propiedades de formación del resto de los compuestos, con el objetivo de compararlos con los datos tabulados en bases de datos y, de esta manera, validar el método de cálculo utilizado.

En este sentido, la Ecuación 4-1 permite calcular el cambio de entalpía estándar de la reacción de formación del compuesto i ($\Delta H_{f,i}^s$), donde $\Delta H_{f,k}^s$ es el valor de la entalpía estándar asignada por el método de Domalski-Hearing al grupo k en la molécula del compuesto i , mientras que n_k es el número total de grupos k presentes en la molécula. Además, las Ecuaciones 4-2 y 4-3 permiten calcular el cambio de entropía estándar de la reacción de formación del compuesto i ($\Delta S_{f,i}^s$), donde S_i^s es la entropía absoluta estándar del compuesto i , S_k^s el valor de la entropía estándar asignada por el método de Domalski-Hearing al grupo k presente en la molécula, S_j^s es la entropía estándar absoluta del elemento j (H_2 , O_2 y C) y α_j es el coeficiente estequiométrico del elemento j en la reacción de formación del compuesto i .

$$\Delta H_{f,i}^s = \sum_{k=1}^K n_k \Delta H_{f,k}^s \quad \text{Ecuación 4-1}$$

$$\Delta S_{f,i}^s = S_i^s - \sum_{j=1}^J \alpha_j S_j^s \quad \text{Ecuación 4-2}$$

$$S_i^s = \sum_{k=1}^K n_k S_k^s \quad \text{Ecuación 4-3}$$

Luego, el valor del cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción de formación del compuesto i en el estado estándar ($\Delta G_{f,i}^s$) está definido por la Ecuación 4-4 Ecuac.

$$\Delta G_{f,i}^s = \Delta H_{f,i}^s - T^s \cdot \Delta S_{f,i}^s \quad \text{Ecuación 4-4}$$

Por otra parte, el calor específico es una propiedad fisicoquímica esencial para estudiar el comportamiento de un sistema de reacción en el equilibrio como función de la temperatura. Al igual que sucede con las propiedades de formación, la expresión del calor específico en función de la temperatura ($c_{p,i}^0(T)$)¹ para el solketal no se encuentra disponible en bases de datos termodinámicos. En este caso, para poder determinar su expresión, se empleó el método de Růžička- Domalski (Ecuaciones 4-5a-c), el cual representa el método más apropiado y generalmente aplicable para líquidos [2]. Este método tiene en cuenta la contribución de cada enlace en la molécula y su interacción con átomos vecinos. Cada contribución de los grupos k a los parámetros B , D y E de la Ecuación 4-5 se cuantifican a partir de las Ecuaciones 4-5a-c.

$$c_{p,i}^0(T) = R \left[B + D \frac{T}{100} + E \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad \text{Ecuación 4-5}$$

$$B = \sum_{k=1}^K n_k b_k \quad \text{Ecuación 4-5a}$$

$$D = \sum_{k=1}^K n_k d_k \quad \text{Ecuación 4-5b}$$

$$E = \sum_{k=1}^K n_k e_k \quad \text{Ecuación 4-5c}$$

Los parámetros b_k , d_k y e_k fueron extraídos de Poling-Prausnitz-O'Connell [3].

4.2.2 Cálculo de las propiedades de reacción en condiciones estándar

La constante de equilibrio en condiciones estándar (Ka^s) de presión y temperatura se calculó utilizando la Ecuación 4-6, donde ΔG_R^s es el cambio de energía libre de Gibbs de la reacción en condiciones estándar y R la constante de los gases, cuyo valor es $8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$$\ln(Ka^s) = -\frac{\Delta G_R^s}{RT^s} \quad \text{Ecuación 4-6}$$

El valor de ΔG_R^s está definido por la Ecuación 4-7, donde ν_i es el coeficiente estequiométrico del compuesto i en la reacción de acetalización de glicerol con acetona, positivo para productos y negativo para reactivos.

¹ El superíndice 0 indica que la propiedad en cuestión está calculada en condiciones normales, es decir a una presión de 101,325 kPa y a la temperatura T del sistema.

$$\Delta G^s_R = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta G^s_{f,i} \quad \text{Ecuación 4-7}$$

Por su parte, la entalpía de reacción en condiciones estándar puede ser calculada empleando la Ecuación 4-8.

$$\Delta H^s_R = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta H^s_{f,i} \quad \text{Ecuación 4-8}$$

4.2.3 Expresión de la constante de equilibrio en función de la temperatura

Para determinar la expresión de la constante de equilibrio en función de la temperatura, se debe integrar la ecuación de Van't Hoff (Ecuación 4-9), donde ΔH^0_R es la entalpía de reacción en condiciones normales, es decir, a una presión de 101,325 kPa y a la temperatura T del sistema.

$$\frac{d \ln(K_a)}{dT} = \frac{\Delta H^0_R}{R T^2} \quad \text{Ecuación 4-9}$$

La expresión de ΔH^0_R en función de la temperatura se obtiene integrando la Ecuación 4-10. En esta ecuación, ΔC_p^0 representa la diferencia entre el calor específico de los productos y los reactivos en función de la temperatura en la reacción de acetalización de glicerol con acetona, como se describe en la Ecuación 4-11.

$$\frac{d\Delta H^0_R(T)}{dT} = \Delta C_p^0(T) \quad \text{Ecuación 4-10}$$

$$\Delta C_p^0(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i c_{p,i}^0(T) \quad \text{Ecuación 4-11}$$

4.2.4 Cálculo de las composiciones en el equilibrio

La constante de equilibrio de la reacción se define de acuerdo con la Ecuación 4-12, donde a_i la actividad del compuesto i , definida de acuerdo con la Ecuación 4-13.

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad \text{Ecuación 4-12}$$

$$a_i = \frac{\tilde{f}_i}{f_i^0} = \gamma_i x_i \frac{f_i^L}{f_i^0} \quad \text{Ecuación 4-13}$$

En la Ecuación 4-13, f_i^0 es la fugacidad del compuesto i como líquido puro en el estado normal y f_i^L es la fugacidad de i como líquido puro a la presión P y temperatura T del sistema. Además, x_i es la fracción molar del compuesto i en el equilibrio y γ_i su coeficiente de actividad, calculado empleando el método UNIFAC [4]. Si se incluye la Ecuación 4-13 en la Ecuación 4-12, se obtiene la Ecuación 4-14, cuyos factores se definen en las Ecuaciones 4-15 y 4-16, donde N es el número total de compuestos que forman parte del sistema.

$$Ka = \prod_{i=1}^N \left(\gamma_i x_i \frac{f_i^L}{f_i^0} \right)^{v_i} = K_\gamma K_x K_f \quad \text{Ecuación 4-14}$$

$$K_\gamma = \prod_{i=1}^N (\gamma_i)^{v_i} \quad \text{Ecuación 4-15}$$

$$K_x = \prod_{i=1}^N (x_i)^{v_i} \quad \text{Ecuación 4-16}$$

$$K_f = \prod_{i=1}^N \left(\frac{f_i^L}{f_i^0} \right)^{v_i} \quad \text{Ecuación 4-17}$$

Asumiendo que el volumen específico en fase líquida para el componente i tiene dependencia débil con la presión, el cociente de fugacidades puede expresarse de acuerdo con la Ecuación 4-18, donde v_i^L representa el volumen específico del compuesto i puro en fase líquida.

$$\frac{f_i^L}{f_i^0} = \exp \left(\int_{P^s}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \right) \cong \exp \left[\frac{v_i^L}{RT} (P - P^s) \right] \quad \text{Ecuación 4-18}$$

Dado que el coeficiente de actividad depende de las composiciones que se quieren determinar, el cálculo de las fracciones molares resulta iterativo, por lo cual se empleó el software Mathcad ® para la resolución del sistema de ecuaciones.

4.2.5 Cálculo de la temperatura de burbuja

Para poder asegurar que el sistema se encuentra en fase líquida, es necesario determinar la temperatura de burbuja para diferentes presiones y relaciones acetona-glicerol-agua estudiadas. Para ello, se debe plantear el equilibrio de fases a partir de la igualdad de fugacidades parciales, como se indica en las Ecuaciones 4-19 y 4-20, donde $\bar{\varphi}_i$ es el coeficiente de fugacidad parcial del compuesto i , mientras que x_i e y_i son las fracciones molares del compuesto i en la fase líquida y gaseosa, respectivamente. La Ecuación 4-21 define la ecuación

de cálculo del coeficiente f_i^L , donde $P_i^{sat}(T)$ es la presión de saturación del compuesto i a la temperatura T del sistema y $\varphi_i(P_i^{sat}, T)$ es el coeficiente de fugacidad del compuesto i puro a la temperatura del sistema y a la presión de saturación.

$$\widetilde{f}_i^L = \widetilde{f}_i^V \quad \text{Ecuación 4-19}$$

$$\gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^L = P \cdot y_i \cdot \widetilde{\varphi}_i \quad \text{Ecuación 4-20}$$

$$f_i^L = P_i^{sat}(T) \cdot \varphi_i(P_i^{sat}, T) \cdot \exp\left(\int_{P_0}^P \frac{v_i^L}{RT} dP\right) \quad \text{Ecuación 4-21}$$

Si se considera que la fase gaseosa se comporta como gas ideal, se tiene que $\widetilde{\varphi}_i = \varphi_i(P_i^{sat}, T) = 1$. Además, para compuestos que se encuentran a una presión y temperatura inferior a su condición crítica, la exponencial de la Ecuación 4-21 (denominado factor de corrección de Pointing) es cercana a la unidad. Por lo tanto, la ecuación que representa el equilibrio de fases queda representada por la Ecuación 4-22.

$$\gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{sat}(T) = P \cdot y_i \quad \text{Ecuación 4-22}$$

Dado que los productos de reacción presentan una temperatura de ebullición superior a los reactivos, se determinó la presión de burbuja de la mezcla reactiva únicamente, formada por glicerol y acetona, y también se incluyó el agua para los casos en los que se consideró la presencia de ésta en la mezcla inicial de reacción. De esta manera, se asegura que para el sistema se encontrará en fase líquida durante todo el proceso.

La presión de saturación de los compuestos se determinó a partir de la ecuación de Antoine (Ecuación 4-23), donde A_i , B_i y C_i son parámetros específicos de cada compuesto.

$$\log(P_i^{sat}) = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad \text{Ecuación 4-23}$$

El sistema de ecuaciones que se debe resolver para obtener la presión de burbuja está formado por las Ecuaciones 4-22 y 4-23, que incluyen la sumatoria de las fracciones molares, en cada fase, igual a la unidad (Ecuaciones 4-24 y 4-25).

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad \text{Ecuación 4-24}$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad \text{Ecuación 4-25}$$

4.3 Resultados

4.3.1 Consideraciones sobre la selectividad a solketal

Hasta el momento, diversos autores han estudiado experimentalmente la reacción de síntesis de solketal utilizando una amplia variedad de catalizadores ácidos, obteniendo selectividades a solketal superiores al 95%, como se ha presentado en el Capítulo 2. Baldwin y col. postularon una serie de reglas empíricas que permiten predecir la relativa facilidad con que sucederá una reacción en la que se forma un anillo [5]. De acuerdo con estas reglas, la formación del anillo de 6 miembros es favorecida (proceso tipo 6-endo-trig) con respecto al anillo de 5 miembros (proceso tipo 5-endo-trig). Sin embargo, Perkins y col. demostraron mediante cálculos MNDO (Modified Neglect of the Diatomic Overlap Method) que la resistencia a la torsión del doble enlace C=O es menor de lo esperado, debido a la contribución del ion carbenio, en el cual existe un enlace simple entre el oxígeno y el carbono (Figura 4-2). Esto facilita el ataque nucleofílico del grupo -OH, conduciendo preferentemente a la formación del anillo de 5 miembros, lo que constituye una de las excepciones a las reglas de Baldwin, y explicaría la alta selectividad de la reacción al Solketal [6].



Figura 4-2. Ion carbenio estabilizado por resonancia.

Además, Bañares y col. han propuesto, a partir de datos experimentales, un mecanismo de reacción para la síntesis de solketal, monitoreando la reacción mediante espectroscopía Raman in situ, en el cual se propone el intermediario de reacción que se muestra en la Figura 4-3 [7].

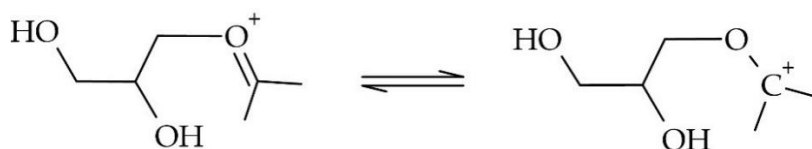


Figura 4-3. Intermediario propuesto por Bañares y col. [7]

Este intermediario propuesto concuerda con lo reportado por Perkins y col. [6], y pone en evidencia que la formación del solketal se ve favorecida debido a las excepciones a las reglas de Baldwin.

Por otro lado, Mota et. al realizaron cálculos teóricos DFT de la estabilidad relativa de los isómeros, productos de la reacción de acetalización de glicerol con acetona, los cuales demostraron que el solketal es más estable termodinámicamente que su isómero. Esto se debe a las repulsiones estéricas asociadas a la presencia de un grupo metilo en posición axial en el anillo de 6 miembros [8].

Debido a estos antecedentes teóricos y experimentales que demuestran que la formación del anillo de 5 miembros prevalece (>95%) frente a la formación del anillo de 6 miembros, en los cálculos del equilibrio químico de la reacción de acetalización de glicerol con acetona se consideró únicamente la formación de solketal y agua como productos de reacción.

4.3.2 Cálculo de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos

Las propiedades de formación del agua se obtuvieron de bibliografía, ya que se encuentran en bases de datos conocidas, como el NIST [9]. En el caso del solketal, para poder determinar las propiedades de formación se empleó el método de Domalski-Hearing, desarrollado en la Sección 4.2.1. Para el glicerol y la acetona se determinaron también sus propiedades de formación empleando el método de Domalski-Hearing. Si bien los valores de sus propiedades de formación en condiciones estándar se encuentran tabuladas en la bibliografía, el cálculo de estas propiedades por el método de contribución de grupos permite llevar a cabo una comparación y, de esta manera, validar el método empleado.

En la Tabla 4-1 se muestran los valores de la contribución de los grupos que constituyen los compuestos previamente mencionados.

Tabla 4-1. Contribución de grupos del método de Domalski-Hearing.

Compuesto	Grupo	n_i	$\Delta H_{f,k}^s$ [KJmol ⁻¹]	S_k^s [KJ mol ⁻¹ K ⁻¹]
Glicerol	C-(H) ₂ (O)(C)	2	-35,80	0,03259
	C-(H)(O)(C) ₂ (alcoholes y peróxidos)	1	-27,60	-0,02983
	O- (H)(C)	3	-191,50	0,04389
Acetona	C-(H) ₃ (CO)	2	-47,61	0,08330
	CO-(C) ₂	1	-152,76	0,03381
Solketal	O- (H)(C)	1	-191,50	0,04389
	C-(H) ₂ (O)(C)	2	-35,80	0,03259
	C-(H)(O)(C) ₂ (éteres y ésteres)	1	-21,00	-0,02531
	O- (C) ₂	2	-110,83	0,02678
	C- (O) ₂ (C) ₂	1	-41,30	-
	C- (H) ₃ (C)	2	-47,61	0,08330

Para poder determinar el cambio de entropía de la reacción de formación de los compuestos se requieren los valores de la entropía absoluta de los elementos que los constituyen; en este caso, hidrógeno, carbono y oxígeno. La Tabla 4-2 muestra estos valores.

Tabla 4-2. Entropía absoluta de los elementos que constituyen los compuestos.

Elemento	S_j^S [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]
C	0,005740
H ₂	0,130680
O ₂	0,205147

Con los valores de la entalpía de formación y la entropía absoluta de compuestos y elementos se calcularon los valores de las propiedades de formación en condiciones estándar para cada compuesto, las cuales se listan en la Tabla 4-3.

Tabla 4-3. Propiedades de formación de los compuestos involucrados en la reacción de síntesis de solketal: ^{a)} Calculado empleando el método Domalski-Hearing [1]; ^{b)} obtenido de la bibliografía [10]; ^{c)} obtenido de la base de datos del NIST[9].

	Propiedades calculadas en la tesis				Propiedades reportadas en la bibliografía		
	$\Delta H_{f,i}^S$ [kJ mol ⁻¹]	S_i^S [J mol ⁻¹ K ⁻¹] 1]	$\Delta S_{f,i}^S$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta G_{f,i}^S$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta H_{f,i}^S$ ^{b)} [kJ mol ⁻¹]	S_i^S ^{b)} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta G_{f,i}^S$ ^{b)} [kJ mol ⁻¹]
Glicerol	-673,70 ^{a)}	167,02 ^{a)}	-641,36	-482,48	-668,5	206,30	-477,00
Acetona	-247,98 ^{a)}	200,40 ^{a)}	-311,43 ^{a)}	-155,13 ^{a)}	-248,4	198,80	-152,70
Solketal	-642,28 ^{a)}	303,92 ^{a)}	-822,32 ^{a)}	-397,11 ^{a)}	-	-	-
Agua	-285,83 ^{c)}	69,95 ^{c)}	-163,30 ^{c)}	-237,14 ^{c)}	-	-	-

Como puede observarse, si se comparan los datos calculados en el presente estudio con los reportados en la bibliografía, éstos presentan errores máximos del 1,6%. No obstante, la entropía absoluta del glicerol merece una discusión aparte. Si se compara el valor calculado en la presente tesis (167,02 J K⁻¹ mol⁻¹) con el valor reportado en la bibliografía (206,3 J K⁻¹ mol⁻¹) se observa un error del 19%. Esta diferencia puede atribuirse a la existencia de 126 posibles conformeros del glicerol en fase líquida y gaseosa. Estos conformeros contribuyen muy raramente a la entalpía de formación, mientras que sí pueden hacerlo a la entropía absoluta del compuesto [11]. La determinación de la contribución de estos conformeros al valor de esta propiedad está fuera del alcance del presente estudio, por lo que se consideró el valor de la entropía absoluta obtenida de bibliografía para llevar a cabo los cálculos. De esta manera, los valores de $\Delta S_{f,i}^S$ y $\Delta G_{f,i}^S$ de la Tabla 4-3 fueron calculados empleando el valor de 206,3 J K⁻¹ mol⁻¹ para la entropía de formación absoluta del glicerol.

Por su parte, para determinar el calor específico de la acetona, el glicerol y el solketal se empleó el método de Růžička- Domalski (Ecuaciones 4-5). Los valores de los parámetros de la contribución de cada grupo se listan en la Tabla 4-4 mientras que las expresiones resultantes del calor específico en función de la temperatura se muestran en la Tabla 4-5.

Tabla 4-4. Contribución de grupos al calor específico de los compuestos.

Compuesto	Grupo	n_i	b_i	d_i	e_i
Glicerol	C-(2H, C, O)	2	1,4596	1,4657	-0,2714
	C-(2C, H, O)	1	2,2209	-1,4350	0,69508
	O-(C, H)	3	12,9520	-10,145	2,6261
Acetona	CO-(2C)	1	5,4375	0,72091	-0,18312
	C-(3H, C)	2	3,8452	-0,33997	0,19489
	O-(H, C)	1	12,952	-10,145	2,6261
Solketal	C-(O, 2H, C)	2	1,4596	1,4657	-0,2714
	C-(2C, O, H)	1	0,9879	0,39403	-0,01612
	O-(2C)	2	5,0312	-1,5718	0,3786
	C-(2O, 2C)	1	-12,955	9,1027	-1,5367
	C-(3H, C)	2	3,8452	-0,33997	0,19489
	1,3-dioxolane	1	-2,3985	-0,48585	0,10253

 Tabla 4-5. Expresiones del calor específico en función de la temperatura para los compuestos; ^{a)} calculado empleando el método de Růžička- Domalski [2]; ^{b)} obtenido de la bibliografía [12]

Compuesto	$c_{p,i}^0(T) = \beta_i + \delta_i T + \epsilon_i T^2 + \eta_i T^3 + \theta_i T^4$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]				
	β	$\delta \cdot 10^3$	$\epsilon \cdot 10^3$	$\eta \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^9$
Glicerol ^{a)}	365,80	-2406,1	6,6770	0	0
Acetona ^{a)}	109,15	3,4060	0,1718	0	0
Solketal ^{a)}	160,12	-168,00	1,4800	0	0
Agua ^{b)}	276,37	-2090,1	8,1250	-1,4116	9,3700

Con el objetivo de validar las expresiones presentadas en la Tabla 4-5, se compararon los valores del calor específico calculados por el método de Růžička- Domalski con aquellos disponibles en bibliografía. En este sentido, a 298 K, el calor específico calculado para el glicerol es de 241,96 J K⁻¹ mol⁻¹, mientras que el informado por el NIST es de 221,9 J K⁻¹ mol⁻¹, lo que representa un error del 9%. Por su parte, para la acetona, también a 298 K, el calor específico calculado es de 125,43 J K⁻¹ mol⁻¹, mientras que el informado por el NIST es de 125,45 J K⁻¹ mol⁻¹, representando un error del 0,01%. Estos errores demuestran que el método logra predecir satisfactoriamente los valores del calor específico en fase líquida para estos compuestos.

4.3.3 Cálculo de las propiedades de reacción en condiciones estándar

Con los valores de las propiedades de formación en condiciones estándar y las Ecuaciones 4-7 y 4-8 se obtuvieron los valores de las propiedades de reacción en condiciones estándar. En el caso de la entalpía de

reacción (ΔH^S_R), el valor obtenido es de $-6,43 \text{ kJ mol}^{-1}$, y en el caso de la energía libre de reacción (ΔG^S_R), el valor obtenido es de $3,36 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Luego, empleando la Ecuación 4-6 y el valor de la energía libre de reacción en condiciones estándar, se obtuvo la constante de equilibrio en las mismas condiciones, cuyo valor es $Ka^S = 0,2577$.

En la Tabla 4-6 se comparan los valores de la entalpía de reacción, la energía libre de reacción y de la constante de equilibrio obtenidos en esta tesis con los reportados por otros autores, quienes determinaron estos valores de forma experimental, y cuyas condiciones también se listan en la Tabla 4-6. Puede observarse que los valores de la entalpía de reacción en condiciones estándar difieren levemente entre los distintos autores, lo que podría deberse a que todos ellos determinaron esta propiedad considerando que la entalpía de reacción no varía con la temperatura. No obstante, la mayor diferencia se observa en la constante de equilibrio en condiciones estándar: el valor de Ka^S obtenido en la presente tesis es similar al obtenido por aquellos autores que consideran la no idealidad de la fase líquida en los cálculos, mientras que difiere considerablemente con respecto a los valores obtenidos por autores que consideran idealidad en fase líquida.

Tabla 4-6. Comparación de los resultados teóricos con datos experimentales. m_c/m_g = relación másica de catalizador a glicerol.

ΔH^S_R [kJ mol ⁻¹]	ΔG^S_R [kJ mol ⁻¹]	Ka^S	A/G	Catalizador	m_c/m_g	Fase líquida	Referencia
-6,43	3,36	0,2577	--	--	--	--	Presente tesis
-30,1	-2,10	2,2662	6	Amberlyst-35	0,05	Ideal	[13]
-6,6	-0,43	1,1883	2, 6, 10	CT-275	0,01-0,05	Ideal	[14]
-20,1	1,40	0,5740	1	Amberlyst-35	0,008	No ideal	[15]
-11,6	4,00	0,198	6	Zirconia sulfatada	0,006	No ideal	[16]
-21,21	1,67	0,4703	2	Líquido iónico	0,05	No ideal	[17]

4.3.4 Expresión de la constante de equilibrio en función de la temperatura

Empleando la Ecuación 4-11 se determinó la expresión del $\Delta Cp^0(T)$, mientras que, integrando la Ecuación 4-10 se obtuvo la expresión de ΔH^0_R en función de la temperatura. La variación de estas propiedades con la temperatura se muestra en la Figura 4-4.

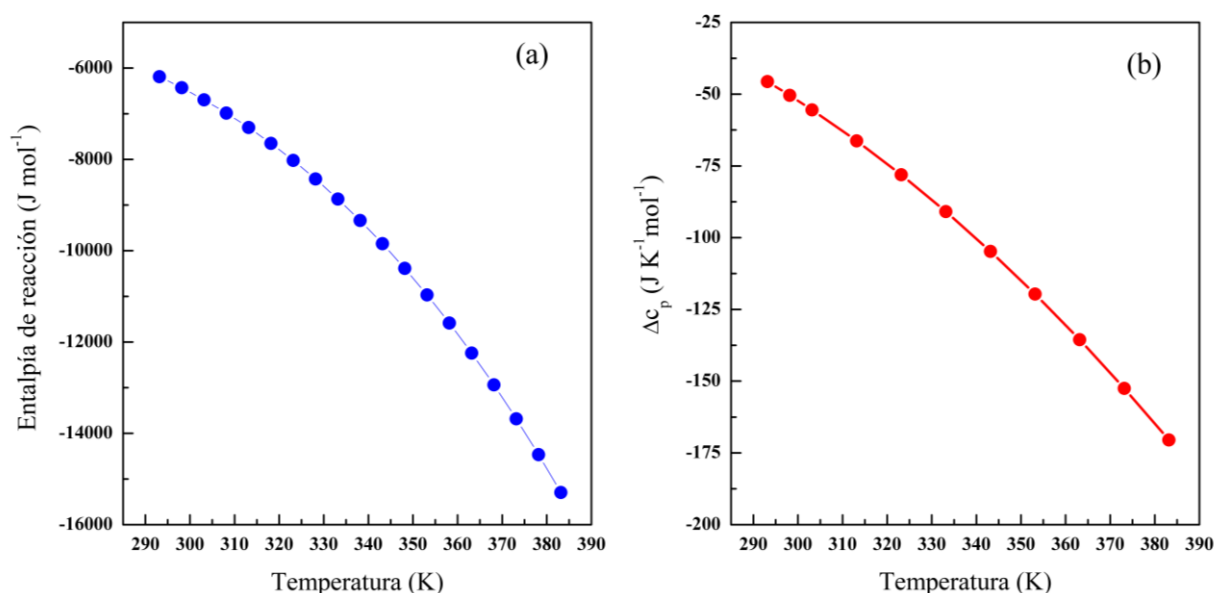


Figura 4-4. Variación de la entalpia de reacción (a) y de ΔC_p^0 (b) con la temperatura.

Puede observarse que la entalpia de reacción se modifica considerablemente con la temperatura, lo que indica que no es correcto considerarla constante en los cálculos experimentales. Además, su valor negativo indica que la reacción es levemente exotérmica. Luego, integrando la ecuación de Van't Hoff (Ecuación 4-9) se obtiene la constante de equilibrio de la reacción en función de la temperatura (Tabla 4-7).

Con el objetivo de comparar esta expresión con la obtenida por otros autores, se graficaron las expresiones de $\ln(K_a)$ v. T^{-1} reportadas en diferentes trabajos, las cuales se muestran en la Figura 4-5. Puede observarse que los valores de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas obtenidas en la presente tesis son similares a los valores obtenidos por aquellos autores que consideran la no idealidad de la fase líquida en los cálculos, como se predijo al comparar la constante de equilibrio en condiciones estándar.

Tabla 4-7. Expresión de la constante de equilibrio en función de la temperatura.

$\ln(K_a) = A + \frac{B}{T} - C \ln(T) + D T + E T^2 - F T^3 + G T^4$	
A	19,883
B	272,721
C	4,626
D	$8,695 \times 10^{-3}$
E	$5,525 \times 10^{-5}$
F	$1,415 \times 10^{-7}$
G	$5,635 \times 10^{-11}$

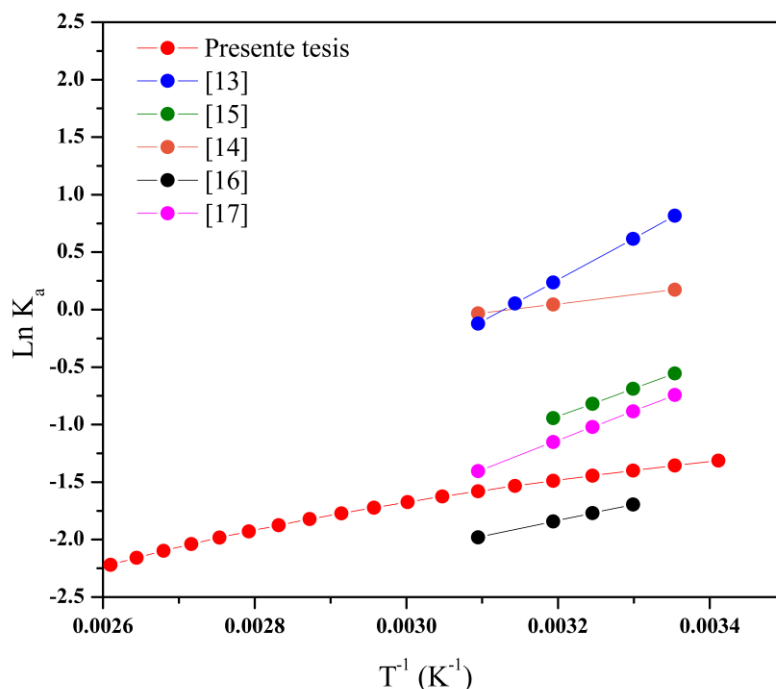


Figura 4-5. Comparación de las expresiones de $\ln(K_a)$ vs T^{-1} obtenidas por diferentes autores.

4.3.5 Cálculo de las composiciones en el equilibrio

Para llevar a cabo el cálculo de las composiciones es necesario, primeramente, evaluar la presión a la cual el sistema se encuentra en fase líquida, de forma tal de asegurarse que el sistema se encuentre en dicha fase en todo el rango de presión y temperatura estudiado. En primer lugar, se determinó la temperatura de burbuja a 101,325 kPa, 506,625 kPa y 1013,25 kPa, variando la relación molar acetona/glicerol (A/G). Para ello, se emplearon las presiones de saturación de la acetona y el glicerol definidas por la Ecuación 4-23, cuyos parámetros se indican en la Tabla 4-8. Los resultados de la temperatura de burbuja se muestran en la Tabla 4-9.

Tabla 4-8. Parámetros de la ecuación de Antoine (Ecuación 4-23) para los diferentes compuestos. Fuente: NIST [9].

Compuesto	A	B	C	Rango de validez (K)
Acetona	4,42448	1312,253	-32,445	259,16-507,6
Glicerol	3,93737	1411,531	-200,566	456,4-533,6
Agua	3,55959	643,748	-198,043	255,9-373

Tabla 4-9. Temperatura de burbuja para diferentes presiones y relaciones molares A/G.

A/G	T ^{sat} (K) a 101,325 kPa	T ^{sat} (K) a 506,625 kPa	T ^{sat} (K) a 1013,25 kPa
1	335,20	396,66	431,38
2	332,17	391,08	424,17
3	331,61	389,68	422,21
4	331,43	389,03	421,30
5	331,32	388,67	420,74
6	331,24	388,38	420,33
12	330,81	387,40	418,97

Dado que la reacción de síntesis de solketal es exotérmica (Figura 4-3a), la síntesis deber ser llevada a cabo a bajas temperaturas para favorecer termodinámicamente el avance de reacción, por lo tanto, se estudiará la conversión de equilibrio en el rango 293-383 K (20-110°C). Para ello, se seleccionó una presión de 506,625 kPa para llevar a cabo los cálculos.

En segundo lugar, es importante determinar si la presión seleccionada afecta a la conversión en el equilibrio. Para ello, se determinó el valor del cociente $\frac{f_i^L}{f_i^0}$ de la Ecuación 4-18 para todos los compuestos, para luego determinar el valor del término K_f de Ecuación 4-17. En la Tabla 4-10 se indican los valores de los volúmenes específicos para los compuestos involucrados en la reacción, necesarios para el cálculo del cociente $\frac{f_i^L}{f_i^0}$.

Tabla 4-10. Volúmenes específicos de los compuestos a 298 K; a) Obtenido de [10]; b) Obtenido de [18]; c) Obtenido de [12].

Compuesto	Volumen específico (m ³ kg ⁻¹) (x10 ³)
Glicerol ^{a)}	0,7928
Acetona ^{a)}	1,2658
Solketal ^{b)}	0,9408
Agua ^{c)}	1,0029

Por su parte, en la Tabla 4-11 se muestran los valores del término K_f en función de la presión, junto con los valores de la conversión de glicerol calculada para cada uno de ellos, para una temperatura de 293 K. Puede observarse que el efecto de la presión es despreciable en el rango 101,325-1013,250 kPa, lo cual es esperable debido a que se trata de una reacción que ocurre en fase líquida, por lo que el término K_f se consideró constante e igual a la unidad para llevar a cabo los cálculos.

Tabla 4-11. Efecto de la presión sobre la conversión de glicerol en el equilibrio a 298 K..

P (kPa)	K_f	Conversión de glicerol (%)
101,3	0,9998	88,566
202,6	0,9997	88,566
303,9	0,9995	88,566
405,3	0,9993	88,567
506,6	0,9992	88,567
607,9	0,9990	88,567
709,2	0,9988	88,567
810,6	0,9987	88,568
911,9	0,9985	88,568
1013,2	0,9998	88,568

Una vez establecida la presión a la cual se llevarán a cabo los cálculos, se resuelve el sistema de ecuaciones de acuerdo con el diagrama de bloques de la Figura 4-6. Para ello, se define primeramente la temperatura T , el error e , el coeficiente estequiométrico de los compuestos involucrados en la reacción (ν_i) y los moles iniciales de cada uno de ellos (n_i^0), que definirá la relación molar de reactivos. Luego, se calcula la constante de equilibrio K_a a partir de la ecuación de la Tabla 4-7 y se define una conversión C_t donde t representa el paso de iteración (para $t=1$, C_t representa el valor inicial con el cual se inicia la iteración). Con este valor de conversión y los moles iniciales de glicerol n_g^0 , se determinan los moles finales n_g^f , para luego calcular el grado de avance X de la reacción. Empleando este último, se determinan los valores de los moles de todos los compuestos en el equilibrio n_i^f , con los que se determinan los moles totales n_T y la fracción molar de cada compuesto x_i . Con los valores de temperatura y composición se determinan los coeficientes de actividad mediante el método UNIFAC ($\underline{\gamma}$ y \underline{x} representan los vectores formados por los coeficientes de actividad y las fracciones molares de todos los compuestos, respectivamente). Los coeficientes de actividad se calcularon empleando el software Mathcad 14 ®. Los parámetros R_k y Q_k del método UNIFAC, junto con la **matriz de nu**, se muestran en la Tabla 4-12.

Tabla 4-12. Matriz de ν_i y parámetros del método UNIFAC

Grupo j	CH ₃	CH ₂	CH	C	OH	H ₂ O	CH ₃ CO	CH ₂ O	CHO
ν_i^{Gli}	0	2	1	0	3	0	0	0	0
ν_i^{Acet}	1	0	0	0	0	0	1	0	0
ν_i^{Skt}	2	1	0	1	1	0	0	1	1
ν_i^{Agua}	0	0	0	0	0	1	0	0	0
R_k	0,9011	0,6744	0,4469	0,2195	1	0,92	1,6724	0,9183	0,6908
Q_k	0,848	0,54	0,228	0	1,2	1,4	1,488	0,78	0,468

Una vez determinados los coeficientes de actividad, se calculan los factores K_f y K_x , y se determina si su producto es igual a la constante de equilibrio K_a : se compara el término $K_x \cdot K_f - K_a$ con el error e y, si es menor, la conversión buscada será la conversión C_k propuesta, mientras que, si es mayor, se propone un nuevo valor de conversión y se repiten los cálculos.

El cálculo de la conversión en el equilibrio se llevó a cabo variando la temperatura entre 293 y 373 K (20-100°C) y la relación molar inicial acetona/glicerol (A/G) entre 1 y 12. Los resultados se muestran en la Figura 4-7.

Como puede observarse, un aumento en la temperatura de reacción disminuye la conversión en el equilibrio, manifestando el carácter exotérmico de la reacción. Este comportamiento coincide con lo reportado por todos los autores, quienes obtuvieron cambios de entalpía de reacción negativos, como puede observarse en la Tabla 4-5. Por otro lado, un aumento en la relación molar inicial acetona/glicerol conduce a un aumento en la conversión de glicerol en el equilibrio, lo cual resulta lógico por el desplazamiento del equilibrio al aumentar la concentración de uno de los reactivos.

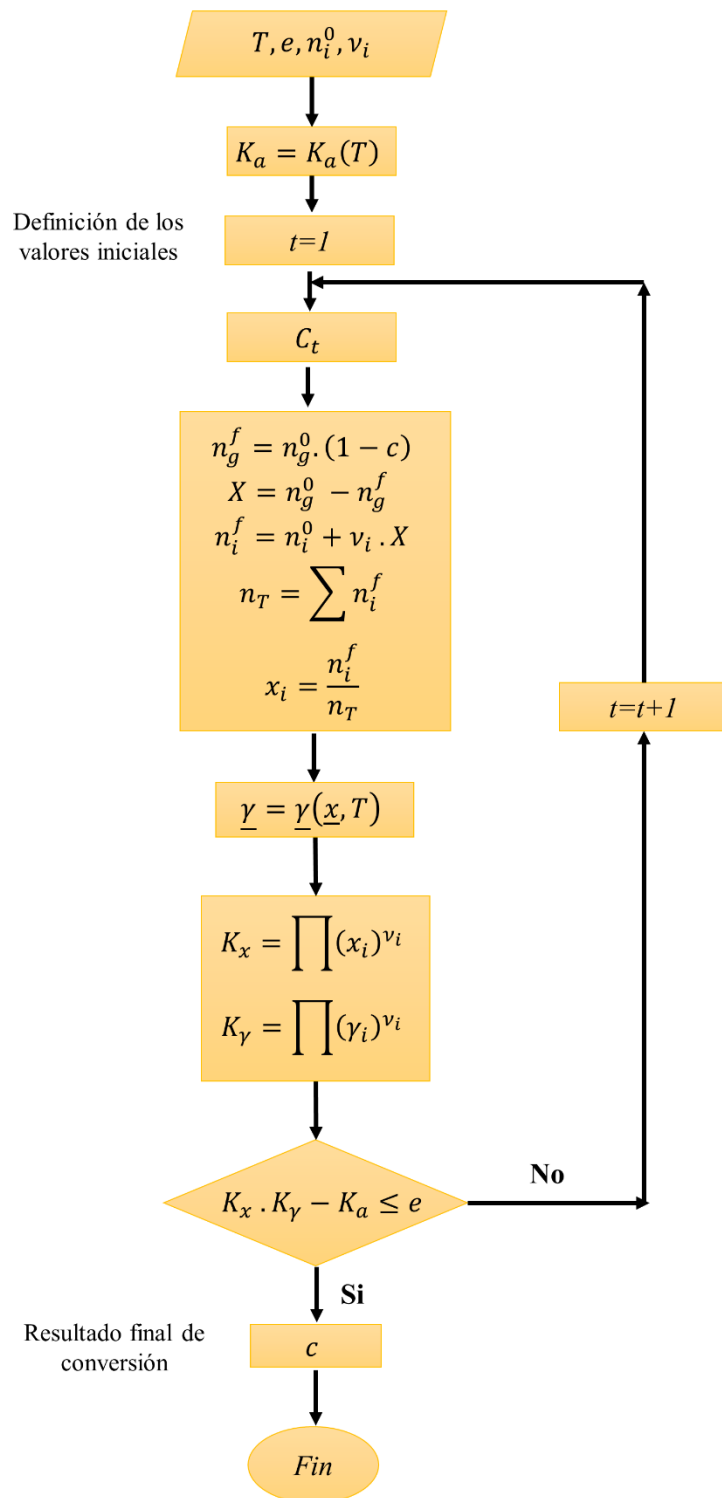


Figura 4-6. Diagrama de bloques para el cálculo de la conversión en el equilibrio de la reacción de síntesis de solketal.

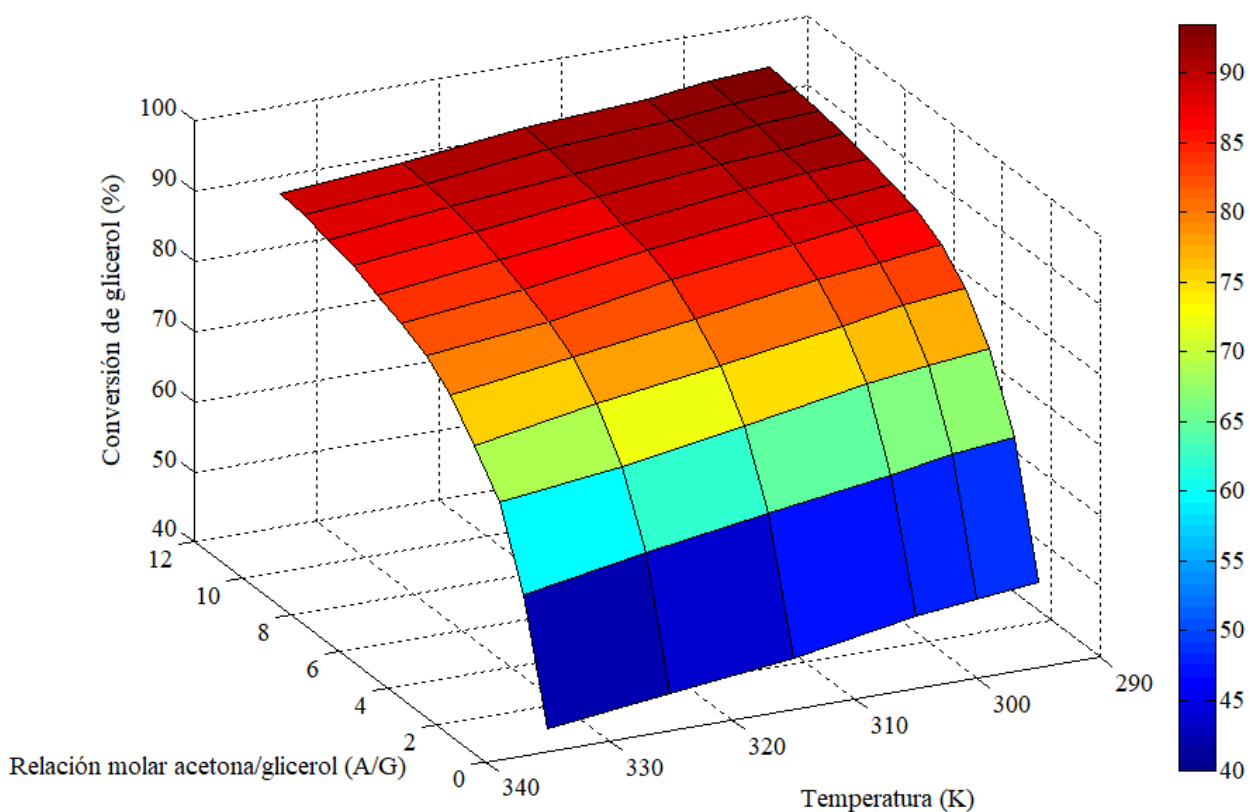


Figura 4-7. Conversión de glicerol en el equilibrio, en función de la temperatura y la relación molar acetona/glicerol.

Los resultados obtenidos fueron comparados con los reportados por otros autores, listados en la Tabla 4-13. Como puede observarse, las conversiones predichas en esta tesis son similares a aquellas obtenidas experimentalmente por diversos autores siendo, en todos los casos, inferior al 10%, lo que valida el método seleccionado para determinar las conversiones en el equilibrio.

Tabla 4-13. Comparación de los resultados obtenidos con los trabajos publicados. (*) Porcentaje molar

A/G	T [K]	P [bar]	m _c /m _g	Solvente	Reactor	Tiempo[min]	Conv. (%)	Presente estudio	Referencia
1	323	8	0,0025	Etanol	Batch	200	45	42	[15]
2	313	41	--	Etanol	Continuo	4 h ⁻¹	65	72	[19]
3	303	1	0,05	no	Batch	20	72	75	[17]
4	298	1	0,03	no	Batch	30	84	83	[20]
4	298	1	0,01*	no	Batch	60	70	82	[21]
6	323	2	0,006	no	Batch	30	76	82	[16]
9	298	auto	0,2*	no	Batch	30	92	91,5	[22]
9	313	1	0,03	no	Batch	120	90	89	[14]
10	323	1	0,05	no	Batch	180	86	88	[23]
12	303	1	0,05	no	Batch	480	89	92,5	[24]
12	298	1	0,01*	no	Batch	60	95	93.5	[21]

Dado que el glicerol crudo puede contener agua, en una composición que varía entre 10 y 40% en peso [25], es interesante analizar cómo se modifica la conversión en el equilibrio con diferentes contenidos iniciales de agua, debido a que ésta es producto de reacción. Para ello, se varió la composición inicial de agua entre un 0 y un 40% en peso respecto al glicerol, y se determinó la conversión en el equilibrio para diferentes temperaturas y relación molar acetona/glicerol. El agua presente en la mezcla inicial de reacción modificará su punto de burbuja, por lo que se estudió el valor de la temperatura de burbuja para cada presión y relación A/G variando la cantidad de agua inicial entre un 10 y 40% en peso respecto al glicerol, empleando los parámetros que figuran en la Tabla 4-8 para la presión de vapor del agua. Los resultados se muestran en las tablas 4-14 y 4-15. Como se puede observar, una comparación con los resultados presentados en la Tabla 4-9 (mezcla inicial en ausencia de agua) permite determinar que la presencia de agua en la mezcla inicial de reacción aumenta la temperatura de burbuja para cada presión, por lo que los cálculos de la composición en el equilibrio fueron llevados a cabo a la misma presión que aquellos realizados en ausencia de agua (506,625 kPa), de forma tal de asegurar que la mezcla se encuentra en fase líquida en todo el rango de temperaturas estudiado. Los resultados del cálculo de la composición en el equilibrio se muestran en la Figura 4-8.

Tabla 4-14. Temperatura de burbuja para diferentes presiones y relaciones molares A/G. Porcentaje inicial de agua: 10% en peso respecto al glicerol.

A/G	T ^{sat} (K) a 101,325 kPa	T ^{sat} (K) a 506,625 kPa	T ^{sat} (K) a 1013,25 kPa
1	356,7	418,1	452,5
2	346,0	405,9	439,2
3	341,4	400,4	433,1
4	338,8	397,2	429,6
5	337,1	395,1	427,3
6	335,9	393,6	425,7
12	332,9	389,7	421,3

Tabla 4-15. Temperatura de burbuja para diferentes presiones y relaciones molares A/G. Porcentaje inicial de agua: 40% en peso respecto al glicerol.

A/G	T ^{sat} (K) a 101,325 kPa	T ^{sat} (K) a 506,625 kPa	T ^{sat} (K) a 1013,25 kPa
1	365,4	420,4	451,4
2	354,9	411,6	442,8
3	349,1	406,3	437,6
4	345,4	402,7	434,1
5	342,9	400,2	431,6
6	341,2	398,4	429,8
12	335,8	392,7	424,0

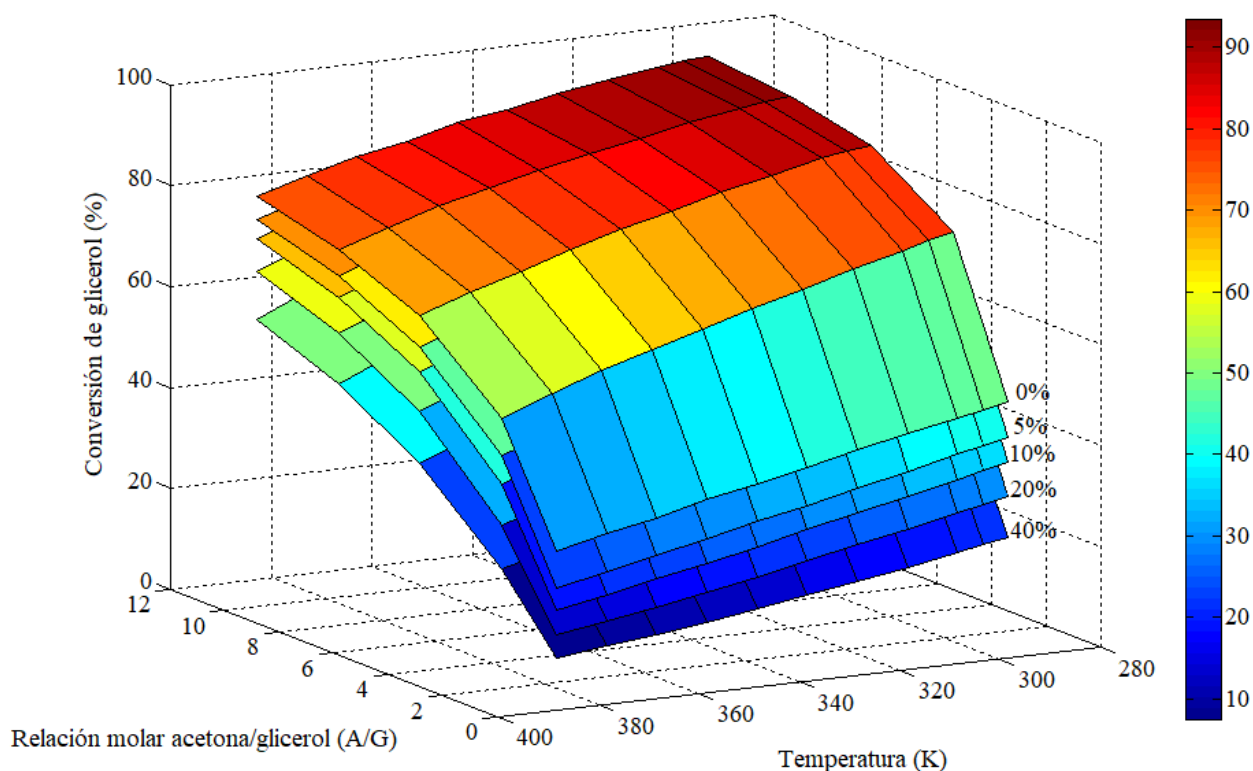


Figura 4-8. Conversión en el equilibrio para distintas composiciones iniciales de agua.

Como se puede observar, un aumento en la composición inicial de agua conduce a una disminución en la conversión en el equilibrio, lo cual puede ser explicado por el hecho de que el agua es producto de reacción, por lo que el avance de la reacción se ve desfavorecido. Por ejemplo, a 293 K y un 10% en peso inicial de agua, la conversión en el equilibrio para $A/G=1, 3, 6$ y 12 son 36, 67, 83 y 91%, respectivamente, mientras que para un 40% inicial de agua y los mismos valores de A/G , las conversiones de glicerol son 9, 24, 39 y 56%, respectivamente.

Este comportamiento ha sido reportado por otros autores. Por ejemplo, Da Silva y col. estudiaron el efecto del agregado de agua al glicerol puro, y reportaron una reducción drástica del 60% en la conversión de glicerol, a 343 K, $A/G=2$ y un contenido inicial de agua del 15% en peso [26]. Por su parte, Li y col. reportaron que la presencia de un 25% en peso de agua redujo la conversión de glicerol desde un 42 a un 24% a 353K y $A/G=1$ [27]. Estos resultados ponen de manifiesto la necesidad de eliminar el agua inicial contenida en el glicerol crudo, de forma tal de asegurar una conversión alta de glicerol. No obstante, además de los efectos termodinámicos, el agua presente en la mezcla de reacción (tanto la contenida en el glicerol crudo como la generada durante la reacción) puede afectar las propiedades del catalizador. Para evitar estos inconvenientes, algunos autores han propuesto llevar a cabo la reacción de síntesis de solketal empleando un sistema de extracción del agua generada durante la reacción, tal como se ha mencionado en el Capítulo 2, lo que permite alcanzar mayores conversiones de glicerol. Además, también se ha estudiado la síntesis de materiales ácidos

con propiedades hidrofóbicas, para asegurar que los sitios activos de los catalizadores no se vean afectados por la presencia de agua (ver Capítulo 2).

4.4 Conclusiones parciales

En el presente capítulo se estudió el equilibrio químico de la reacción de acetalización de glicerol con acetona, a partir del cual se lograron determinar las concentraciones en el equilibrio en función de la temperatura, la relación molar inicial de reactivos y la cantidad inicial de agua. El análisis mencionado ha conducido a las siguientes conclusiones:

- Los métodos predictivos empleados permitieron obtener satisfactoriamente las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas del glicerol, acetona y solketal. Para el glicerol y la acetona, compuestos cuyas propiedades están disponibles en las bases de datos termodinámicos, los valores obtenidos por esta predicción tienen un error menor al 5%.
- El método de cálculo seleccionado, empleando las condiciones experimentales reportadas por varios autores, ha permitido predecir las composiciones en el equilibrio. En base a estos resultados, se puede determinar que:
 - La entalpía de la reacción de acetalización de glicerol con acetona es negativa en el rango de temperaturas estudiadas, por lo que, al tratarse de una reacción exotérmica, se ha determinado la disminución de la conversión de glicerol en el equilibrio con el aumento de la temperatura de reacción. Por ejemplo, para una relación molar de acetona/glicerol de 6, la conversión de glicerol en el equilibrio a 293 K es del 89%, mientras que a 373 K es del 68%.
 - La relación molar de reactivos (acetona/glicerol) tiene un mayor efecto sobre la conversión de equilibrio que la temperatura. Cuanto mayor es el exceso de acetona con respecto al glicerol, mayor es la conversión de glicerol. Por ejemplo, a una temperatura de reacción de 293 K y una relación molar acetona/glicerol (A/G) de 1, 3, 6 y 12, las conversiones de glicerol en el equilibrio son de 48, 78, 89 y 94%, respectivamente. Para los mismos valores de relación molar A/G a una temperatura de reacción de 373 K, las conversiones de glicerol en el equilibrio son 31, 54, 68 y 79%, respectivamente.
 - La presencia de agua en la mezcla inicial de reacción desfavorece el avance de la reacción, alcanzando menores conversiones en el equilibrio. Por ejemplo, a 293 K y 20% en peso de agua (composición típica de un glicerol crudo industrial), las conversiones de glicerol en el equilibrio para A/G=1, 3, 6 y 12 son 29, 60, 78 y 88%, respectivamente, mientras que a con un 0% en peso de agua inicial (glicerol grado analítico), las conversiones de glicerol son 49, 77, 89 y 94%, respectivamente.

4.5 Referencias

- [1] E.S. Domalski, E.D. Hearing, Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 22 (1993) 805–1159. <https://doi.org/10.1063/1.555927>.
- [2] V. and E.D. Růžička, Estimation Of the Heat capacities of organic Liquids as a Function of Temperature Using Group Additivity., *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 22 (1993).
- [3] P. Bruce E., P. John M., O. John P., *Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill Education, 2001.
- [4] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.* 21 (1975) 1086–1099. <https://doi.org/10.1002/aic.690210607>.
- [5] B.J.E. Baldwin, Rules for Ring Closure, *J.C.S. Chem. Comm.* (1976) 734–736.
- [6] M.J. Perkins, P.C. Wong, J. Barrett, G. Dhaliwal, Formation of Dioxolanes from Carbonyl Compounds: Favored 5-Trigonal Cyclizations, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2196–2199.
- [7] V. Calvino-Casilda, K. Stawicka, M. Trejda, M. Ziolek, 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>.
- [8] L.P. Ozorio, R. Pianzoli, 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>.
- [9] National institute of standards and technology (NIST), (n.d.). <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>.
- [10] J. Speight, *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th ed., McGraw-Hill Education LLC, 2005.
- [11] C.S. Callam, S.J. Singer, T.L. Lowary, C.M. Hadad, Computational analysis of the potential energy surfaces of glycerol in the gas and aqueous phases: Effects of level of theory, basis set, and solvation on strongly intramolecularly hydrogen-bonded systems, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11743–11754. <https://doi.org/10.1021/ja011785r>.
- [12] D.W. Green, R.H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed., The McGraw-Hill Companies, Inc., 2008.
- [13] 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/10.1016/j.fuel.2013.09.066>.
- [14] 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>.
- [15] 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>.
- [16] 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>.
- [17] Y. Ji, T. Zhang, X. Gui, H.J. Shi, Z. Yun, Solventless ketalization of glycerol to solketal with acetone over the ionic liquid [P(C4H9)3C14H29][TsO], *Chinese J. Chem. Eng.* 28 (2020) 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.07.019>.
- [18] J. Esteban, H. Murasiewicz, T.A.H. Simons, S. Bakalis, P.J. Fryer, Measuring the density, viscosity, surface tension, and refractive index of binary mixtures of cetane with solketal, a novel fuel additive, *Energy and Fuels*. 30 (2016) 7452–7459. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01992>.
- [19] M.R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, H.S. Ghaziaskar, M.A. Poirier, C.C. 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/10.1016/j.apenergy.2014.02.055>.
- [20] 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/10.1016/j.fuel.2016.04.083>.
- [21] 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/10.1016/j.fuel.2020.118724>.
- [22] Z. Gui, N. Zahrtmann, S. Saravanamurugan, I. Reyero, Z. Qi, M.A. Bañares, A. Riisager, E.J. Garcia-Suarez, Brønsted Acid Ionic Liquids (BAILs) as Efficient and Recyclable Catalysts in the Conversion of Glycerol to Solketal at Room Temperature, *ChemistrySelect*. 1 (2016) 5869–5873. <https://doi.org/10.1002/slct.201601600>.
- [23] X. Li, L. Zheng, Z. Hou, Acetalization of glycerol with acetone over Co [II](Co [III] x Al 2 - x) O 4 derived from layered double hydroxide, *Fuel*. 233 (2018) 565–571. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.096>.
- [24] 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/10.1016/j.apcata.2019.117369>.
- [25] J. Alexander Posada-Duque, C. Ariel Cardona-Alzate, Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel Validation of Glycerin Refining Obtained as a by-Product of Biodiesel Production Análise do refino da glicerina obtida como subproduto na produção de biodiesel, *Univ. Bogotá (Colombia)*. 14 (2010) 9–27.
- [26] 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>.

- [27] 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>.

Capítulo 5

Caracterización de catalizadores

5.1 Introducción

En el presente capítulo se presentan y se discuten los resultados de la aplicación de diferentes técnicas de caracterización a los sólidos sintetizados. Es importante conocer sus propiedades morfológicas, ácidas y texturales debido a que éstas luego afectarán a la actividad que los materiales presentan como catalizadores de las reacciones estudiadas.

En primer lugar, se caracterizó la bentonita natural y se estudió el efecto de la acidificación sobre sus propiedades. En segundo lugar, se caracterizó el material compuesto de sílice-resina-bentonita, activado en las condiciones más severas (0,5 M de concentración de HNO_3 y 90°C).

Con respecto a las técnicas empleadas, en primera instancia se muestran los resultados de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), empleada para identificar las fases cristalinas presentes en los sólidos. Además, la técnica permite cuantificar el espacio interlaminar de las bentonitas, una propiedad que determina el nivel de hidratación y, sobre todo, que evidencia el avance del intercambio catiónico durante el proceso de activación.

En segunda instancia, se empleó la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), la cual permite identificar los grupos funcionales presentes en los sólidos antes y después de la activación ácida.

Posteriormente, se emplearon las técnicas de adsorción-desorción de N_2 y adsorción de agua para determinar la superficie interna y la superficie externa de los sólidos, respectivamente.

Por otra parte, las técnicas de análisis termogravimétricos (TGA y DTA) se llevaron a cabo para identificar los procesos de descomposición que ocurren en un rango térmico definido.

Luego, la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) ha sido empleada para estudiar la morfología superficial de los sólidos sintetizados. Además, la combinación de esta técnica con el microanálisis elemental con sonda de electrones (EDS) permite determinar semi-cuantitativamente la composición de los sólidos sintetizados.

Por su parte, la determinación de la fuerza media de los sitios ácidos generados fue llevada a cabo mediante la técnica de titulación potenciométrica, mientras que la cantidad de sitios ácidos fue determinada mediante la titulación con NaOH. Estas dos técnicas fueron combinadas con la Desorción de NH_3 a temperatura Programada (TPD de NH_3) con el objetivo de determinar la distribución de la fuerza de los sitios generados durante el proceso de activación.

5.2 Caracterización de la bentonita natural

5.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de DRX se empleó para identificar las fases presentes en la bentonita natural B (extraída del depósito de Lago Pellegrini, en la provincia de Río Negro, por la empresa Bentonita del Lago), cuyo difractograma se muestra en la Figura 5-1.

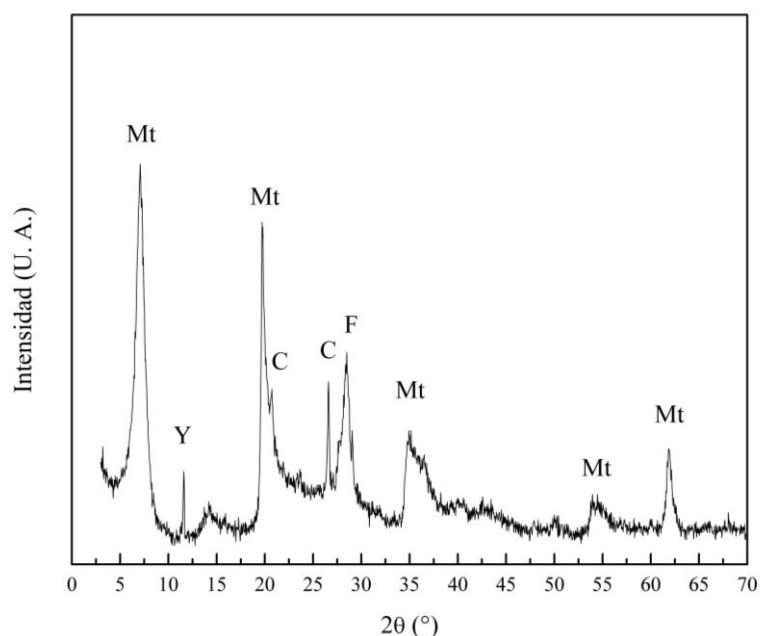


Figura 5-1. Diffractograma de la bentonita natural (B).

Como puede observarse, la bentonita está constituida, principalmente, por montmorillonita (Mt), con algunas impurezas de yeso (Y), cuarzo (C) y feldespato (F). Los picos fueron asignados por comparación con las cartas PDF del Centro Internacional de Datos de Difracción, cuyas referencias se indican en la Tabla 5-1.

Tabla 5-1. Asignación de fases a los picos del difractograma.

Fase	2θ (°)	Carta PDF
Montmorillonita	7,1; 19,7; 34,8; 54,2; 61,7	00-029-1498
Yeso	11,4	00-021-0816
Cuarzo	20,8; 26,6	00-046-1045
Feldespato	28,4	00-020-0548

Un análisis cuantitativo de Rietveld, indica que la bentonita está formada por un 97 % de montmorillonita, siendo el principal mineral presente, y el más importante desde el punto de vista catalítico (ver Sección 1.8.1). El pico que se observa a $2\theta=7,1^\circ$ corresponde a la difracción d_{001} del espacio interlaminar de la montmorillonita, cuya posición depende de su grado de ensanchamiento, que generalmente se modifica cuando se cambian las condiciones de hidratación. Para la bentonita B, el espacio interlaminar tiene una longitud de 12,41 Å, típico de una montmorillonita hidratada [1]. Esta hidratación proviene de la humedad ambiental, dado que no se ha realizado ningún tratamiento previo al análisis de DRX. El resto de los picos, corresponden a difracciones pertenecientes a la estructura de las láminas, y son independientes del grado de hidratación.

5.2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de FTIR se empleó para caracterizar los grupos funcionales que componen a la bentonita natural, cuyo espectro se muestra en la Figura 5-2.

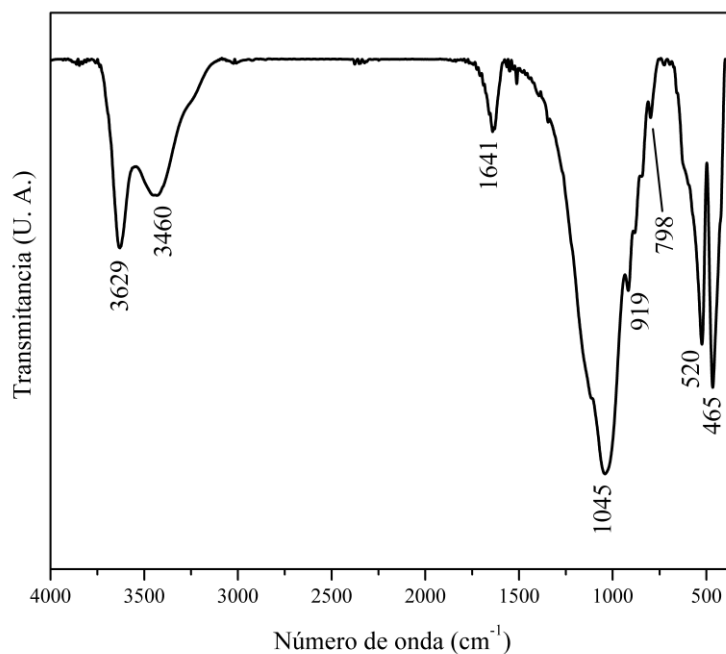


Figura 5-2. Espectro IR de la bentonita natural.

En la Tabla 5-1 se listan los grupos asignados a las señales que aparecen en el espectro IR de la bentonita natural.

Tabla 5-2. Asignación de grupos a las señales del espectro IR de la bentonita natural.

Zona de vibración de flexión (cm ⁻¹)	Zona de vibración de estiramiento (cm ⁻¹)	Grupos asignados
465	-	Si-O [2]
520	-	Si-O [2]
798	-	Si-O (cuarzo) [3]
916	-	Al-OH [2]
1045	-	Si-O [4]
1641	-	H ₂ O [2]
-	3460	H ₂ O [2]
-	3629	Al-OH [5]

Las señales a 465 y 520 cm^{-1} corresponden a las vibraciones Si-O en las láminas tetraédricas, mientras que la señal observada a 798 cm^{-1} es característica de la vibración Si-O presente en el cuarzo [3]. Además, las señales a 919 cm^{-1} y 3629 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones Al-OH de las láminas octaédricas [2]. Por su parte, las bandas observadas a 1641 y 3460 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones H-OH del agua adsorbida en el espacio interlaminar [2].

5.2.3 Adsorción-desorción de N_2

La estructura laminar de las montmorillonitas (principal mineral que compone a la bentonita) requiere de ciertos recaudos a la hora de estudiar la superficie de estos sólidos. Existen diversos métodos que emplean distintos tipos de moléculas sonda, cuya naturaleza definirá el tipo de información que se puede obtener respecto a la superficie específica de las bentonitas. Existen moléculas polares que pueden inducir hinchamiento o *swelling* de las capas, como el agua, distintos alcoholes, etc., que permiten determinar la superficie específica total de las arcillas, mientras que existen otras que no pueden ingresar al espacio interlaminar, proporcionando información sobre la superficie externa, como el N_2 [6]. En primer lugar, se evaluará la superficie externa de la bentonita natural mediante la técnica de adsorción-desorción de N_2 .

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 sobre la bentonita natural (Figura 5-3) resulta ser del tipo II de acuerdo con la clasificación IUPAC [7,8]. Con respecto al lazo de histéresis, éste resulta ser del tipo H3, característico de materiales porosos que consisten en aglomerados de partículas en forma de placas [7,8]. La baja adsorción de N_2 a bajos valores de P/P^0 sugiere que la contribución de microporos es baja, mientras que el crecimiento abrupto de la cantidad de N_2 adsorbido a altas presiones relativas sugiere que existe una mayor contribución de meso/macro poros. En la Tabla 5-3 se resumen los valores de las propiedades texturales de la bentonita natural, los cuales refuerzan lo anteriormente dicho: el sólido presenta una gran contribución de mesoporos, mientras que los microporos representan un 5,5% del volumen total. El volumen total de poros se calculó con el dato de adsorción de N_2 a presión relativa de 0,98, mientras que la superficie específica total se calculó empleando el método de Brunauer, Emmett y Teller [9].

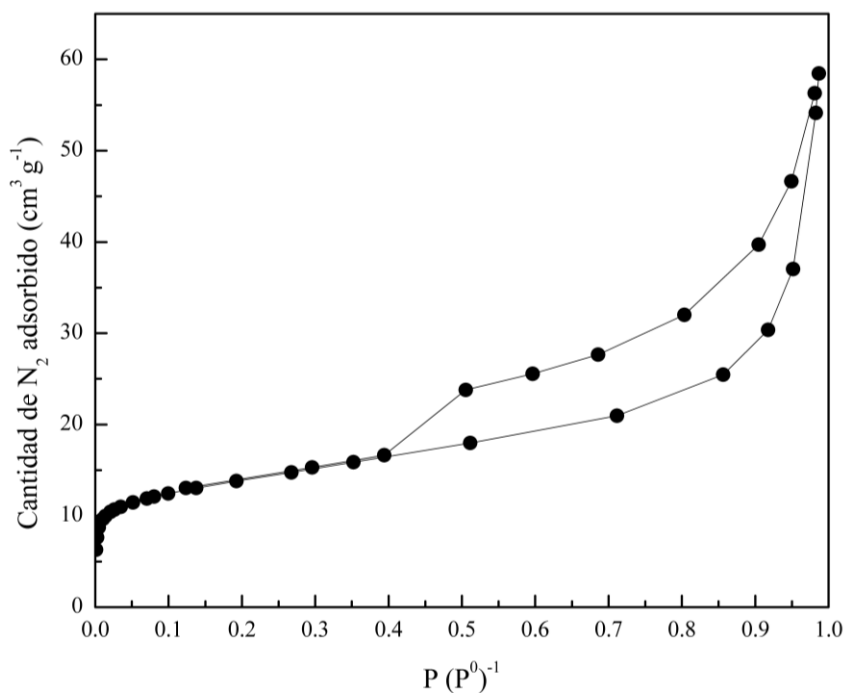


Figura 5-3. Curva de adsorción-desorción de N₂ sobre la bentonita natural.

Tabla 5-3. Propiedades texturales de la bentonita natural

S _{BET} ^a	V _{poro} ^b	Microporos		Mesoporos	
		S _{micro} ^c	V _{micro} ^c	S _{meso} ^d	V _{meso} ^d
38,6	0,0823	10,42	0,00454	28,18	0,0778

^a Superficie específica total (m² g⁻¹)

^b Volumen total de poro (cm³ g⁻¹)

^c Superficie de microporos (m² g⁻¹) y volumen de microporos (cm³ g⁻¹)

^d Superficie de mesoporos (m² g⁻¹) y volumen de mesoporos (cm³ g⁻¹)

La distribución de diámetros de poros fue determinada empleando el método BJH en la isoterma de desorción, asumiendo poros de geometría cilíndrica [8,10]. Como puede observarse en la Figura 5-4, esta distribución presenta un carácter unimodal, con un diámetro de poro promedio de 4,18 Å.

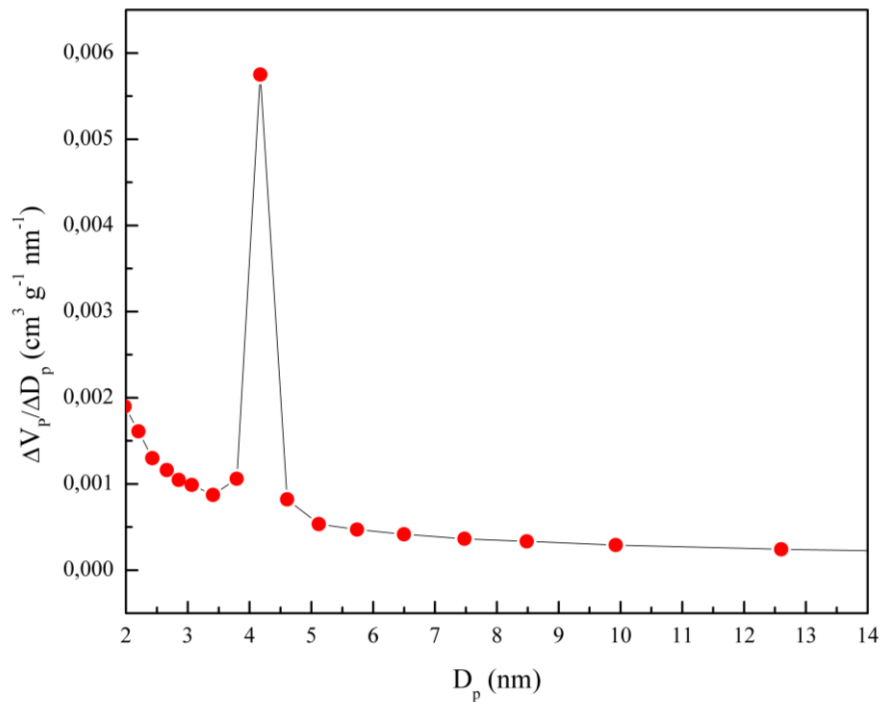


Figura 5-4. Distribución de diámetros de poro de la bentonita natural.

Como se explicó previamente, la isoterma de adsorción-desorción de N₂ sólo permite obtener información de la superficie externa de las bentonitas. Diversos autores sugieren que la porosidad observada con la técnica de adsorción-desorción de N₂ proviene del desorden turbostrático de las láminas de las bentonitas [1], como puede observarse en la Figura 5-5, adaptada del trabajo de S. Kaufhold y col. [11].

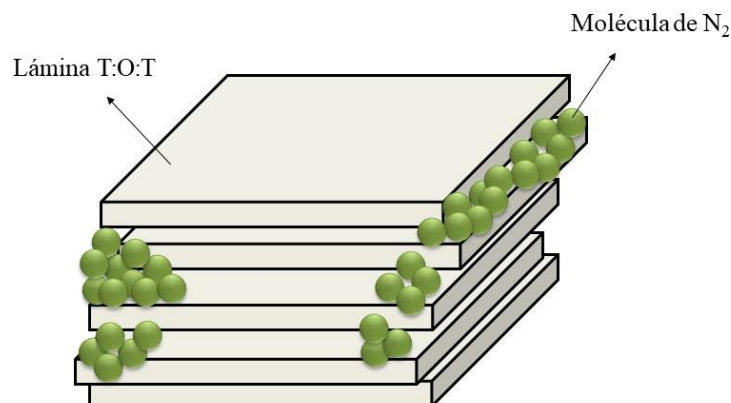


Figura 5-5. Origen de la porosidad externa de las bentonitas.

5.2.4 Adsorción de agua como molécula sonda

Como se dijo previamente, el carácter laminar de la estructura de las bentonitas no permite obtener información acerca de la superficie específica total mediante la técnica de adsorción-desorción de N₂, por lo

cual se llevó a cabo la adsorción de agua como molécula sonda. El carácter polar de la molécula de agua permite su ingreso al espacio interlaminar de las bentonitas, induciendo el hinchamiento de las capas. Diversos autores han estudiado la humedad relativa del ambiente necesaria para generar una monocapa de moléculas, requerida para cuantificar la superficie específica [12,13]. Particularmente, Puri y Murari analizaron 34 tipos de arcillas, llegando a la conclusión de que la monocapa de agua se genera para una humedad relativa de entre el 49 y el 55%, recomendando emplear un valor del 53%. Por este motivo, en este caso se empleó una solución saturada de Na_2CrO_7 para generar una atmósfera de humedad relativa del 53%. Luego de 72 hs., se determinó que, una masa inicial de bentonita natural de 1 g adsorbe 265 mg de agua, lo que implica que la superficie específica total (SET) es de $1187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor determinado empleando la Ecuación 3-2. Este valor concuerda con los reportados por diversos autores en la bibliografía [14,15], y resulta ser significativamente mayor que el valor obtenido por la técnica de adsorción-desorción de N_2 , debido a la polaridad de la molécula de agua y su capacidad de inducir hinchamiento.

5.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

La Figura 5-6 muestra el gráfico TGA y DTA de la bentonita natural. Puede observarse una pérdida de masa a los 76°C y los 127°C , que corresponden a la pérdida de agua de hidratación [2,16], la cual se encuentra formando parte de la esfera de hidratación de los cationes presentes en el espacio interlaminar (ver Sección 1.8.1). La gráfica de DTA indica que este proceso resulta ser endotérmico.

Por su parte, se observa un pico a 660°C , correspondiente a la pérdida de los grupos oxhidrilos que forman parte de la estructura de las láminas de la bentonita, proceso denominado “deshidroxilación”, que genera la destrucción total de las láminas [2,16].

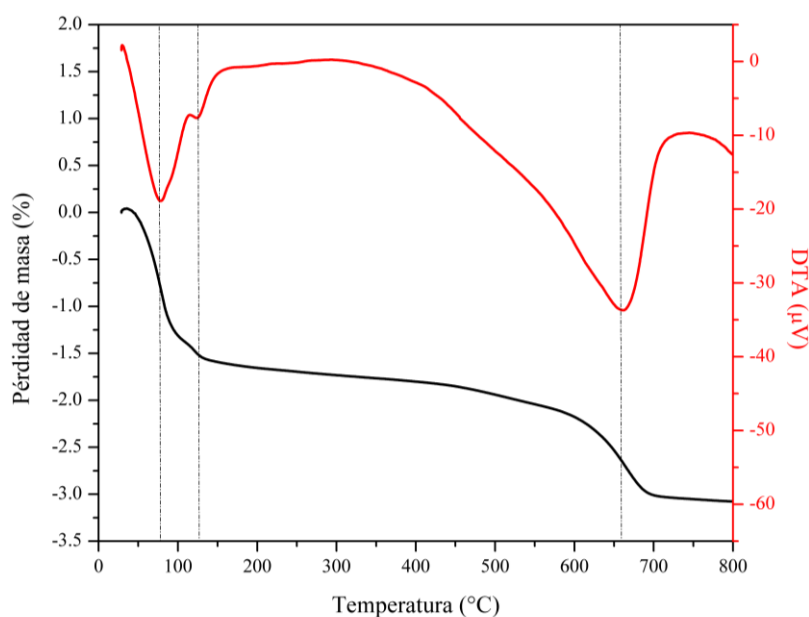


Figura 5-6. TGA y DTA de la bentonita natural.

5.2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con microanálisis elemental con sonda de electrones (EDS)

La técnica de microscopía electrónica de barrido se empleó para determinar las características morfológicas de la bentonita, como así también su composición aproximada mediante la técnica de microanálisis elemental con sonda de electrones (EDS).

Como puede observarse en la Figura 5-7, la bentonita natural consiste en partículas formadas por capas escamosas apiladas en aglomerados [17]. Estas escamas corresponden a la estructura laminar que poseen las bentonitas, al estar formadas principalmente por montmorillonita.

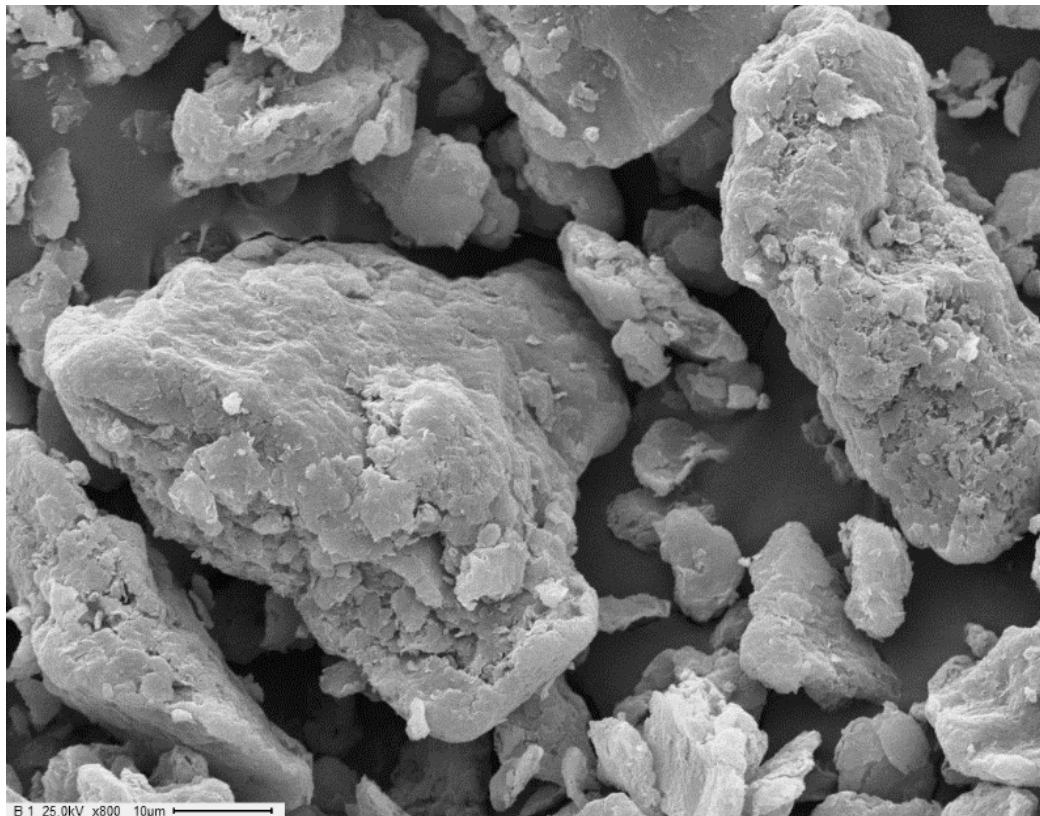


Figura 5-7. Imagen SEM de la bentonita natural.

Por otro lado, en la Tabla 5-4 se indican los porcentajes de óxidos que conforman la bentonita natural. Como puede observarse, el silicio y el aluminio son los elementos principales, dado que forman parte de la estructura de las láminas. Además, la bentonita natural presenta un porcentaje menor de sodio y magnesio, elementos que están presentes en el espacio interlaminar, balanceando la carga neta negativa de las láminas.

Tabla 5-4. Composición aproximada de la bentonita natural.

Elemento en forma de óxido	Porcentaje en peso (%)
SiO ₂	68,4
Al ₂ O ₃	23,3
Na ₂ O	4,5
MgO	3,8

5.2.7 Titulación potenciométrica y titulación con NaOH

La técnica de titulación potenciométrica se realizó para determinar la fuerza media de los sitios ácidos de la bentonita natural. Los sitios ácidos presentes en la bentonita natural provienen de dos fuentes principalmente [18]; por un lado, los cationes presentes en el espacio interlaminar presentan un efecto de polarización fuerte sobre las moléculas de agua que se encuentran formando parte de la esfera de hidratación. Por otro lado, existen sitios ubicados en los bordes de las capas, producto de la ruptura de enlaces saturados. Estos últimos pueden ser compensados por grupos oxhidrilo, constituyendo sitios ácidos tipo Brønsted. Por ejemplo, la ruptura del enlace $\equiv Si - O - Si \equiv$ en la capa tetraédrica puede generar un sitio $\equiv Si - OH$. Adicionalmente, los cationes Al^{+3} y Mg^{+2} coordinadamente insaturados se pueden comportar como sitios ácidos tipo Lewis. En la Figura 5-8 se muestra un esquema de la ubicación de los sitios ácidos en las bentonitas naturales.

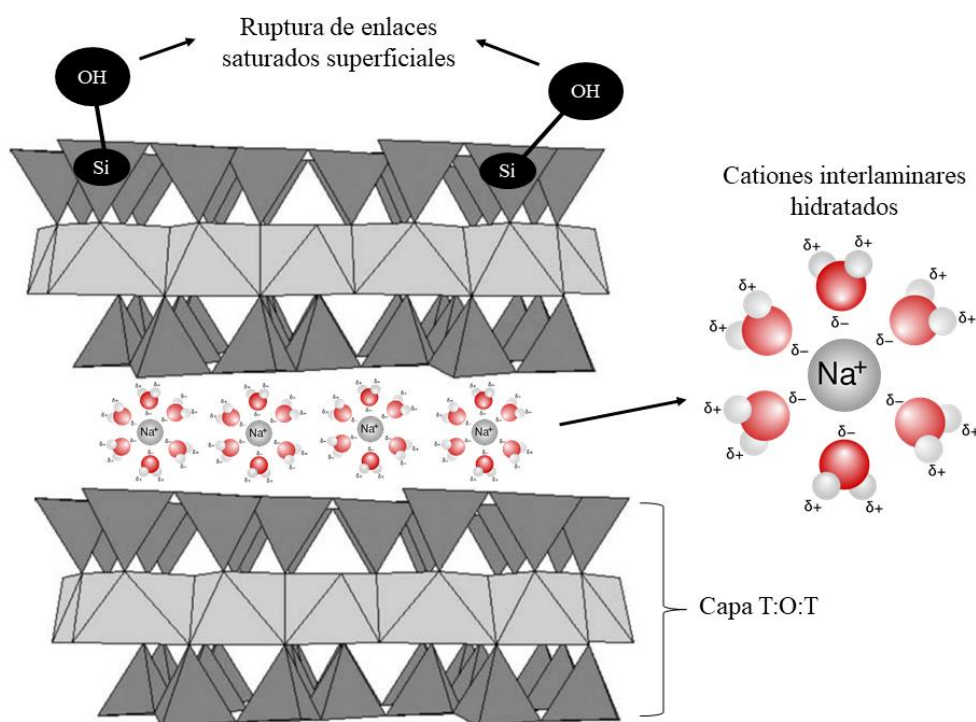


Figura 5-8. Esquema de la ubicación de los sitios ácidos en las bentonitas naturales.

Tal y como se indicó en la Sección 3.4.5, debido a que la molécula de n-butilamina presenta ciertas dificultades estéricas para ingresar al espacio interlaminar de las arcillas y así titular todos los sitios presentes en el sólido, esta técnica solo se ha aplicado en esta tesis para determinar la fuerza media de los sitios ácidos que surge del potencial inicial. Como se puede observar en la Figura 5-9, el potencial inicial de la bentonita natural presenta un valor de -62,7 mV, lo que indica que la fuerza media de los sitios ácidos es débil (ver Tabla 3-1). Para determinar la cantidad de sitios ácidos de la bentonita natural B se ha implementado la titulación con hidróxido de sodio (ver Sección 3.4.5), técnica que ha sido reportada en la bibliografía [19,20].

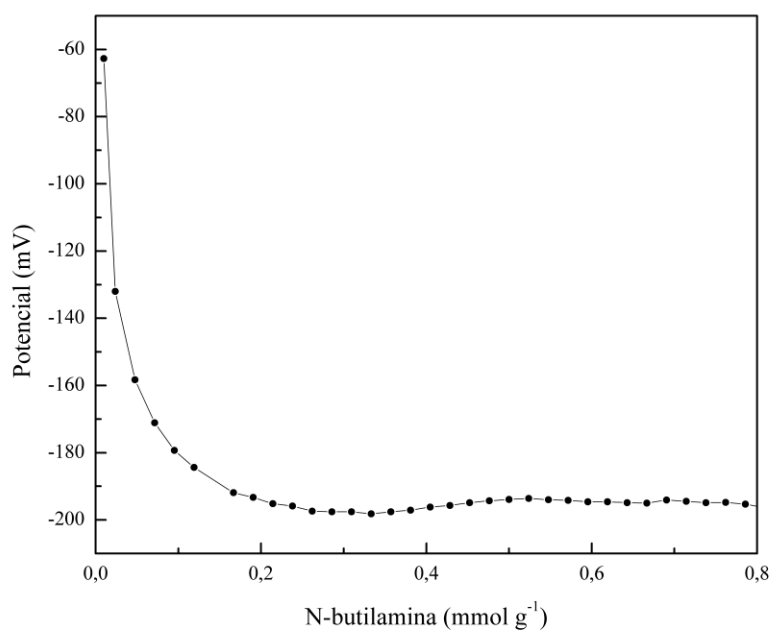


Figura 5-9. Titulación potenciométrica de la bentonita natural.

En la Tabla 5-5 se muestran los resultados de la titulación de la bentonita natural con NaOH.

Tabla 5-5. Cantidad de sitios ácidos presentes en la bentonita natural.

Concentración de solución de NaOH (M)	0,042
Volumen de solución (ml)	20
Mmoles iniciales ($N_{i,NaOH}$)	0,85
Masa de sólido, m_C (g)	0,30
Mmoles finales ($N_{f,NaOH}$)	0,42
Concentración de sitios, C (mmol g⁻¹)	1,44

5.2.8 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD – NH₃)

La técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada se llevó a cabo para determinar la distribución de fuerza de los sitios presentes en la bentonita natural.

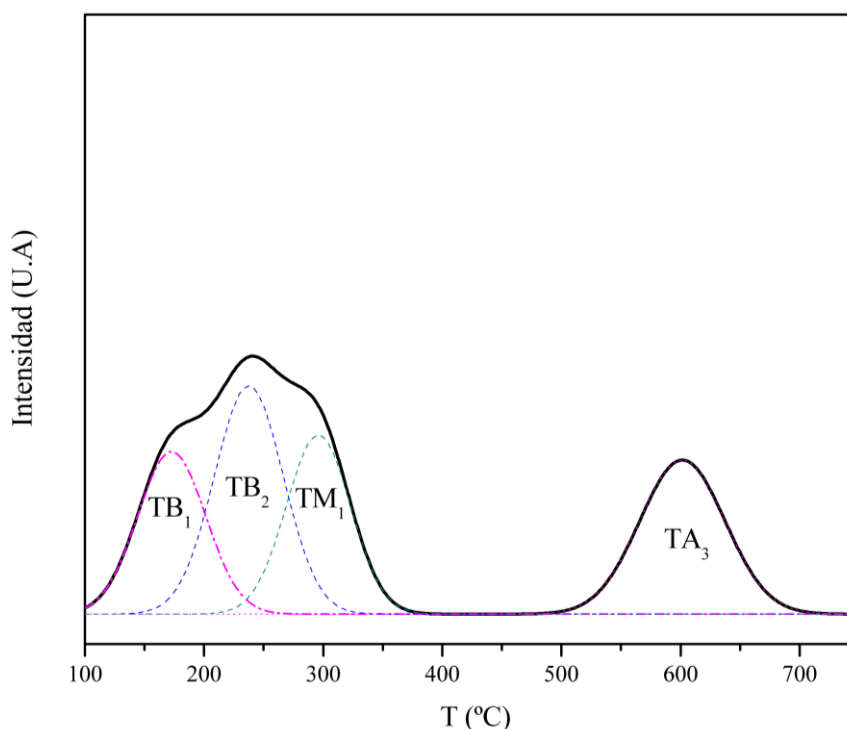


Figura 5-10. TPD de amoníaco de la bentonita natural.

Como se ha explicado en la *Sección 3.4.4*, la fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse de acuerdo con la zona de temperatura a la cual el amoníaco es desorbido. De esta manera, la zona de temperatura baja (TB), en el rango 150-250°C, corresponde a sitios débiles, la zona de temperatura media (TM), en el rango 250-350°C, corresponde a sitios de fuerza media, y la zona de temperatura alta (TA), a temperaturas mayores a 350°C, corresponde a sitios fuertes. Como puede observarse en la Figura 5-10, en la bentonita natural se pueden identificar dos picos a baja temperatura (TB₁ y TB₂), atribuidos a los sitios Si-OH de la superficie del sólido (Figura 5-8). Además, el pico observado en la zona de temperatura media (TM₁) puede atribuirse a las moléculas de agua polarizadas en el espacio interlaminar. Por su parte, el pico observado a altas temperaturas (TA₃) puede atribuirse a la desorción de NH₃ de los sitios constituidos por el Al de las láminas [21].

5.3 Caracterización de las bentonitas activadas

5.3.1 Proceso de activación y formación de suspensiones coloidales

Las bentonitas tienen la capacidad de retener una gran cantidad de agua en su estructura: pueden contener 1, 2, 3 y hasta 4 capas de moléculas de agua en el espacio interlaminar, dependiendo de la humedad

del medio y la carga de las láminas. La cantidad de moléculas de agua también depende del tipo de catión que se encuentre en el espacio interlaminar: los iones Na^+ y Ca^{+2} pueden conducir a la formación de hasta 4 capas, mientras que el ion K^+ puede inducir la formación de una monocapa [1]. Esta característica hace que las bentonitas, en medios acuosos, formen suspensiones coloidales, dificultando el proceso de separación requerido durante el proceso de acidificación, dada la cantidad de lavados que deben efectuarse. Además, durante estos procesos, se pierde gran parte del sólido, obteniendo rendimientos del 25% (por cada 2 g de bentonita natural, se obtienen 500 mg de bentonita activada luego de la acidificación).

El proceso de lavado se muestra en la Figura 5-11, donde puede observarse que, luego del primer lavado (Figura 5-11a) la bentonita se separa totalmente del medio ácido. Este fenómeno se debe a que, por debajo de un pH de 5, las cargas superficiales de los bordes de las bentonitas son positivas, promoviendo la coagulación por la formación de agregados tipo “casa de cartas” (*house of card* en inglés), que se muestra en la Figura 5-12 [22].

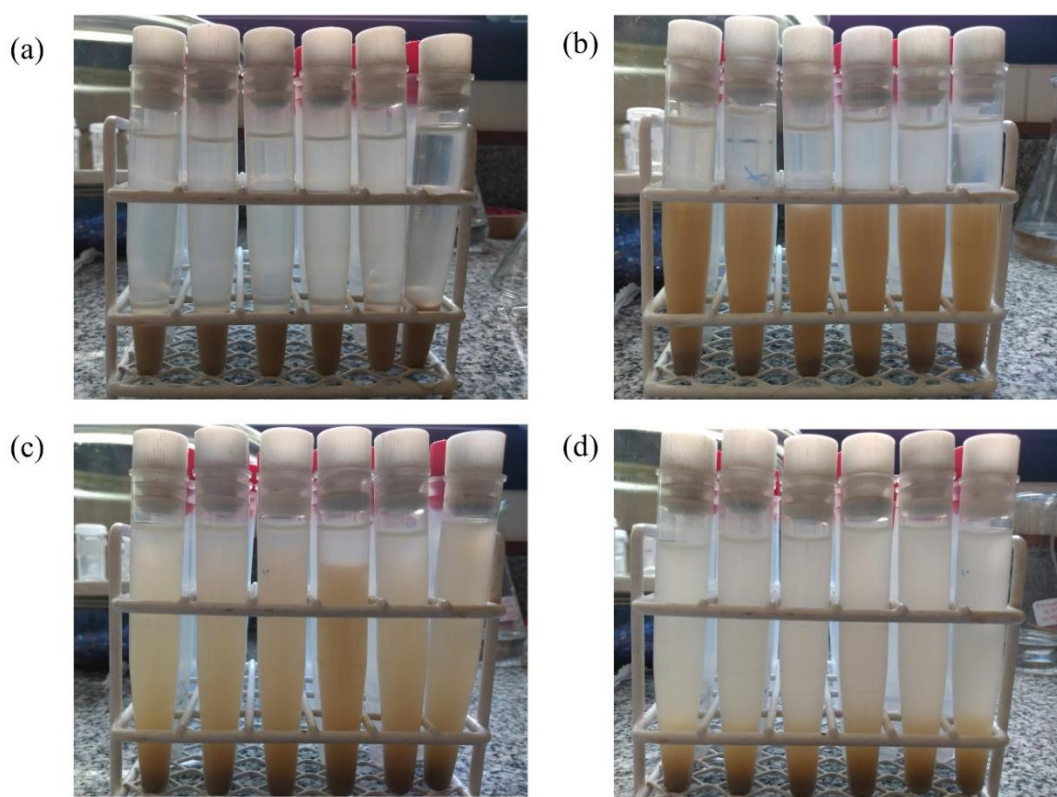


Figura 5-11. Proceso de acidificación de la bentonita natural: (a) Primer lavado; (b) Luego de 3 lavados; (c) Luego de 6 lavados; (d) Luego de 10 lavados.

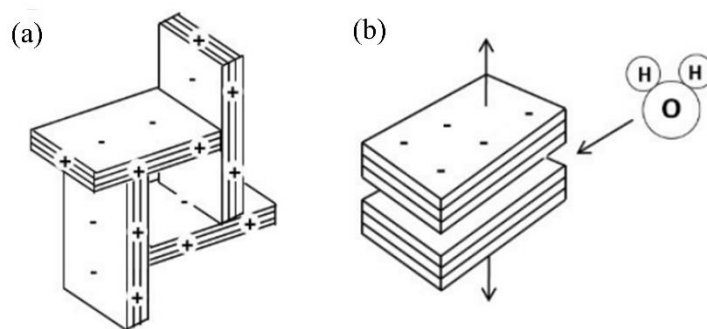


Figura 5-12. a) Conformación de “casa de cartas” de las bentonitas a $pH < 5$; b) conformación original de las bentonitas a pH cercanos a 7. Imágenes extraídas de [22].

Este fenómeno ocurre porque la alúmina presente las capas de las bentonitas se carga positivamente a bajos valores de pH , lo que resulta en una interacción “cara-borde” entre el borde de la alúmina y la superficie de la sílice (que se encuentra cargada negativamente). No obstante, a medida que el pH de la solución aumenta con los sucesivos lavados, la capa de alúmina se vuelve más negativa, por lo que esta conformación colapsa en la conformación natural en capas de la bentonita, lo que produce el efecto de hinchamiento (*swelling*) e, incluso, la exfoliación de las capas (Figura 5-11b). Esto genera una suspensión coloidal por lo que, en cada lavado, parte del sólido se pierde en el sobrenadante, hasta alcanzar el punto observado en la Figura 5-11d, donde se alcanzó la neutralidad en el sobrenadante luego de unos 10 lavados, pero con pérdida significativa de la masa del sólido. Este comportamiento fue estudiado por H. Seher y col., quienes determinaron los valores del punto isoeléctrico de diferentes bentonitas, un parámetro importante que determina la ocurrencia de las interacciones “cara-borde”. En su estudio, demostraron que para electrolitos que contienen iones Na^+ en bajas concentraciones, para valores de pH de 5-6 la capa de alúmina sigue siendo negativa, lo que favorece la formación de suspensiones coloidales [23]. Este resultado refuerza lo observado durante la preparación de las bentonitas activadas.

5.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Cuando la bentonita natural es tratada con ácido nítrico de diferente concentración (0,01-0,5 M) y a distintas temperaturas (30-90°C), la posición de los picos correspondientes a la estructura de las láminas no se ve modificada, lo que implica que este tratamiento de activación no genera cambios significativos de la estructura cristalina de la bentonita (Figura 5-13a). No obstante, puede observarse un corrimiento del pico correspondiente al espacio basal, desde $7,08^\circ$ a $7,4^\circ$, cuando se acidifica con HNO_3 0,5 M (sólidos B0,5-30 y B0,5-90), lo que implica una reducción del espacio basal de 12,41 Å a 11,94 Å, como se observa en la Figura 5-13b. Esto puede deberse a la sustitución parcial de los cationes presentes en el espacio interlaminar por protones provenientes del ácido nítrico, los cuales son más pequeños y, por lo tanto, presentan una esfera de hidratación más pequeña también [24].

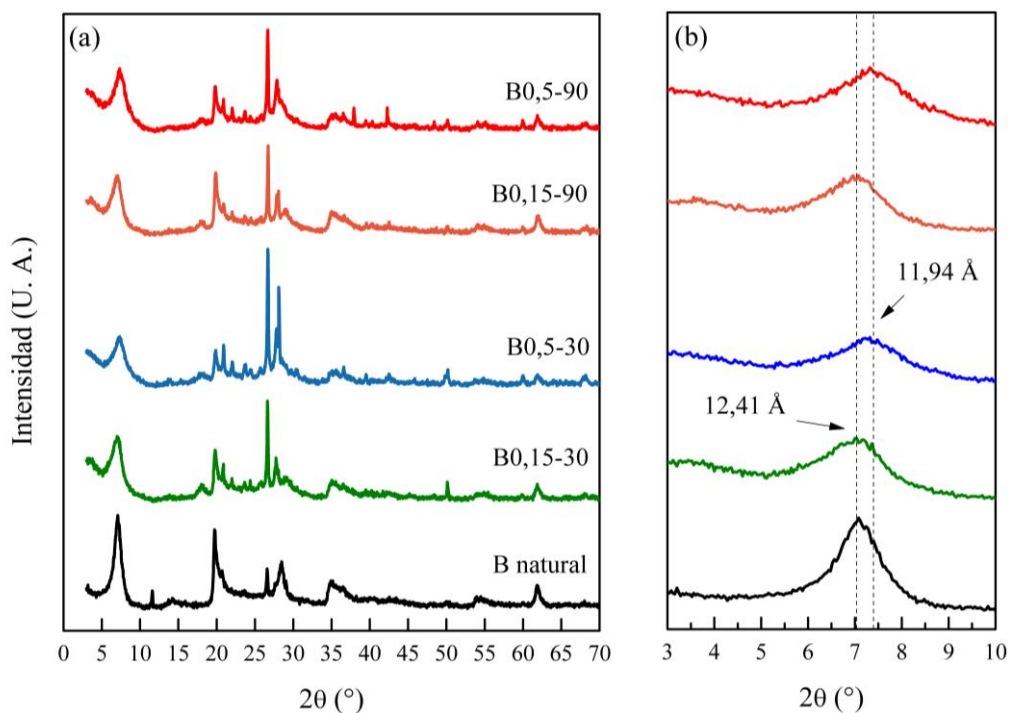


Figura 5-13. Difractograma de las bentonitas acidificadas. (a) Difractograma completo; (b) Posición del pico d_{001} .

5.3.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de las bentonitas activadas se muestra en la Figura 5-14. Como puede comprobarse, no se observan diferencias entre espectros de la bentonita natural (B) y las bentonitas activadas (B0,01-30 a B0,5-90), lo que indica que la estructura de la bentonita no se ve modificada en estos niveles de concentración y temperatura.

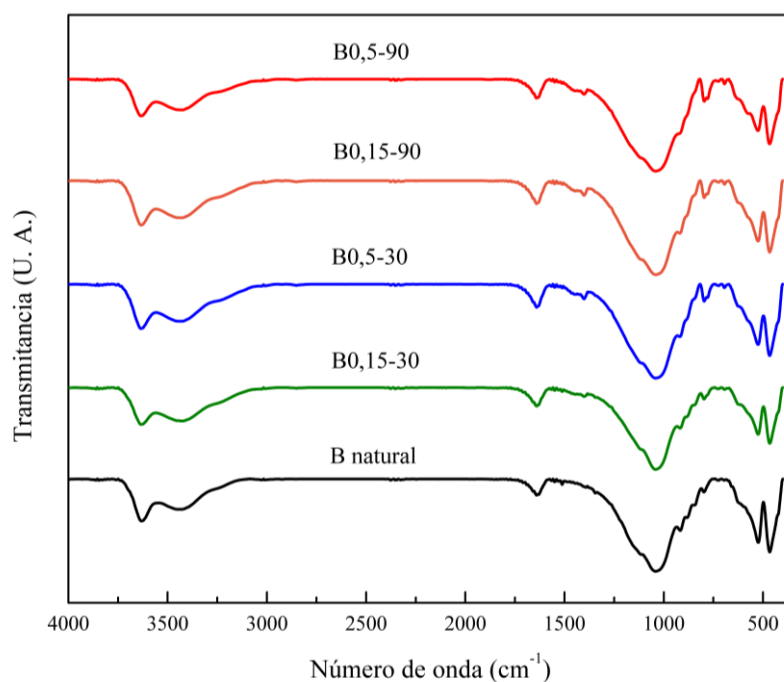


Figura 5-14. Espectros FTIR de las bentonitas activadas.

5.3.4 Adsorción-desorción de N_2

La técnica de adsorción-desorción de N_2 se empleó para estudiar el efecto de la activación de las bentonitas sobre las propiedades texturales de los sólidos. Los resultados se muestran en la Tabla 5-6. Las curvas de adsorción y desorción no presentan cambios, al igual que la distribución de tamaño de poros, por lo que no se muestran aquí. Como puede observarse, el tratamiento ácido en las condiciones empleadas no modifica sustancialmente las propiedades texturales, aunque puede comprobarse una disminución del volumen total de poros (que alcanza el 50% para las muestras tratadas en las condiciones más severas) con un aumento de la contribución de microporos: el volumen de microporos de la bentonita natural representa el 5% del total, mientras que el sólido B0,5-90 presenta un 13% de microporosidad. Este comportamiento fue observado también por M. N. Timofeeva y col., quienes lo atribuyeron a la eliminación de impurezas solubles por el tratamiento ácido en estos niveles de concentración [24].

Tabla 5-6. Propiedades texturales de las bentonitas activadas.

Sólido	S _{BET} ^a	V _{poro} ^b	Microporos		Mesoporos	
			S _{micro} ^c	V _{micro} ^c	S _{meso} ^d	V _{meso} ^d
B	38,60	0,0823	10,42	0,00454	28,18	0,0778
B0,15-30	46,98	0,0713	15,92	0,00686	31,06	0,0644
B0,5-30	38,60	0,0598	12,57	0,00544	26,03	0,0544
B0,15-90	42,11	0,0470	14,27	0,00512	27,48	0,0419
B0,5-90	37,50	0,0435	13,12	0,00575	24,38	0,0376

^a Superficie específica total (m² g⁻¹)

^b Volumen total de poro (cm³ g⁻¹)

^c Superficie de microporos (m² g⁻¹) y volumen de microporos (cm³ g⁻¹)

^d Superficie de mesoporos (m² g⁻¹) y volumen de mesoporos (cm³ g⁻¹)

5.3.5 Adsorción de agua como molécula sonda

En la Tabla 5-7 se muestran los resultados de la adsorción de agua como molécula sonda para determinar la superficie específica total de las bentonitas activadas en distintas condiciones. Como puede observarse, el tratamiento ácido en las condiciones empleadas no genera una variación significativa de la superficie específica total de las bentonitas. Si bien se observa una ligera disminución de la superficie específica total, la diferencia es muy pequeña y no puede establecerse un comportamiento definido.

Tabla 5-7. Resultados de la adsorción de agua como molécula sonda.

Sólido	Masa de sólido (g)	Cantidad de agua adsorbida (mg)	Superficie específica (m ² g ⁻¹)
B	1,015	265	1187
B0,15-30	1,010	260	1171
B0,5-30	0,995	240	1097
B0,15-90	1,121	245	994
B0,5-90	1,105	257	1058

5.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con microanálisis elemental con sonda de electrones (EDS)

En la Tabla 5-8 se indican los porcentajes de óxidos que conforman las bentonitas activadas en comparación con la bentonita natural. Como puede observarse, la composición másica de Si y Al no se ven modificadas significativamente, lo que concuerda con lo analizado por DRX, indicando que la estructura de las láminas no se modifica con el tratamiento ácido en las condiciones empleadas. Por otro lado, se observa también una disminución del porcentaje de iones Na⁺ y Mg⁺ cuando se aumenta la severidad del tratamiento

ácido, lo que podría deberse a la sustitución parcial de iones Na^+ y Mg^{+2} del espacio interlaminar por protones provenientes del ácido nítrico. Este resultado concuerda también con lo observado por DRX, con respecto al corrimiento del pico d_{001} hacia mayores valores de 2θ . Las imágenes obtenidas por SEM de las muestras B0,15-30, B0,5-30, B0,15-90 y B0,5-90 no permiten observar cambios morfológicos respecto a la bentonita B.

Tabla 5-8. Composición aproximada de las bentonitas activadas.

Elemento en forma de óxido	Porcentaje en peso (%)				
	B	B0,15-30	B0,5-30	B0,15-90	B0,5-90
SiO_2	68,4	73,6	76,3	74,7	76,1
Al_2O_3	23,3	21,3	19,0	20,7	20,1
Na_2O	4,5	2,4	2,7	1,9	1,5
MgO	3,8	2,7	2,0	2,7	2,3

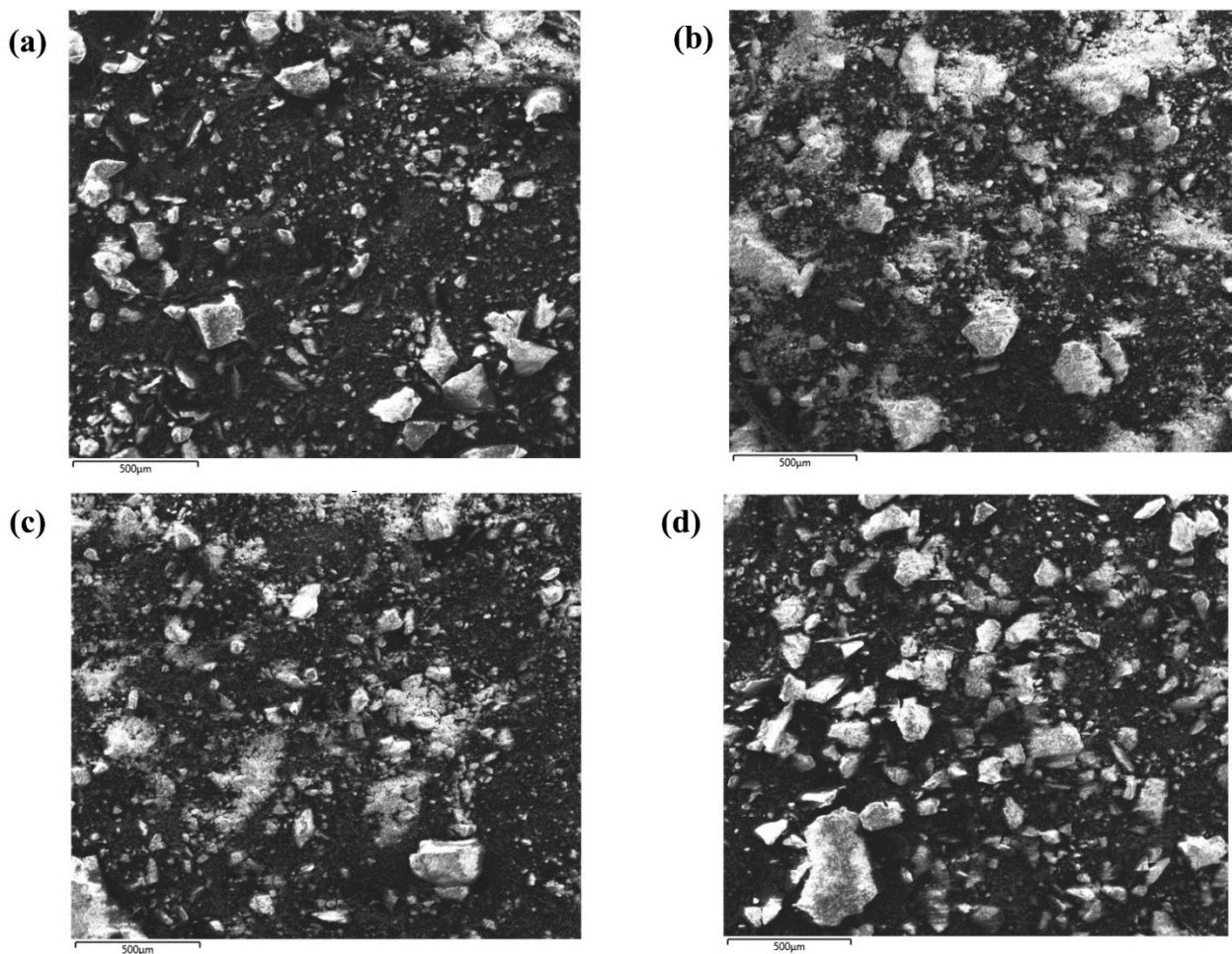


Figura 5-15. Imágenes SEM de las bentonitas activadas. (a) B0,15-30; (b) B0,5-30; (c) B0,15-90; (d) B0,5-90.

Aumento: x200.

5.3.7 Titulación potenciométrica y titulación con NaOH

Las gráficas de la evolución del potencial en función de la cantidad de N-butilamina agregada se muestra en la Figura 5-16. Puede observarse que el potencial inicial, y por lo tanto la fuerza media de los sitios ácidos, aumenta conforme se incrementa la concentración de ácido nítrico y la temperatura de acidificación. Los valores del potencial inicial se muestran en la Tabla 5-9. Además, si se compara el valor del potencial inicial del sólido B0,01-30 con la bentonita natural B, puede observarse que la acidificación aún en condiciones suaves logra generar sitios de mayor fuerza que la bentonita natural.

Por su parte, como se explicó previamente, la molécula de n-butilamina no puede ingresar con facilidad al espacio interlamilar de las bentonitas, por lo que no se empleó este valor para determinar la cantidad de sitios presentes en los sólidos. Para esto, se llevó a cabo la técnica de titulación de sitios con NaOH.

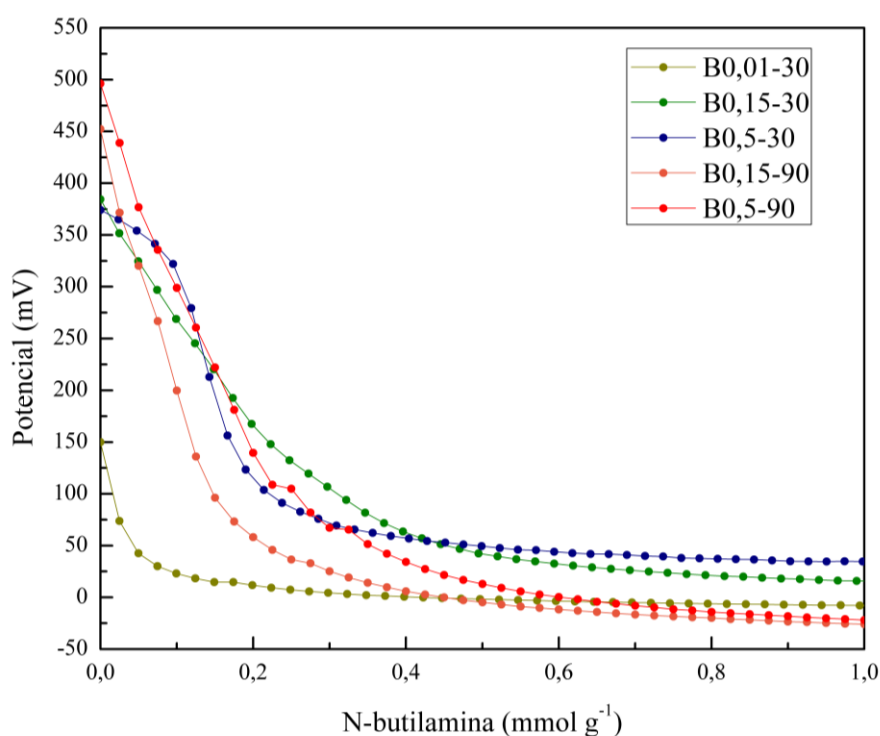


Figura 5-16. Titulación potenciométrica de las bentonitas activadas.

Tabla 5-9. Potencial inicial de las bentonitas acidificadas en comparación con la bentonita natural.

Sólido	Potencial inicial (mV)
Bentonita natural	-62,7
B0,01-30	150
B0,15-30	384,5
B0,5-30	374,1
B0,15-90	452,3
B0,5-90	496,3

Los resultados de la titulación de sitios ácidos con NaOH se muestran en la Tabla 5-10. Puede observarse que, a medida que se aumenta la concentración de ácido nítrico con la que se trata a la bentonita natural, también aumenta la cantidad de sitios ácidos en el sólido. Esto se debería a que, primeramente, se protonan los sitios Si-OH presentes en los bordes, los cuales presentan menor fuerza ácida que los protones interlaminares [21]. Al incrementar la concentración de HNO₃, aumenta el intercambio catiónico del espacio interlaminar, aumentando la fuerza media de los sitios. No obstante, este aumento de fuerza es más significativo cuando se aumenta la temperatura de acidificación. Este comportamiento fue reportado por H. Babaki y col., quienes establecieron que la energía de activación del proceso de acidificación de los sólidos disminuye si se aumenta la temperatura, acelerando el proceso de acidificación [25]. Por este motivo, la condición de 90°C y concentración de HNO₃ de 0,5 M es la que conduce a la mayor generación de sitios ácidos.

Tabla 5-10. Cantidad de sitios ácidos presentes en las bentonitas activadas.

Sólido	Bentonita natural	B0,15-30	B0,5-30	B0,5-90
Concentración de solución de NaOH (M)	0,0424	0,086	0,0420	0,0435
Volumen de solución (ml)	20	20	20	20
Mmoles iniciales ($N_{i,NaOH}$)	0,85	1,72	0,84	0,87
Masa de sólido, m_C (g)	0,29	0,15	0,15	0,10
Mmoles finales ($N_{f,NaOH}$)	0,42	1,36	0,39	0,45
Concentración de sitios, C (mmol g ⁻¹)	1,4	2,4	2,9	4,1

5.3.8 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD – NH₃)

La técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada se empleó para determinar la distribución de fuerza de los sitios generados durante el proceso de activación de las bentonitas. Esta técnica se llevó a cabo para la bentonita activada en las condiciones más severas (B0,5-90). Como se puede observar en la Figura 5-17, el tratamiento ácido genera sitios de fuerza alta, lo que se evidencia por la aparición de picos de desorción a temperaturas por encima de los 350°C (picos TA₁, TA₂, TA₄ y TA₅) si se compara su espectro con el de la muestra B (Figura 5-10). Además, se observa la desaparición del pico TB₁ con el tratamiento ácido. Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos de la titulación potenciométrica y la titulación con NaOH: el tratamiento ácido genera, por un lado, la protonación de los grupos superficiales Si-OH y, por otro lado, el intercambio de iones interlaminares por protones, los cuales constituyen sitios activos ácidos de mayor fuerza que aquellos presentes en la bentonita natural.

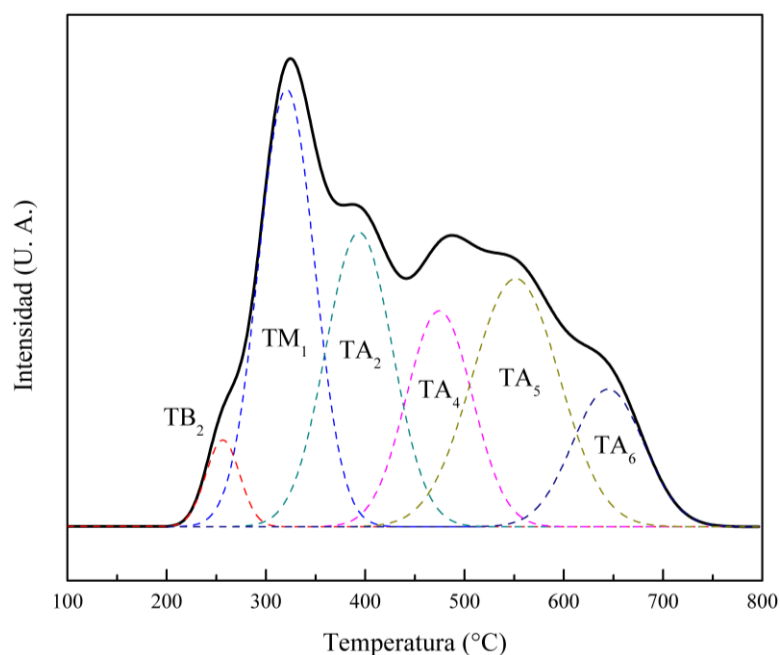


Figura 5-17. Desorción de amoníaco a temperatura programada para la bentonita activada B0,5-90.

5.4 Caracterización del material compuesto sílice-resina-bentonita

En esta sección, se presentan los resultados de las técnicas de caracterización llevadas a cabo sobre el material compuesto CB y sobre el sólido activado con HNO_3 0,5M a 90°C (CB0,5-90), dado que, como se ha demostrado en las secciones anteriores, esta condición de acidificación logra generar una mayor cantidad de sitios con mayor fuerza ácida.

5.4.1 Proceso de activación

Como se desarrolló en la Sección 5.3.1, las bentonitas naturales forman suspensiones coloidales en medios acuosos debido a su estructura laminar, lo cual dificulta el proceso de acidificación y, además, hace que el uso de las bentonitas en procesos industriales continuos sea limitado. Por este motivo, se planteó la incorporación de la bentonita en una matriz de sílice-resina fenólica, con el objetivo de sintetizar un sólido compuesto que, para su activación, mantenga las propiedades de intercambio de las bentonitas, pero que resulte más sencillo manipularlo durante el proceso de separación del sólido del medio de acidificación y de reacción (ver Capítulo 3).

En la Figura 5-18 se presentan fotos de las muestras durante el proceso de acidificación del material compuesto sílice-resina-bentonita. Como se puede observar, no se forman suspensiones coloidales, lo que se evidencia en las fotografías por la presencia de una interfase bien definida. Esto se podría explicar por el gran número de reacciones sol-gel que tienen lugar durante la preparación del material compuesto, como las reacciones de hidrólisis completa del TEOS y la condensación de grupos oxhidrilos de la resina fenólica y el

TEOS con los grupos oxhidrilos de los bordes de la montmorillonita. De esta manera, el material compuesto modificaría la estructura laminar de la bentonita natural, lo que evita que se formen suspensiones estables en soluciones acuosas.

Empleando el material compuesto, durante la acidificación se logran obtener rendimientos del 90% durante la preparación: por cada 2 g de sólido, se obtienen 1,8 g de material activado luego de la acidificación, lo que mejora notablemente el proceso de preparación del catalizador. Además, dado que se puede utilizar un mayor volumen de agua en cada lavado, es posible reducir la cantidad de etapas. En este caso, luego de 6 etapas se alcanza la neutralidad del agua de lavado.

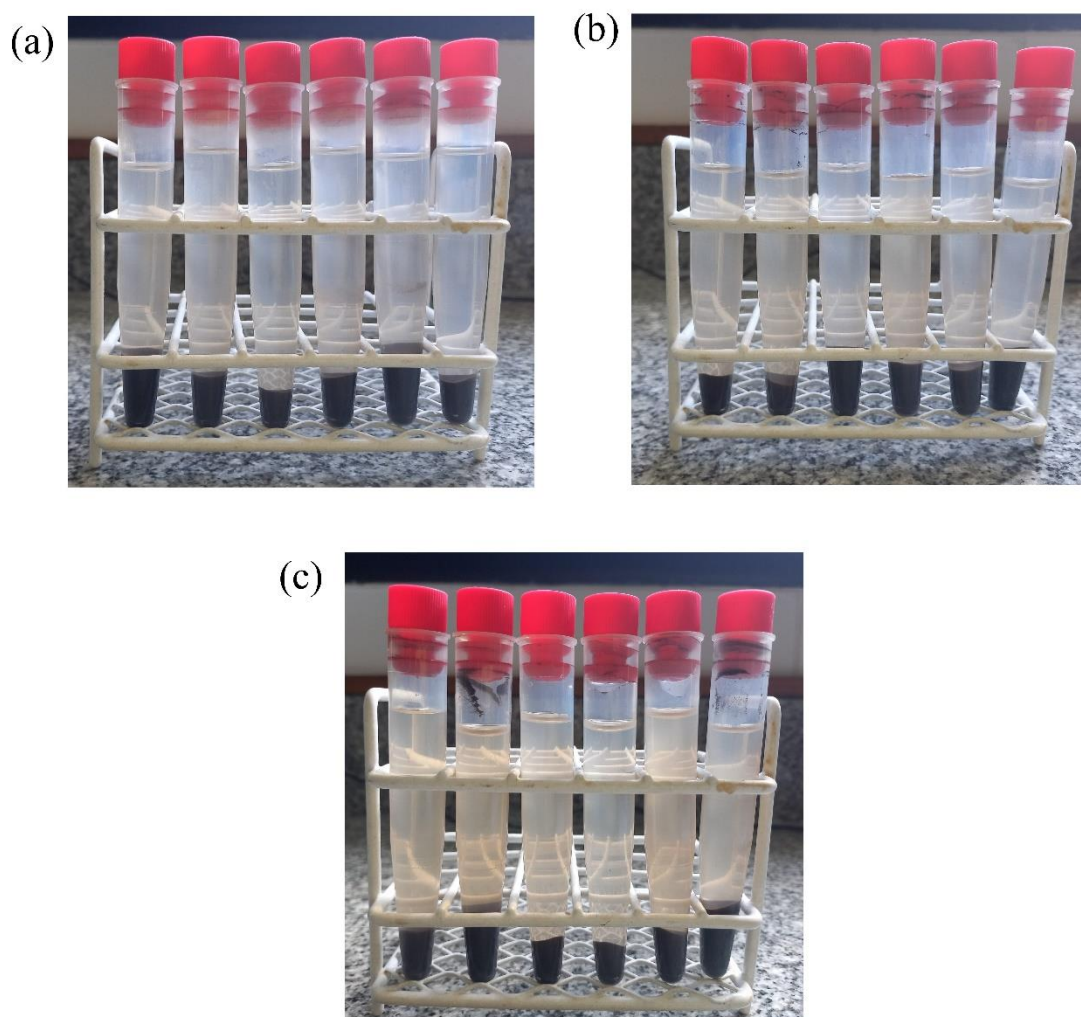


Figura 5-18. Proceso de acidificación del nanocompuesto: (a) Primer lavado; (b) Luego de 3 lavados; (c) Luego de 6 lavados.

5.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para evaluar el efecto de la incorporación de la bentonita natural en el material compuesto sobre la estructura cristalina del material se llevó a cabo un análisis de DRX. Como puede observarse en la Figura 5-18, se evidencia un corrimiento del pico d_{001} hacia menores valores de 2θ , desde $7,08^\circ$ a $5,72^\circ$, lo que indica un ensanchamiento del espacio interlamilar desde $12,41 \text{ \AA}$ a $15,17 \text{ \AA}$ (figura inserta en la Figura 5-19). Este efecto podría deberse a que, durante la formación del composite híbrido, ocurren numerosas reacciones sol-gel, como la hidrólisis completa del TEOS y la condensación de grupos $-\text{OH}$ de los precursores con los grupos $-\text{OH}$ de las láminas de la bentonita. Esto genera una red continua y, conforme ésta crece, el TEOS y la resina penetran en el espacio interlamilar, ensanchando el espacio basal. Luego de las etapas de curado y envejecimiento, esta estructura permanece fija, con láminas más espaciadas.

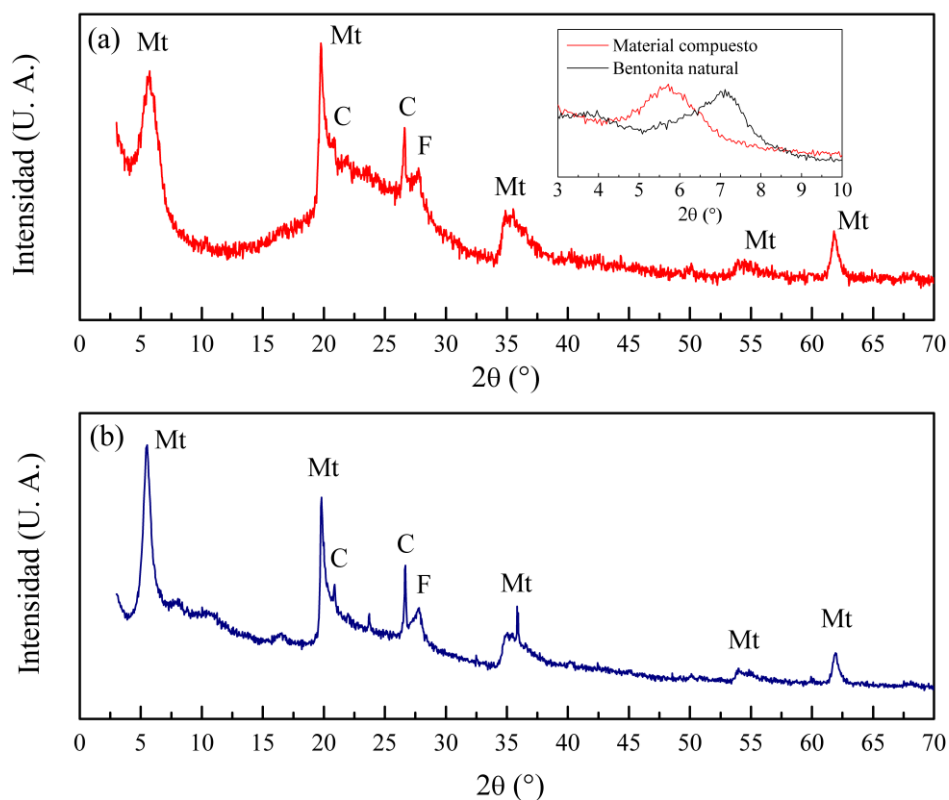


Figura 5-19. Difractogramas de: (a) material compuesto sílice-resina-bentonita; (b) material compuesto sílice-resina-bentonita activado con HNO_3 0,5M a 90°C .

Con respecto al material compuesto activado con HNO_3 0,5 M a 90°C (CB0,5-90), éste no modifica su estructura cristalina luego del proceso de activación. Además, no logra observarse el corrimiento del pico d_{001} hacia mayores valores de 2θ , que sí fue evidenciado en el caso de la activación de la bentonita natural. Este comportamiento puede deberse a que, en este caso, el espacio interlamilar ya fue ensanchado por la incorporación de la sílice-resina mediante las reacciones previamente mencionadas.

5.4.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopía infrarroja se llevó a cabo para determinar si existen diferencias entre la bentonita natural y el material compuesto CB. Como puede observarse en la Figura 5-20, el sólido CB presenta las mismas bandas que la bentonita natural B, pero además presenta dos bandas a 808 y 1100 cm^{-1} , las cuales pueden ser atribuidas a los enlaces Si-O-Si provenientes de la condensación del TEOS.

Con respecto al sólido CB0,5-90, no se observan cambios luego del proceso de acidificación en las condiciones empleadas.

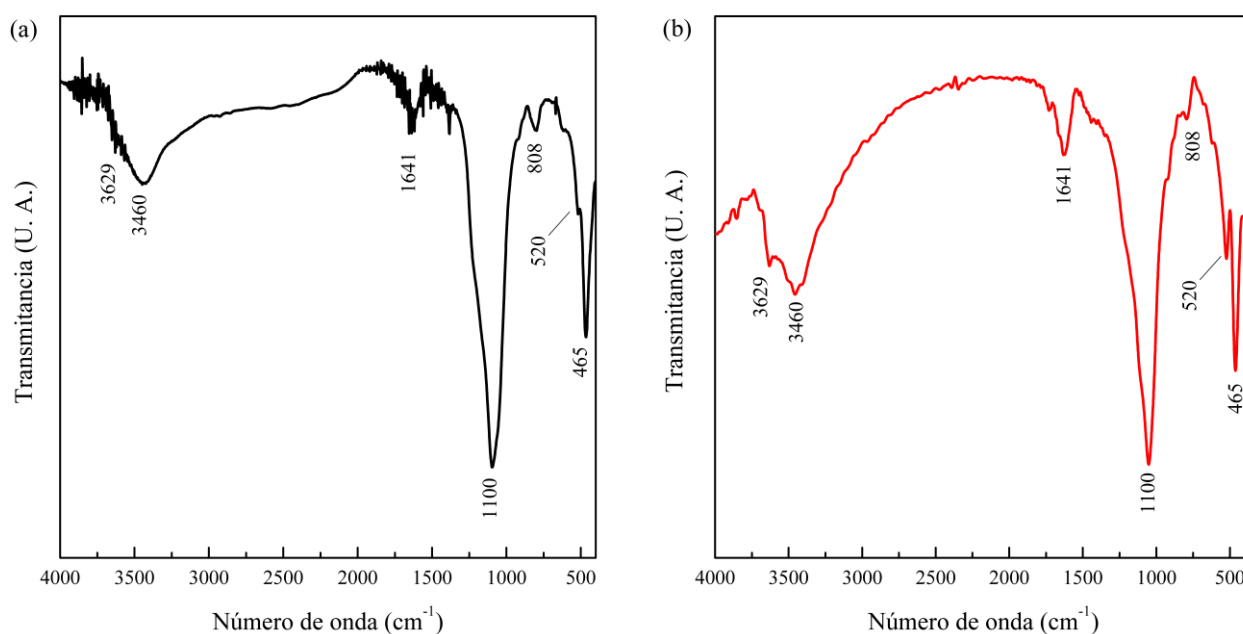


Figura 5-20. Espectro FTIR de los sólidos CB (a) y CB0,5-0 (b).

5.4.4 Adsorción-desorción de N_2

La técnica de adsorción-desorción de N_2 fue llevada a cabo con el objetivo de evaluar las propiedades texturales del material CB. Como se puede observar en la Figura 5-21, la isoterma de adsorción-desorción de N_2 resulta ser del tipo II de acuerdo con la clasificación IUPAC [7,8], siendo la misma que para la bentonita natural. No obstante, se observa aquí una diferencia respecto al lazo de histéresis: éste resulta ser del tipo H4, característico de poros tipo *rendija* (o *slit* en inglés), lo que demuestra que la porosidad del sólido se modifica respecto al de la bentonita natural. En la Tabla 5-11 se resumen los valores de las propiedades texturales del material compuesto CB, en la cual se puede observar una disminución de la contribución de los microporos al volumen total (2%) y a la superficie total (9%), lo que podría deberse a la inclusión de la matriz sílice-resina en la bentonita. En cuanto a la distribución de poros, ésta resulta ser homogénea, por lo que no se puede establecer un tamaño de poro promedio.

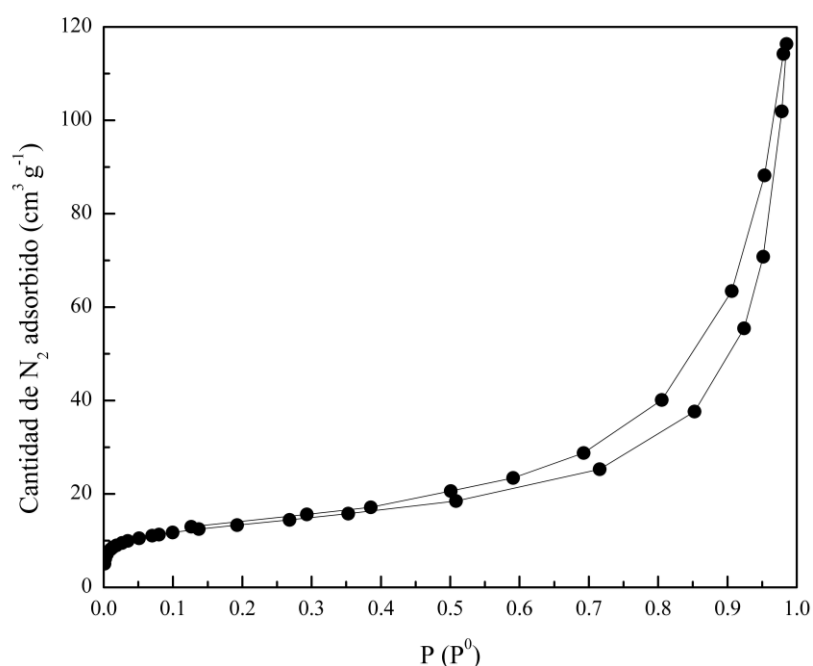

 Figura 5-21. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del material compuesto CB.

Tabla 5-11. Propiedades texturales del material compuesto CB

S_{BET}^a	V_{poro}^b	Microporos		Mesoporos	
		S_{micro}^c	V_{micro}^c	S_{meso}^d	V_{meso}^d
45,1	0,157644	4,26	0,003138	40,84	0,154506

^a Superficie específica total ($m^2 g^{-1}$)

^b Volumen total de poro ($cm^3 g^{-1}$)

^c Superficie de microporos ($m^2 g^{-1}$) y volumen de microporos ($cm^3 g^{-1}$)

^d Superficie de mesoporos ($m^2 g^{-1}$) y volumen de mesoporos ($cm^3 g^{-1}$)

5.4.5 Adsorción de agua como molécula sonda

Para determinar la superficie específica total de los materiales compuestos se llevó a cabo la técnica de adsorción de agua como molécula sonda. Luego de 72 hs., se determinó que una masa inicial de material compuesto CB de 1,02 g adsorbe 135 mg de agua, lo que implica que su superficie específica total (SET) es de $471 m^2 g^{-1}$, valor determinado empleando la Ecuación 3-2. Como se puede observar por comparación con la bentonita natural (Sección 5.2.4), el sólido CB presenta una menor superficie específica total, debido a la inclusión de la estructura sílice-resina en el espacio interlaminar de la bentonita, tal y como fue evidenciado a través del análisis de DRX.

Por su parte, 1,27 g de sólido CB0,5-90 adsorbe 160 mg de agua, lo que equivale a una superficie específica total de $446 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por comparación con el sólido CB, puede concluirse que el tratamiento ácido no modifica la superficie específica total, lo mismo que fue observado para las bentonitas naturales.

5.4.6 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

La Figura 5-22 muestra el gráfico TGA y DTA del material compuesto CB. En el gráfico de DTA se puede observar un pico endotérmico a 53°C , atribuido a la pérdida de agua retenida el sólido, con una pérdida de masa del 3,9%. Además, se observa un pico a 450°C , la cual está compuesta por dos procesos, de acuerdo con la curva de TGA, uno a 433° y otro a 475°C aproximadamente. Estos procesos son atribuidos a la descomposición y oxidación de compuestos orgánicos provenientes de la estructura sílice-resina. El primero de ellos conduce a una pérdida de masa del 12,5% y el segundo a una pérdida del 3,3%. Además, se observa un pico endotérmico a 650°C aproximadamente, el cual se atribuye a la pérdida de agua del espacio interlaminar de la bentonita, ya que coincide con el análisis termogravimétrico de la bentonita natural (Figura 5-6).

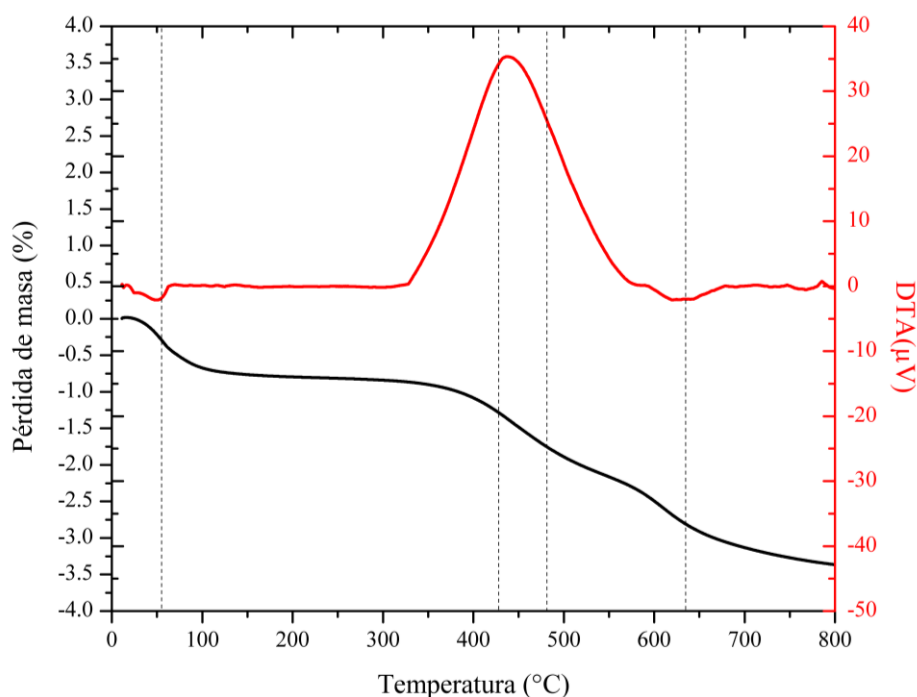


Figura 5-22. TGA y DTA del material compuesto de sílice-resina-bentonita (CB).

5.4.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con microanálisis elemental con sonda de electrones (EDS)

La Figura 5-23 muestra la imagen SEM del sólido CB (a) y el sólido activado CB0,5-90 (b). Como se puede observar, el material compuesto conserva la estructura en forma de escamas de la bentonita, aunque ésta

se combina con una textura en forma de esponja, debido a la incorporación de la estructura sílice-resina. Además, el sólido CB está compuesto por partículas de menor tamaño que la bentonita B, por comparación con la Figura 5-7. Por su parte, el sólido CB0,5-90 presenta un tamaño de grano menor que el sólido CB, lo cual puede deberse a la disgregación generada por el tratamiento ácido.

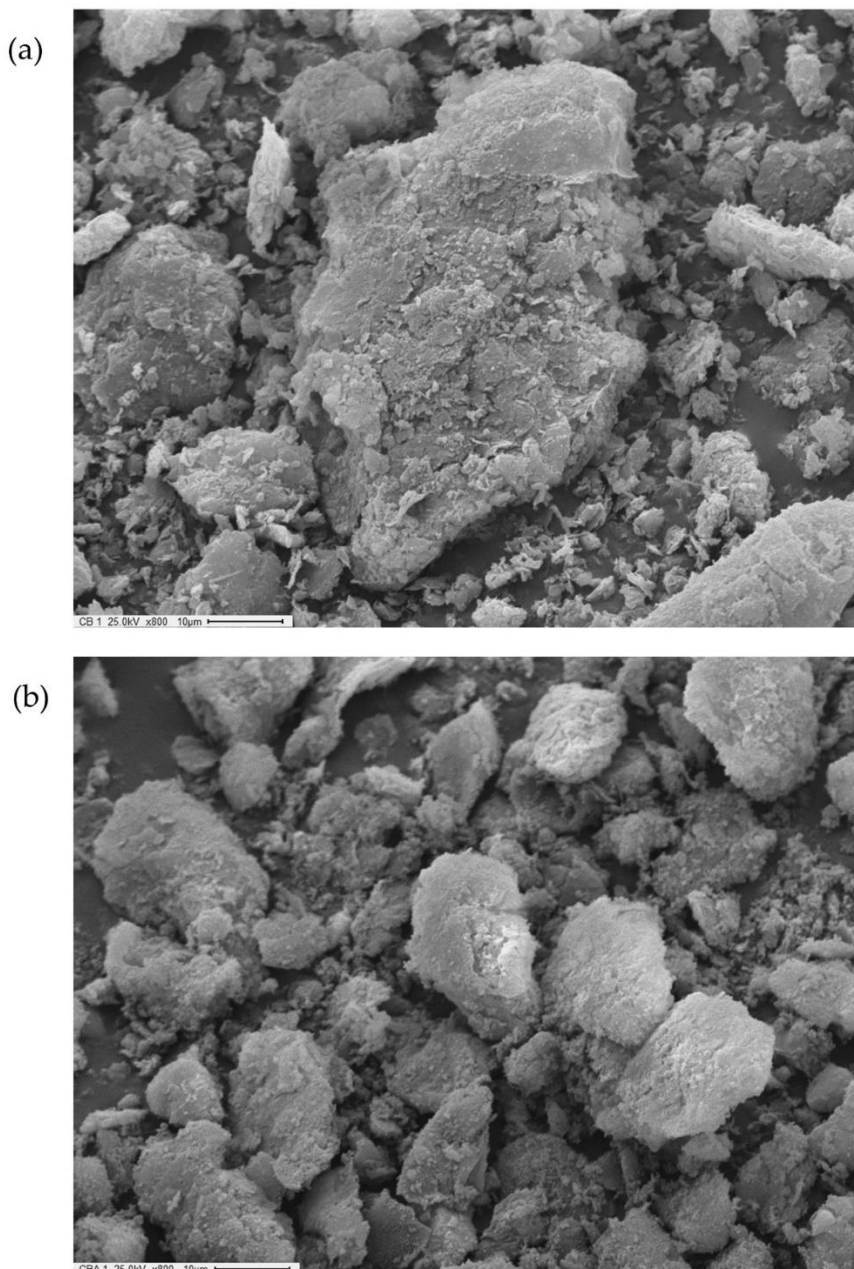


Figura 5-23. Imágenes SEM de los sólidos: (a) CB; (b) CB0,5-90.

Con respecto al análisis elemental, la Tabla 5-12 muestra un aumento del porcentaje de sílice con respecto a la bentonita natural, lo que se debe a la contribución del TEOS a la estructura. Con respecto al resto de los compuestos, los porcentajes no varían con respecto a la bentonita natural. Además, el sólido CB0,5-90

no contiene Na^+ , lo que se atribuye al tratamiento ácido, que logra intercambiar los iones del espacio interlamilar por protones provenientes del HNO_3 . Este comportamiento concuerda con lo desarrollado en la Sección 5.3.6 (Tabla 5-8).

Tabla 5-12. Composición aproximada del material compuesto CB y CB0,5-90

Elemento en forma de óxido	Porcentaje en peso (%)	
	CB	CB0,5-90
SiO_2	83,4	84,4
Al_2O_3	12,2	13,0
Na_2O	2,6	0
MgO	1,8	2,6

5.4.8 Titulación potenciométrica y titulación con NaOH

En el caso del material compuesto, la solución de NaOH empleada para neutralizar los sitios ácidos se colorea luego del contacto bajo agitación con el sólido. Por este motivo, no se pudieron realizar los ensayos de cuantificación para los sólidos CB y CB0,5-90, dado que no se logró observar el viraje del indicador.

Con respecto a la titulación potenciométrica, en la Figura 5-24 se puede observar que el material compuesto sílice-resina-bentonita (CB) presenta un potencial inicial negativo, lo que indica que sus sitios ácidos son débiles, al igual que la bentonita natural (B). Por su parte, el material compuesto activado CB0,5-90 presenta un potencial inicial de 439,7 mV, lo que indica que los sitios ácidos son muy fuertes. Este valor es similar al potencial inicial que presenta la bentonita natural activada en las mismas condiciones (B0,5-90), lo que demuestra que la fuerza ácida media de los sitios generados es similar.

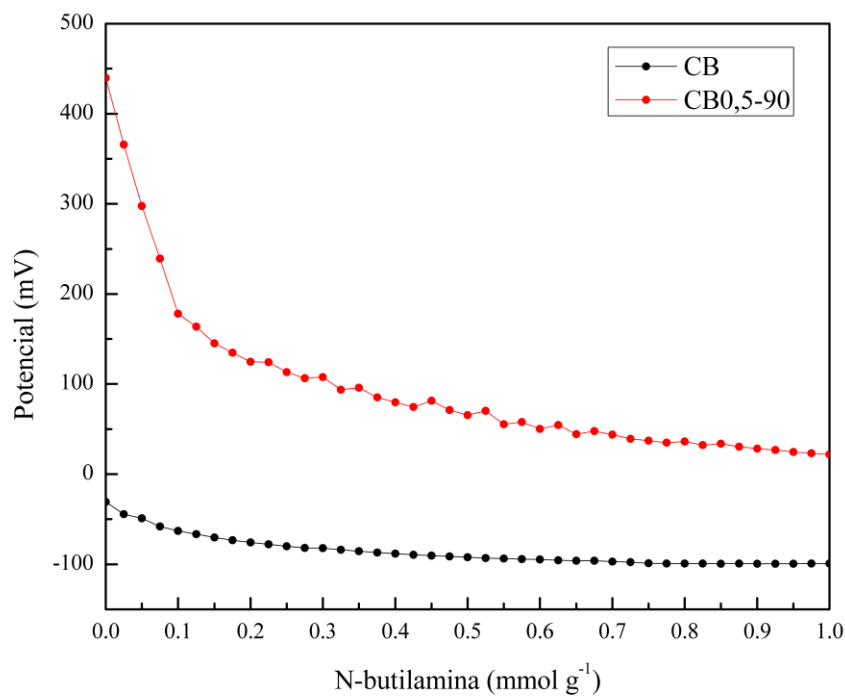


Figura 5-24. Titulación potenciométrica de los sólidos CB y CB0,5-90.

5.4.9 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD – NH₃)

El espectro de desorción de amoníaco a temperatura programada para el sólido CB0,5-90 (Figura 5-25) resulta similar al de la bentonita activada B0,5-90 (Figura 5-10), ya que conserva los picos de desorción, a excepción del pico a 600°C, atribuido a la desorción de NH₃ de los sitios constituidos por el Al de las láminas de la bentonita. Este resultado indica que la distribución de la fuerza de los sitios ácidos es similar en ambos sólidos, lo que concuerda con los resultados obtenidos por titulación potenciométrica.

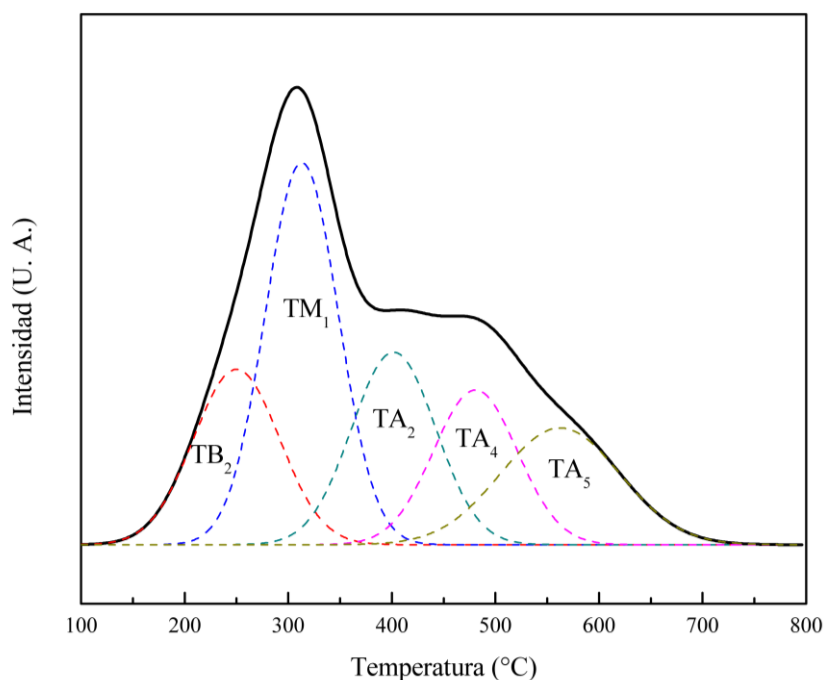


Figura 5-25. Desorción de amoníaco a temperatura programada para el sólido CB0,5-90.

5.5 Conclusiones parciales

En el presente capítulo se llevaron a cabo diversas técnicas de caracterización sobre las muestras de bentonita natural, bentonitas activadas y material compuesto de sílice-resina-bentonita, las cuales han permitido determinar las características morfológicas, estructurales y ácidas que éstos sólidos poseen. Estas propiedades son necesarias para poder correlacionarlas y explicar la actividad de los sólidos en las reacciones estudiadas en la presente tesis. De esta manera, se puede concluir que:

- La bentonita natural B, que proviene de la provincia de Río Negro, presenta una superficie específica externa de $\sim 40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con una alta contribución de mesoporos, que proviene del desorden turbostrático de las láminas que la componen. Su superficie total (interna y externa) es de $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este sólido presenta sitios ácidos débiles provenientes, por un lado, de la polarización de moléculas de agua presentes en el espacio interlaminar y, por otro lado, de grupos superficiales tipo Si-OH.
- Cuando la bentonita natural es activada mediante tratamiento con HNO_3 , el espacio interlaminar disminuye debido a la sustitución parcial de iones Na^+ por H^+ provenientes del ácido en solución, pero no genera modificaciones en la estructura de las láminas de la bentonita. El tratamiento ácido no modifica sustancialmente la superficie específica, aunque se observa un leve aumento de la microporosidad, lo que puede deberse a la eliminación de impurezas solubles.

- Mediante el proceso de activación se logra generar una mayor cantidad de sitios ácidos y de mayor fuerza media conforme aumenta la concentración de HNO_3 y la temperatura empleada en el proceso de activación. En las condiciones más severas (90°C y HNO_3 0,5M), el sólido B0,5-90 alcanza una superficie específica de $1058 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, provista principalmente de mesoporos, con una densidad de sitios ácidos de $4,1 \text{ mmol g}^{-1}$ y un potencial inicial por titulación potenciométrica de $496,3 \text{ mV}$, lo que corresponde a sitios ácidos muy fuertes tipo Brønsted, debido a la generación de protones en el espacio interlamilar y a la protonación de los grupos superficiales generados durante el tratamiento ácido.
- Para evitar la formación de suspensiones coloidales, se ha logrado sintetizar un material compuesto de sílice-resina-bentonita, que contiene el 47% de bentonita. La incorporación de la matriz de sílice-resina a la bentonita, debido a las múltiples reacciones de condensación producidas durante la síntesis, modifica la estructura laminar, evitando la formación de suspensiones coloidales y, debido a esto, simplificando las etapas de lavado y separación del medio de reacción. El sólido activado CB0,5-90 posee una superficie de $471 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, manteniendo las características de mesoporosidad, y presenta una densidad de sitios ácidos muy fuertes similar a la de la bentonita activada B0,5-90.

5.6 Referencias

- [1] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Handbook of Clay Science, Elsevier, 2006.
- [2] F.G. Alabarse, R.V. Conceição, N.M. Balzaretto, F. Schenato, A.M. Xavier, In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure, Appl. Clay Sci. 51 (2011) 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.017>.
- [3] M.C. Legarto, D. Benito, A. Scian, M.B. Lombardi, Obtention and characterization of a hybrid nanocomposite monolith by sol–gel process, Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr. (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.10.001>.
- [4] H. Zaitan, D. Bianchi, O. Achak, T. Chafik, A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 852–859. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.070>.
- [5] C. Bertagnolli, S.J. Kleinübing, M.G.C. da Silva, Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds, Appl. Clay Sci. 53 (2011) 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.002>.
- [6] M. Fernández, M.D. Alba, R.M. Torres Sánchez, Effects of thermal and mechanical treatments on montmorillonite homoionized with mono- and polyvalent cations: Insight into the surface and structural changes, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 423 (2013) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.040>.
- [7] D.W. Rutherford, C.T. Chiou, D.D. Eberl, Effects of exchanged cation on the microporosity of

- montmorillonite, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 534–543. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450405>.
- [8] D. Torres, J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, A. Gutarra, K. Sapag, C. citar, Effects of the calcination temperature and the load of sodium carboxymethyl cellulose in the synthesis of novel bentonite ceramic foams, *Av. Investig. En Ing.* • 14 (2017). <http://doi.org/....>
- [9] 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>.
- [10] M. Hayati-Ashtiani, Characterization of nano-porous bentonite (Montmorillonite) particles using FTIR and BET-BJH analyses, *Part. Part. Syst. Charact.* 28 (2011) 71–76. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201100030>.
- [11] S. Kaufhold, R. Dohrmann, M. Klinkenberg, S. Siegesmund, K. Ufer, N₂-BET specific surface area of bentonites, *J. Colloid Interface Sci.* 349 (2010) 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.018>.
- [12] A.C.D. NEWMAN, The specific surface of soils determined by water sorption, *J. Soil Sci.* 34 (1983) 23–32. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1983.tb00809.x>.
- [13] R.P. Balwant, K. Murari, Studies in surface area measurements of solids: 2. Surface area from a single point on the water isotherm, (1963).
- [14] R.M. Torres Sánchez, M.J. Genet, E.M. Gaigneaux, M. dos Santos Afonso, S. Yunes, Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.026>.
- [15] G. Kahr, F.T. Madsen, Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption, *Appl. Clay Sci.* 9 (1995) 327–336. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(94\)00028-O](https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)00028-O).
- [16] S. Bandipally, C. Cherian, D.N. Arnepalli, Characterization of Lime-Treated Bentonite Using Thermogravimetric Analysis for Assessing its Short-Term Strength Behaviour, *Indian Geotech. J.* 48 (2018) 393–404. <https://doi.org/10.1007/s40098-018-0305-7>.
- [17] S. Bendou, M. Amrani, Effect of Hydrochloric Acid on the Structural of Sodic-Bentonite Clay, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 02 (2014) 404–413. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2014.25045>.
- [18] J.F. Lambert, G. Poncelet, Acidity in pillared clays: Origin and catalytic manifestations, *Top. Catal.* 4 (1997) 43–56. <https://doi.org/10.1023/a:1019175803068>.
- [19] M. Tangestanifard, H.S. Ghaziaskar, Arenesulfonic acid-functionalized bentonite as catalyst in glycerol esterification with acetic acid, *Catalysts.* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/catal7070211>.
- [20] A. de N. de Oliveira, M.A.B. de Lima, L.H. de O. Pires, M.R. da Silva, P.T.S. da Luz, R.S. Angélica, G.N. d. R. Filho, C.E.F. da Costa, R. Luque, L.A.S. do Nascimento, Bentonites modified with phosphomolybdic heteropolyacid (HPMo) for biowaste to biofuel production, *Materials (Basel).* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12091431>.
- [21] D.S. Tong, Y.M. Zheng, W.H. Yu, L.M. Wu, C.H. Zhou, Catalytic cracking of rosin over acid-activated

- montmorillonite catalysts, *Appl. Clay Sci.* 100 (2014) 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.018>.
- [22] R.M. Shamsuddin, C.J.R. Verbeek, M.C. Lay, Settling of Bentonite Particles in Gelatin Solutions for Stickwater Treatment, *Procedia Eng.* 148 (2016) 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.570>.
- [23] H. Seher, H. Geckeis, T. Fanghänel, T. Schäfer, Bentonite nanoparticle stability and the effect of fulvic acids: Experiments and modelling, *Colloids and Interfaces.* 4 (2020). <https://doi.org/10.3390/colloids4020016>.
- [24] 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/10.1016/j.catcom.2016.11.020>.
- [25] H. Babaki, A. Salem, A. Jafarizad, Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid, *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 263–268. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.034>.

Capítulo 6

**Evaluación de catalizadores en la
reacción de cetalización de
glicerol con acetona**

6.1 Introducción

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los materiales sintetizados en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. En primer lugar, se presentan los resultados de actividad catalítica de materiales que fueron activados en diferentes condiciones de acidificación, temperatura y concentración de HNO_3 . Además, se presentan los resultados del estudio de diferentes variables de reacción sobre la conversión de glicerol, como la temperatura, el tiempo, la masa de catalizador y la relación molar de reactivos empleada.

Posteriormente, se discuten los resultados de la evaluación catalítica del material compuesto de sílice-resina-bentonita activado con HNO_3 0,5M a 90°C (sólido CB0,5-90), dado que en el Capítulo 5 se ha demostrado que en estas condiciones se genera una mayor cantidad de sitios ácidos de mayor fuerza.

Finalmente, debido a la mayor facilidad con que el sólido CB0,5-90 es recuperado del medio de reacción, se ha estudiado el reúso de este catalizador y se concluye con la presentación de una expresión cinética empleando un modelo del tipo Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW). En este sentido, se presentan los valores de energía de activación de la reacción y los parámetros cinéticos asociados al modelo que, en una etapa posterior de desarrollo tecnológico, serían necesarios para el diseño del reactor.

6.2 Evaluación de las bentonitas acidificadas

6.2.1 Efecto de las condiciones de acidificación sobre la actividad

Como se explicó en la Sección 5.3, el tratamiento de la bentonita natural con ácido nítrico genera sitios ácidos producto de la protonación de los sitios superficiales y el intercambio catiónico que tiene lugar en el espacio interlaminar. De esta manera, se proporcionan los sitios ácidos necesarios para catalizar la reacción de síntesis de solketal a partir de glicerol y acetona. No obstante, la cantidad y la fuerza de los sitios generados depende de las condiciones de acidificación.

Los resultados presentados en el estudio termodinámico de la reacción (Capítulo 4) dejan en evidencia que, debido a su carácter exotérmico, bajas temperaturas de reacción conducen a mayores conversiones en el equilibrio. En base a estos resultados, en conjunto con la revisión de los estudios publicados sobre esta reacción (Capítulo 2), para evaluar el efecto de las condiciones de activación sobre la actividad de las bentonitas se seleccionó una temperatura de reacción de 40°C , con un tiempo de reacción 30 minutos y una masa de catalizador de 50 mg.

Además, como se ha reportado previamente en bibliografía, la miscibilidad parcial de los reactivos hace que se deba llevar a cabo la reacción en presencia de exceso de acetona. J. Esteban y col. [1] estudiaron el equilibrio líquido-líquido del sistema ternario glicerol-acetona-solketal a presión atmosférica y variando la temperatura (30 - 50°C), cuyo diagrama se muestra en la Figura 6-1. Como puede observarse, para que la mezcla inicial glicerol-acetona sea totalmente soluble, la fracción molar de acetona debería ser de, aproximadamente, 0,9375, lo que equivale a una relación molar de acetona/glicerol (A/G) de 15. Los autores demostraron además

que la solubilidad no se ve afectada significativamente por la temperatura en el rango de 30-50°C estudiado, por lo que sólo se presenta el diagrama de equilibrio obtenido a 40°C.

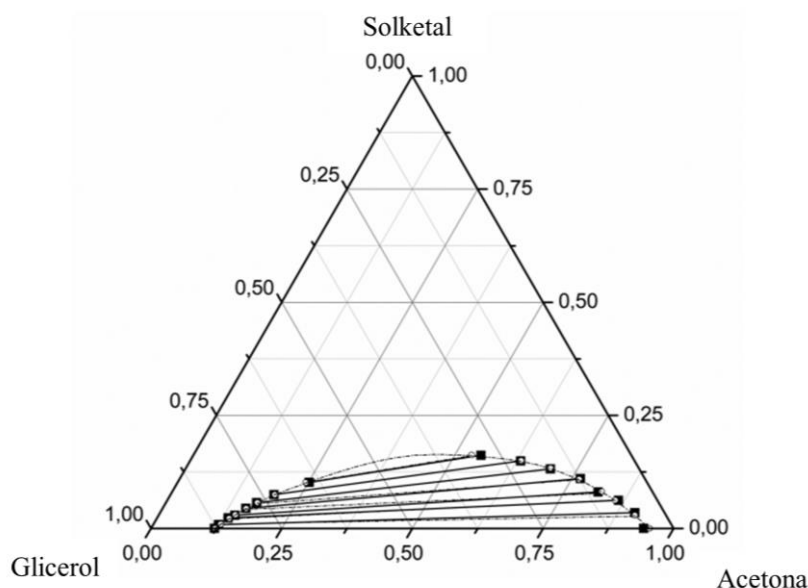


Figura 6-1. Solubilidad del sistema glicerol-acetona-solketal a 40°C, en fracciones molares, reportado por J. Esteban y col. [1].

En base a estos resultados, se seleccionó una relación molar de acetona/glicerol (A/G) igual a 6 para llevar a la evaluación de las condiciones de activación sobre la actividad de los catalizadores, introduciendo 2 g de glicerol (0,022 moles) y 7,7 g de acetona (0,138 moles) en el reactor, lo que equivale a una relación masa de catalizador a masa de glicerol (m_{cat}/m_{glic}) del 2,5 %. Los resultados se muestran en la Figura 6-2, donde se muestra la conversión de glicerol para las diferentes muestras de bentonitas activadas.

En primer lugar, se comprobó que la bentonita natural (B), sin ningún tipo de tratamiento, no logra catalizar la reacción, aun aumentando la masa de sólido y el tiempo de reacción. Dado que este sólido B presenta una densidad de sitios de 1,4 mmol g⁻¹ con un potencial inicial de -62,7 mV medido por titulación potenciométrica, se puede inferir que la ausencia de actividad se debe a que estos sitios carecen de la fuerza necesaria para activar el grupo carbonilo de la acetona e iniciar la reacción. No obstante, como puede observarse en la figura 6-2, cuando la bentonita se activa con HNO₃ 0,01 M a 30°C se obtiene el catalizador B0,01-30, que alcanza el 5% de conversión de glicerol, lo que se atribuye al aumento de la fuerza de los sitios presentes en el catalizador, evidenciado por el mayor potencial inicial que éste presenta (150 mV). Además, si se aumenta la concentración de HNO₃ manteniendo la temperatura de acidificación en 30°C, la conversión de glicerol aumenta hasta niveles de alrededor del 55% para el catalizador B0,5-30, debido a la generación de una mayor cantidad de sitios ácidos (2,93 mmol g⁻¹) de mayor fuerza ácida (374,1 mV de potencial inicial).

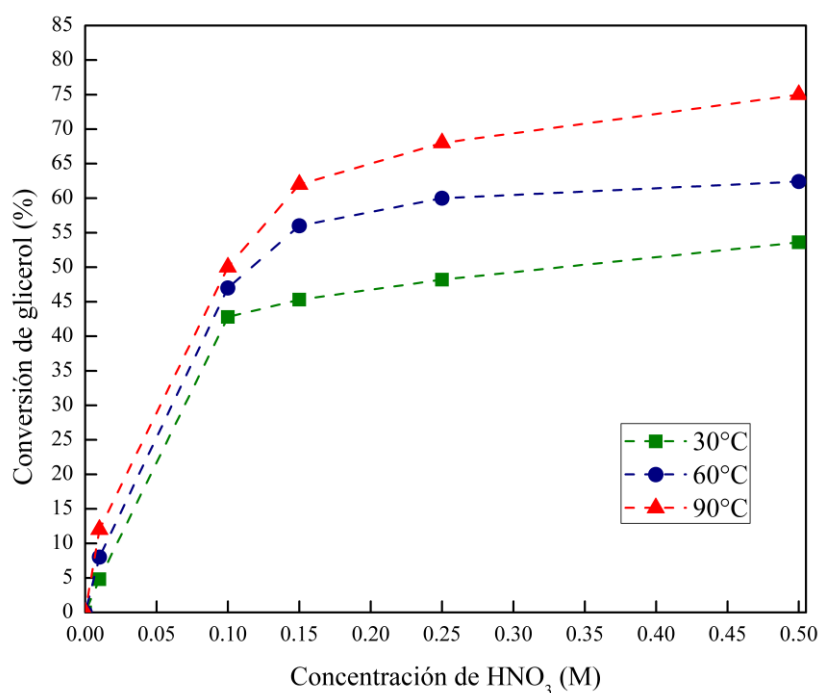


Figura 6-2. Actividad de las bentonitas naturales en función de las condiciones de acidificación. Condiciones de reacción: $T=40^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{min}$, $A/G=6$, $m_{\text{cat}}/m_{\text{glic}}=2,5\%$.

No obstante, el cambio más significativo se observa con el aumento de la temperatura de acidificación de 30 a 90°C : para una concentración de HNO_3 de 0,5 M la conversión de glicerol aumenta desde un 50% (catalizador B0,5-30) hasta un 75% (catalizador B0,5-90), valor cercano al equilibrio termodinámico para estas condiciones (ver Capítulo 4), que se alcanzan en 30 minutos de reacción. Este comportamiento se debe al aumento significativo de la cantidad de sitios generados: este aumento de temperatura logra generar un 40% más de sitios ácidos, alcanzando una densidad de $4,1\text{ mmol g}^{-1}$, con una fuerza ácida muy fuerte, determinada mediante un potencial inicial de 496,3 mV.

Con respecto a la selectividad a solketal observada, en todos los casos se obtuvo una selectividad superior al 80%, resultados que concuerdan con lo reportado en la bibliografía.

Estos resultados demuestran que el aumento de la concentración de HNO_3 y de la temperatura empleada en la acidificación conducen a una mayor generación de sitios ácidos de mayor fuerza, lo que conlleva a una mayor actividad del catalizador en la reacción de síntesis de solketal.

Con el objetivo de evaluar si el aumento de la masa de catalizador conlleva a una modificación de la selectividad hacia el solketal, se realizaron experiencias incrementando la masa de sólido y empleando dos catalizadores con diferente concentración de sitios ácidos (B0,15-30 y B0,5-90). Las condiciones de reacción se mantuvieron iguales a las anteriores. Como se observa en la Figura 6-3, al aumentar la masa de catalizador aumenta la conversión para ambos catalizadores. Sin embargo, no se observan cambios en la selectividad a solketal, la cual es siempre superior al 80%. No se detectó ningún producto de reacción diferente al solketal y

su isómero, por lo que el aumento de sitios activos no produce cambios en la selectividad a solketal ni la aparición de reacciones laterales.

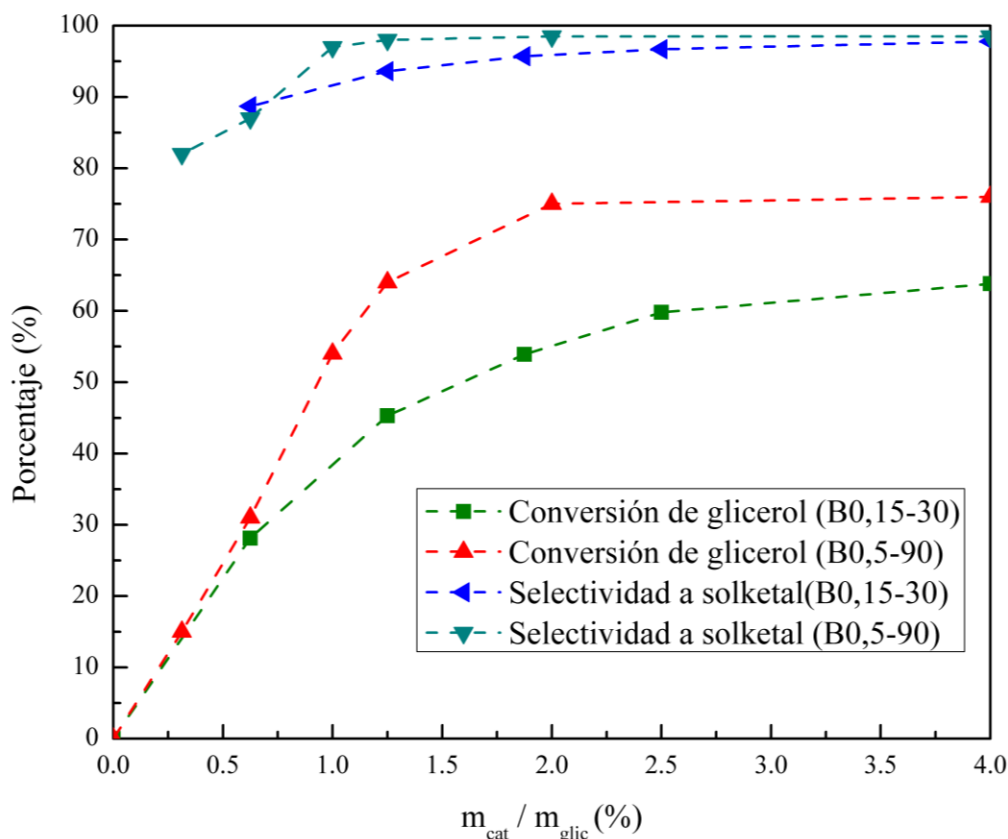


Figura 6-3. Actividad de las bentonitas activadas en función de la relación m_{cat}/m_{glic} para los sólidos B0,15-30 y B0,5-90. Condiciones de reacción: $T=40^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{min}$, $A/G=6$.

Por otra parte, para estudiar el efecto de la temperatura sobre la conversión de glicerol, se llevaron a cabo reacciones a 40, 60, 80 y 100 °C, y una relación molar A/G de 6, para lo cual se realizaron experiencias a dos tiempos de reacción (15 y 240 min). Para llevar a cabo el estudio, se mantuvo una cantidad de catalizador equivalente al 0,25% en masa respecto al glicerol (5 mg de catalizador en 2 g de glicerol) y se seleccionó el sólido B0,5-90, dado que demostró tener mayor actividad que el resto de los sólidos activados. Los resultados se presentan en la Figura 6-4.

Cuando se emplean temperaturas de reacción de 60, 80 o 100°C, al aumentar el tiempo de reacción se alcanzan los valores de equilibrio (conversiones de glicerol de 80, 75 y 65%, respectivamente), que concuerdan con los resultados obtenidos en la predicción termodinámica presentada en el Capítulo 4. No obstante, a 40°C se obtienen conversiones de glicerol más bajas al equilibrio, aún con altos tiempos de reacción. Esto podría deberse a que a 40°C se favorece la fuerte adsorción física de los reactivos/productos de reacción, que podrían evitar el avance de la reacción.

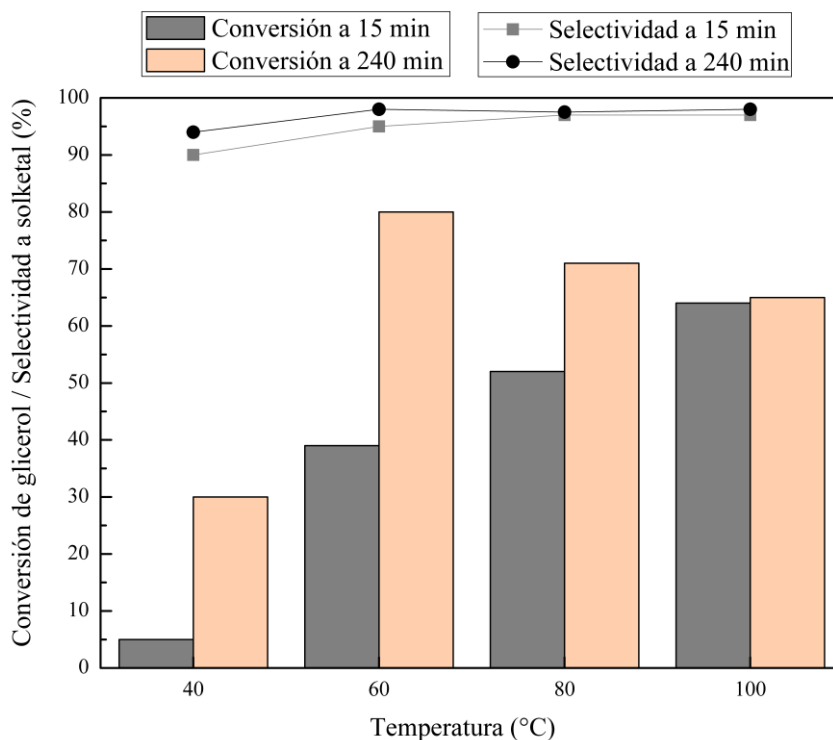


Figura 6-4. Efecto de la temperatura sobre la actividad del sólido B0,5-90. Condiciones de reacción: $m_{cat}/m_{glic}=0,25\%$, $A/G=6$.

6.3 Material compuesto sílice-resina-bentonita activada

6.3.1 Actividad del material compuesto en comparación con las bentonitas activadas

En primer lugar, se comparó la actividad del material compuesto de sílice-resina-bentonita activado (CB0,5-90) con la actividad de la bentonita activada B0,5-90, para establecer si la matriz de sílice-resina aporta sitios activos al catalizador sintetizado. Para ello, se llevaron a cabo varias reacciones a 60°C, 30 minutos de reacción, 20 bar de presión y una masa de sólido variable, que se indican en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1. Evaluación de la contribución de la matriz sílice-resina a la actividad del catalizador

Sólido	Masa (mg)	Moles de glicerol convertidos g de bentonita activada	Selectividad a solketal (%)
B	50	0	0
CB	100	0	0
C0,5-90	50	0	0
B0,5-90	10	1,304	96
CB0,5-90	20	1,348	97

Como puede observarse, tanto la bentonita natural como el material compuesto sin activar no presentan actividad, lo cual indica que ambos sólidos no poseen sitios con fuerza suficiente como para ser activos en la

reacción de acetalización de glicerol con acetona, resultados que concuerda con el bajo potencial inicial que presentan ambos sólidos por titulación potenciométrica (ver Capítulo 5). Por su parte, la matriz sílice-resina acidificada con HNO_3 0,5 M a 90°C (C0,5-90) tampoco presenta actividad, lo que indicaría que el tratamiento ácido en estas condiciones no genera sitios en la matriz. Esto puede comprobarse si se analizan los datos obtenidos con los sólidos B0,5-90 y CB0,5-90, ya que estos logran convertir aproximadamente la misma cantidad de moles de glicerol por gramo de bentonita activada. Además, para lograr la misma conversión se requiere el doble de masa del sólido CB0,5-90 que de B0,5-90, lo que concuerda con el 47% en peso de bentonita que presenta el material compuesto.

Estos resultados permiten concluir que la actividad del material compuesto proviene de la bentonita que contiene, mientras que la matriz sílice-resina no aporta sitios activos para esta reacción. Además, la actividad de la bentonita no se ve modificada al estar incorporada al material. En la Tabla 6-2 se comparan los resultados catalíticos del sólido CB-05-90 con otras bentonitas reportadas en la bibliografía. Como puede observarse, la actividad del material compuesto resulta comparable con los resultados reportados por otros autores. De hecho, su actividad resulta destacable, dado que se requiere una baja cantidad de sólido para alcanzar conversiones comparables con las reportadas.

Tabla 6-2. Comparación de la actividad de diferentes bentonitas reportadas por otros autores con el material compuesto presentado en la tesis. N. R.: No Reportado

Catalizador	Tiempo (min)	Moles iniciales de glicerol	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	A/G	Cantidad de catalizador (%)	Conversión de glicerol	Referencia
K-10	30	0,0543	70	1,2	60	85	[2]
K-10	30	0,0270	Ambiente	2	5	25	[3]
K-10	30	N. R.	30	6	3	75	[4]
B0.5	30	0,0115	50	2,5	3	54	[5]
CBA	30	0,0217	60	6	0,25	21	Esta tesis
CBA	160	0,0217	60	6	0,25	74	Esta tesis

6.3.2 Estabilidad del material compuesto

Como se desarrolló en la Sección 5.4.1, la estructura del material compuesto evita la formación de las suspensiones coloidales generadas por las bentonitas. Gracias a este comportamiento se pudo llevar a cabo el estudio del reúso del sólido, empleando una baja masa de catalizador respecto al glicerol, de forma tal de evitar el sobredimensionamiento del sistema.

El estudio del reúso del catalizador CB0,5-90 se llevó a cabo a 60, 100 y 120°C , empleado una relación $m_{\text{cat}}/m_{\text{glic}}=0,25$, $A/G=6$ y un tiempo de reacción de 240 minutos. Luego de cada reacción, el sólido fue separado del medio y se agregaron reactivos frescos, sin hacer ningún tratamiento sobre el sólido.

La Figura 6-5 muestra los resultados obtenidos. Como puede observarse, el sólido resulta ser estable luego de tres usos, dado que presenta una actividad similar en cada uno de ellos. Este resultado concuerda con lo reportado por M. N. Timofeeva y col., quienes también estudiaron la activación ácida de bentonitas naturales, resultando éstas estables luego de 3 usos consecutivos [5].

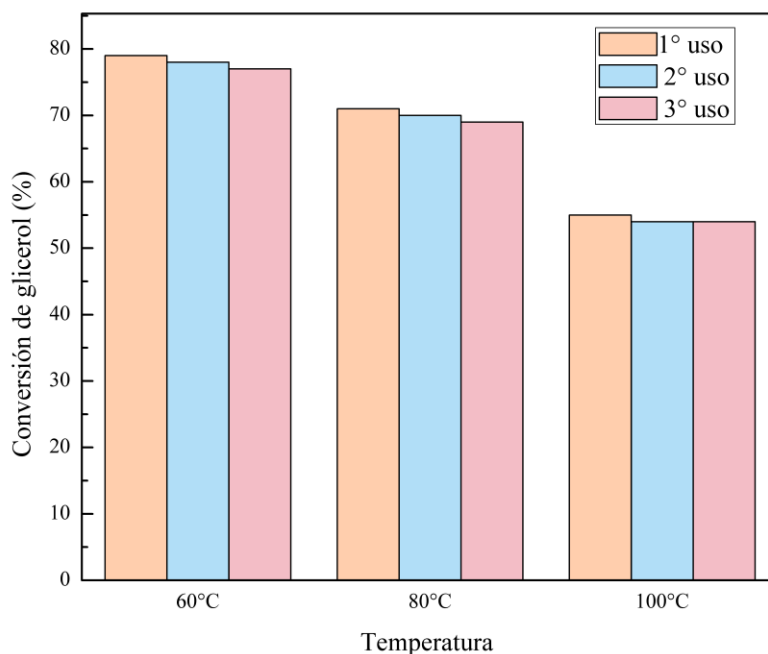


Figura 6-5. Estudio del reúso del sólido CB0,5-90. $m_{cat}/m_{glic}=0,25$, $AG=6$, $t=240$ min.

6.4 Modelo cinético

El desarrollo de modelos cinéticos que predicen la velocidad de reacción en función de ciertas variables, como la concentración de especies y la temperatura, es de crucial importancia para el diseño de reactores. Por este motivo, en la presente tesis se desarrolló un modelo cinético para el sólido CB0,5-90, dado que se ha demostrado su estabilidad en el medio de reacción.

Diversos modelos cinéticos han sido propuestos para la reacción de síntesis de solketal a partir de glicerol y acetona, entre los cuales pueden mencionarse el modelo pseudo-homogéneo (PH) [6], el modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) [7] y el modelo de Eley Rideal (ER) [8]. La principal diferencia entre todos ellos es la hipótesis de la adsorción de las especies reactivas sobre los sitios de los catalizadores, cuestión que ha sido discutida en el Capítulo 2. Muchos de ellos han reportado el mecanismo que se muestra en la Figura 6-6, el cual se inicia con la activación ácida del grupo carbonilo de la acetona, lo que conduce a la formación de un polo positivo en el carbono central de esta molécula [7]. Luego, la acetona es atacada por un oxhidrilo primario de la molécula de glicerol, conduciendo a la formación del hemiacetal [9]. Posteriormente, la remoción de una molécula de agua forma un carbocatión inestable, que se cierra para

formar un anillo de 5 o 6 miembros, dependiendo del oxhidrilo que ataca a la carga negativa de este intermediario. Como se ha discutido previamente (ver Capítulo 4), la formación del anillo de 5 miembros se encuentra favorecida respecto al de 6 miembros, lo cual ha sido comprobado experimentalmente a través de la alta selectividad obtenida hacia el primero.

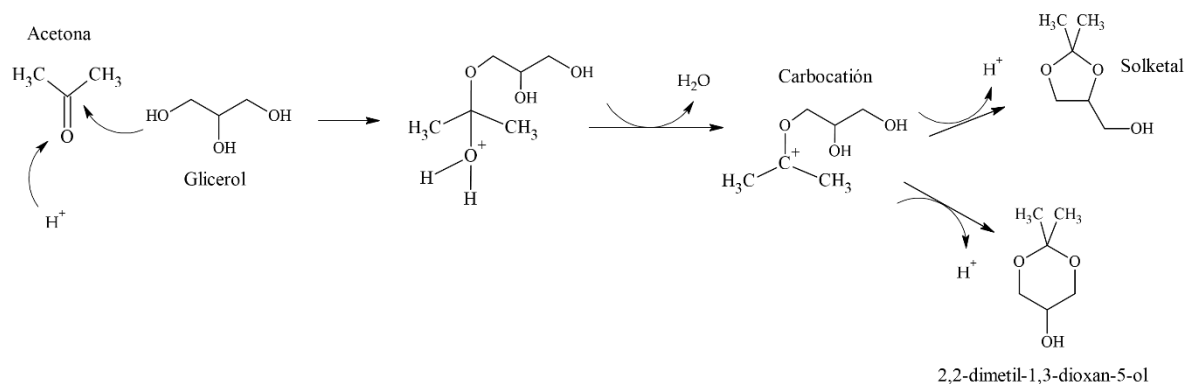


Figura 6-6. Mecanismo de reacción adaptado de [9].

En el presente estudio se consideró el modelo LHHW, que considera la adsorción de ambas moléculas de reactivos sobre los sitios activos del catalizador para poder reaccionar. Las etapas involucradas en el mecanismo propuesto se muestran en la Tabla 6-3, donde la primera y segunda etapa consisten en la adsorción de la acetona (Ac) y el glicerol (Gli) en los sitios activos, respectivamente, mientras que en la tercera etapa ocurre la reacción química entre ambos para formar el hemiacetal (HA). Luego, en la etapa 4 se forman el agua (A) y el carbocatión (C), mientras que en la etapa 5 este último forma solketal (Solk), que luego se desorbe del sitio activo, al igual que el agua formada (etapas 6 y 7, respectivamente). En la Tabla 6-3, el símbolo * representa un sitio activo, mientras que la especie química *P* adsorbida (*P*= Ac, Glic, HA, C, Solk o A) se representa como *P**.

Tabla 6-3. Etapas involucradas en la reacción de síntesis de solketal.

Etapas	Reacción
1	$Ac + * \rightleftharpoons Ac^*$
2	$Gli + * \rightleftharpoons Gli^*$
3	$Ac^* + Gli^* \rightleftharpoons HA^* + *$
4	$HA^* + * \rightleftharpoons C^* + A^*$
5	$C^* \rightleftharpoons Solk^*$
6	$Solk^* \rightleftharpoons Solk + *$
7	$A^* \rightleftharpoons A + *$

Tabla 6-4. Ecuaciones que representan cada etapa de la reacción.

Etapa	Ecuación de la velocidad de reacción
1	$r_1 = k_1^+ C_{AC} \theta_v - k_1^- \theta_{AC}$
2	$r_2 = k_2^+ C_{Gli} \theta_v - k_2^- \theta_{Gli}$
3	$r_3 = k_3^+ \theta_{Ac} \theta_{Gli} - k_3^- \theta_{HA} \theta_v$
4	$r_4 = k_4^+ \theta_{HA} \theta_v - k_4^- \theta_C \theta_A$
5	$r_5 = k_5^+ \theta_C - k_5^- \theta_{Sol} k$
6	$r_6 = k_6^+ \theta_{Sol} k - k_6^- C_{Sol} k \theta_v$
7	$r_7 = k_7^+ \theta_A - k_7^- C_A \theta_v$

En la Tabla 6-4, r_j representa la velocidad de reacción de la etapa j , k_j^+ representa la constante cinética de la reacción directa de la etapa j , mientras que k_j^- representa la constante cinética de la reacción reversa de la etapa j . Por su parte, θ_i representa la fracción de sitios activos ocupados por la especie i , mientras que θ_v representa la fracción de sitios activos libres. Finalmente, C_i representa la concentración molar de la especie i .

La resolución numérica del sistema hasta aquí planteado requiere de un gran esfuerzo de programación, que resulta necesario si se quisieran conocer los transientes de las concentraciones molares. Para facilitar la resolución del sistema, se consideró a la etapa 3 (formación del hemiacetal) como limitante, en función de lo reportado por otros autores [6,7,9]. Además, el resto de las etapas se consideran suficientemente rápidas como para ser consideradas en quasi-equilibrio. De esta manera, si se considera que cada etapa se encuentra en equilibrio, se tienen las ecuaciones que se listan en la Tabla 6-5, teniendo en cuenta que la etapa 3 representa la velocidad total de reacción r , dado que se considera como limitante.

Tabla 6-5. Consideraciones para cada etapa de reacción.

Etapa	Consideración
1	$r_1 = k_1^+ \left(C_{AC} \theta_v - \frac{k_1^-}{k_1^+} \theta_{AC} \right) \Rightarrow \frac{r_1}{k_1^+} \rightarrow 0 \Rightarrow C_{AC} \theta_v = \frac{k_1^-}{k_1^+} \theta_{AC}$
2	$r_2 = k_2^+ \left(C_{Gli} \theta_v - \frac{k_2^-}{k_2^+} \theta_{Gli} \right) \Rightarrow \frac{r_2}{k_2^+} \rightarrow 0 \Rightarrow C_{Gli} \theta_v = \frac{k_2^-}{k_2^+} \theta_{Gli}$
3	$r_3 = k_3^+ \left(\theta_{Ac} \theta_{Gli} - \frac{k_3^-}{k_3^+} \theta_{HA} \theta_v \right) = r$
4	$r_4 = k_4^+ \left(\theta_{HA} \theta_v - \frac{k_4^-}{k_4^+} \theta_C \theta_A \right) \Rightarrow \frac{r_4}{k_4^+} \rightarrow 0 \Rightarrow \theta_{HA} \theta_v = \frac{k_4^-}{k_4^+} \theta_C \theta_A$
5	$r_5 = k_5^+ \left(\theta_C - \frac{k_5^-}{k_5^+} \theta_{Sol} k \right) \Rightarrow \frac{r_5}{k_5^+} \rightarrow 0 \Rightarrow \theta_C = \frac{k_5^-}{k_5^+} \theta_{Sol} k$
6	$r_6 = k_6^+ \left(\theta_{Sol} k - \frac{k_6^-}{k_6^+} C_{Sol} k \theta_v \right) \Rightarrow \frac{r_6}{k_6^+} \rightarrow 0 \Rightarrow \theta_{Sol} k = \frac{k_6^-}{k_6^+} C_{Sol} k \theta_v$
7	$r_7 = k_7^+ \left(\theta_A - \frac{k_7^-}{k_7^+} C_A \theta_v \right) \Rightarrow \frac{r_7}{k_7^+} \rightarrow 0 \Rightarrow \theta_A = \frac{k_7^-}{k_7^+} C_A \theta_v$

De cada una de las ecuaciones que se listan en la Tabla 6-5, se pueden obtener las expresiones de θ_{HA} , θ_{AC} y θ_{Glic} , requeridas en la expresión general de r , las cuales se presentan en la Tabla 6-6. Además, se debe tener en cuenta que $\frac{k_j^-}{k_j^+} = K_j$, siendo K_j la constante de equilibrio de la etapa j , que será equivalente a la constante de adsorción para las etapas que representen este fenómeno. Para el caso del agua y del solketal, dado que las etapas 6 y 7 representan la desorción de estas especies, la constante de adsorción será igual a la inversa, es decir $\frac{k_j^+}{k_j^-}$.

Tabla 6-6. Consideraciones para cada etapa de reacción.

Etapa	Consideración
1	$\theta_{AC} = K_1 C_{AC} \theta_v$
2	$\theta_{Glic} = K_2 C_{Glic} \theta_v$
3	$r_3 = k_3^+ \theta_{AC} \theta_{Glic} - k_3^- \theta_{HA} \theta_v = r$
4	$\theta_{HA} = \frac{\theta_{Int} \theta_A}{\theta_v K_4}$
5	$\theta_C = \frac{\theta_{Solk}}{K_5}$
6	$\theta_{Solk} = \frac{C_{Solk} \theta_v}{K_6}$
7	$\theta_A = \frac{C_A \theta_v}{K_7}$

Combinando las ecuaciones de la etapa 4, 5, 6 y 7, para θ_{HA} , θ_C , θ_{Solk} y θ_A , respectivamente, se obtiene la siguiente ecuación para θ_{HA} (Ecuación 6-1).

$$\theta_{HA} = \frac{C_{Solk} C_A \theta_v}{K_4 K_5 K_6 K_7} \quad \text{Ecuación 6-1}$$

Introduciendo las expresiones de θ_{HA} , θ_{AC} y θ_{Glic} en la expresión general de r , se obtiene la Ecuación 6-2.

$$r = k_3^+ \left(K_1 K_2 C_{AC} C_{Glic} \theta_v^2 - \frac{C_{Solk} C_A \theta_v^2}{K_3 K_4 K_5 K_6 K_7} \right) \quad \text{Ecuación 6-2}$$

Tomando factor común $K_1 K_2 \theta_v^2$, se obtiene la expresión para r que se indica en la Ecuación 6-3.

$$r = k_3^+ K_1 K_2 \theta_v^2 \left(C_{AC} C_{Gli} - \frac{C_{Sol} C_A}{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7} \right) \quad \text{Ecuación 6-3}$$

Teniendo en cuenta que la productoria de las constantes de equilibrio de todas las etapas representa la constante de equilibrio total, y reemplazando $k_3^+ K_1 K_2$ por la constante cinética k^* , se obtiene la Ecuación 6-4 para r :

$$r = k^* \theta_v^2 \left(C_{AC} C_{Gli} - \frac{C_{Sol} C_A}{K_{eq}} \right) \quad \text{Ecuación 6-4}$$

Luego, para obtener la expresión de la fracción de sitios vacíos θ_v , se debe hacer un balance de sitios total, expresado en la Ecuación 6-5.

$$\theta_v + \theta_{AC} + \theta_{Gli} + \theta_{HA} + \theta_C + \theta_{Sol} + \theta_A = 1 \quad \text{Ecuación 6-5}$$

Aquí se consideró que la fracción de sitios ocupados por el hemiacetal HA y el intermediario C es casi nula, dado que su formación y desaparición de éstos es lo suficientemente rápida como para dejar esa fracción de sitios virtualmente vacía. De esta manera, la ecuación anterior queda expresada de acuerdo con la Ecuación 6-6.

$$\theta_v + \theta_{AC} + \theta_{Gli} + \theta_{Sol} + \theta_A = 1 \quad \text{Ecuación 6-6}$$

Reemplazando cada fracción de sitios de la especie i por su respectiva expresión y despejando θ_v , se obtiene la Ecuación 6-7.

$$\theta_v = \frac{1}{\left(K_1 C_{AC} + K_2 C_{Gli} + \frac{C_{Sol}}{K_6} + \frac{C_A}{K_7} \right)} \quad \text{Ecuación 6-7}$$

Como se dijo previamente, se debe tener en cuenta que las constantes K_6 y K_7 representan las constantes de desorción del solketal y el agua, respectivamente, por lo que su inversa representa la constante de adsorción de estas especies. Finalmente, introduciendo las constantes de adsorción K_i para cada especie i y reemplazando la expresión de θ_v en la ecuación general de r , se obtiene la Ecuación 6-8.

$$r = k^* \frac{\left(C_{AC} C_{Gli} - \frac{C_{Sol} C_A}{K_{eq}} \right)}{\left(K_{AC} C_{AC} + K_{Gli} C_{Gli} + K_{Sol} C_{Sol} + K_A C_A \right)^2} \quad \text{Ecuación 6-8}$$

Esta ecuación representa la velocidad de reacción en función de las concentraciones molares C_i de cada especie. Como parámetros, se tienen las constantes de adsorción K_i , como así también la constante cinética k^* . Para poder determinar estos parámetros, se determinó la velocidad de reacción puntual empleando un cociente incremental, como se expresa en la Ecuación 6-9, donde r_k es la velocidad de reacción para el tiempo t_k y concentración molar de glicerol C_k . Además, m_c es la masa de catalizador empleada, por lo que la velocidad de reacción r queda expresada en $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$.

$$r_k = \left[\frac{C_{k-1} - C_k}{(t_k - t_{k-1})} \right] \cdot \frac{1}{m_c} \quad \text{Ecuación 6-9}$$

Por lo tanto, para cada tiempo de reacción t_k se tiene una velocidad de reacción r_k , en función de las concentraciones molares C_i de cada especie. Las experiencias para obtener la concentración de los compuestos en función del tiempo se realizaron por triplicado, de forma tal de llevar a cabo un análisis estadístico del modelo. Además, dado que se estudiaron temperaturas relativamente elevadas para el estudio, se empleó una un porcentaje bajo de catalizador respecto al glicerol (0,25% en peso), de forma tal de poder llevar a cabo las experiencias variando el tiempo de reacción. La relación molar de reactivos A/G empleada fue de 6.

Una vez adquiridos los datos experimentales, el ajuste del modelo propuesto para determinar los parámetros fue llevado a cabo empleado el complemento Solver de Microsoft® Excel®, el cual emplea el método de Gradiente Reducido Generalizado (GRG por sus siglas en inglés) para obtener el valor de los parámetros del modelo que minimizan la función objetivo (FO), definida como la suma de los cuadrados de la diferencia entre el valor de la velocidad de reacción medida (r_{exp}) y la predicha por el modelo (r_{mod}), como se indica en la Ecuación 6-10. Además, para obtener la desviación estándar de los parámetros obtenidos y el coeficiente de correlación global R^2 , se empleó la macro “Solver Statistics” de Excel®.

$$FO = \sum (r_{exp} - r_{mod})^2 \quad \text{Ecuación 6-10}$$

Para simplificar el cálculo y lograr obtener parámetros confiables, se consideró la adsorción individual de cada especie en el denominador de la Ecuación 6-8, y se analizaron primeramente los resultados obtenidos para cada uno a 60°C, los cuales se muestran en la Tabla 6-7. Como puede observarse, los parámetros obtenidos si se consideran la acetona, el solketal y el agua individualmente conducen a resultados que presentan una alta desviación estándar, sumada un bajo coeficiente de correlación. No obstante, para el caso del glicerol, los parámetros obtenidos resultan ser aceptables con respecto a los valores de los parámetros, y el valor del coeficiente de correlación resulta ser mayor que para el resto de los compuestos, por lo que el modelo desarrollado en el presente estudio sólo considera al glicerol en el término de inhibición de la expresión cinética.

Tabla 6-7. Parámetros del modelo a 60°C considerando la adsorción individual de cada compuesto.

Parámetro	Glicerol	Acetona	Solketal/Agua
k [mol g ⁻¹ L ⁻¹ sec ⁻¹]	0,0905 ± 0,0538	21,159 ± 7363,533	0,01251 ± 0,00317
K_{eq}	0,626 ± 0,0889	1,680 ± 6,192	3,136 ± 15,759
K_i	1,271 ± 0,630	3,638 ± 648,805	0,00001 ± 0,288
R²	0,917	0,775	0,756

Una vez definida la expresión del término inhibitorio de la Ecuación 6-8, se procedió a determinar los valores de los parámetros a diferentes temperaturas, los cuales se presentan en la Tabla 6-8.

Tabla 6-8. Parámetros del modelo cinético en función de la temperatura.

Parámetro	60°C	80°C	100°C
k [mol g ⁻¹ L ⁻¹ sec ⁻¹]	0,0905 ± 0,0538	0,122 ± 0,0434	0,507 ± 0,161
K_{eq}	0,626 ± 0,0889	0,302 ± 0,0136	0,198 ± 0,00424
K_{Glic}	1,271 ± 0,630	1,157 ± 0,349	1,1 ± 0,3078
R²	0,917	0,988	0,992

En primer lugar, puede observarse que los valores de la desviación estándar de los parámetros obtenidos en todos los casos resultan aceptables, al igual que los valores de los coeficientes de correlación lineal. Con respecto al parámetro cinético, este aumenta su valor cuando se incrementa la temperatura, mientras que la constante de equilibrio disminuye. Este comportamiento resulta esperable, y concuerda con el carácter exotérmico de la reacción que se predijo en el Capítulo 4. Por otro lado, se observa que la constante de adsorción no varía fuertemente con la temperatura, lo que podría deberse a que el rango estudiado resulta pequeño. Este comportamiento ya ha sido reportado por otros autores [10].

En la Figura 6-7 se muestran los resultados experimentales y el modelo cinético ajustado para las tres temperaturas estudiadas. Además, las barras representan la desviación estándar de los parámetros respecto a la media de los valores obtenidos en todas las experiencias. Como puede observarse, el modelo planteado representa correctamente los datos experimentales, además de lograr representar el comportamiento de los parámetros cinéticos y termodinámicos.

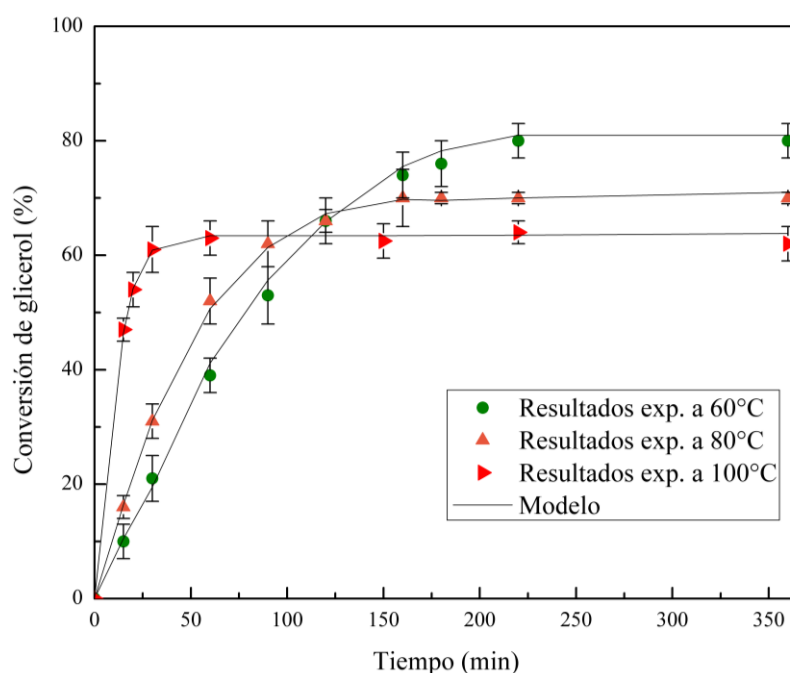


Figura 6-7. Conversión vs. tiempo para el sólido CB0,5-90 y modelo cinético. Condiciones de reacción: $A/G=6$, $m_{cat}=0,25$ % en peso respecto al glicerol.

Es importante tener en cuenta que, al emplear un porcentaje bajo de catalizador, la conservación de la actividad en el tiempo hasta alcanzar los niveles de conversión del equilibrio resulta destacable.

Una vez determinados los parámetros de la expresión cinética, se obtuvo la energía de activación a partir de la regresión lineal del logaritmo natural del parámetro cinético en función de la inversa de la temperatura. En la Tabla 6-9 se muestra el valor obtenido, junto con los valores reportados por otros autores. Como puede observarse, el valor obtenido en el presente estudio se encuentra dentro del rango reportado por otros autores. No obstante, como es sabido, el valor de la energía de activación depende del catalizador empleado.

Tabla 6-9. Energía de activación reportada por diferentes autores.

Energía de activación (kJ mol^{-1})	Modelo	Catalizador	Referencia
$50,3 \pm 3,6$	LHHW	CB0,5-90	Presente estudio
$124,0 \pm 12,9$	Eley-Rideal	Resina de intercambio	[8]
$55,6 \pm 3,1$	LHHW	Amberlyst-35	[9]
$69,0 \pm 6,6$	LHHW	Amberlyst-35	[7]
$44,8 \pm 1,2$	Pseudo-homogéneo	H-BEA	[11]
$88,1 \pm 8,9$	Pseudo-homogéneo	Zirconia sulfatada	[6]

6.5 Conclusiones parciales

En el presente capítulo se evaluó la actividad de las bentonitas activadas y del material compuesto de sílice-resina-bentonita en la reacción de acetalización de glicerol con acetona. Se estudió el reúso del sólido y, además, se desarrolló un modelo cinético para la reacción en cuestión. Los resultados obtenidos permitieron arribar a las siguientes conclusiones:

- La actividad del material compuesto de sílice-resina-bentonita CB0,5-90 resulta ser comparable con los reportados por otros autores para las bentonitas comerciales: con un bajo porcentaje de catalizador (0,25% en peso respecto al glicerol) se logran alcanzar conversiones cercanas al equilibrio químico (74%) luego de 160 minutos de reacción a 60°C, con una selectividad a solketal del 98%. Los ensayos de reúso del catalizador CB0,5-90, que fueron posibles gracias a la mejora en la separación del sólido del medio de reacción, indicaron que resultó estable durante tres ciclos de reacciones consecutivas cuando se emplean temperaturas de reacción en el rango de 60 a 100°C.
- Se ha logrado desarrollar un modelo cinético del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para el material compuesto CB0,5-90, obteniendo parámetros confiables para el modelo. La energía de activación obtenida fue de $50,3 \pm 3,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

6.6 Referencias

- [1] J. Esteban, A.J. Vorholt, A. Behr, M. Ladero, F. Garcia-ochoa, Liquid – Liquid Equilibria for the System Acetone + Solketal +, *J. Chem. Eng. Data.* 59 (2014) 2850–2855.
- [2] 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>.
- [3] 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/10.1016/j.molcata.2014.09.028>.
- [4] 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/10.1016/j.molcata.2015.02.015>.
- [5] 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/10.1016/j.catcom.2016.11.020>.
- [6] 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>.
- [7] 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>.

- [8] 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/10.1016/j.cej.2015.01.107>.
- [9] 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/10.1016/j.fuel.2013.09.066>.
- [10] R.P.V. Faria, C.S.M. Pereira, V.M.T.M. Silva, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, Glycerol valorisation as biofuels: Selection of a suitable solvent for an innovative process for the synthesis of GEA, *Chem. Eng. J.* 233 (2013) 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.035>.
- [11] V. Rossa, Y.S.P. Pessanha, G.C. Díaz, D.T. Câmara, S.B.C. Pergher, D.A.G. Aranda, Reaction Kinetic Study of Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone, (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03581>.

Capítulo 7

**Estudio termodinámico de la
reacción de esterificación de
glicerol con ácido acético**

7.1 Introducción

En el presente capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos del estudio del equilibrio químico de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. Como es sabido, el conocimiento de las composiciones en el equilibrio de los compuestos involucrados en una reacción establece un límite máximo alcanzable en la práctica, y por este motivo resulta esencial su estudio. En particular, no se han reportado trabajos que lo hayan realizado, por lo que el presente capítulo constituye un aporte novedoso a la temática.

En primer lugar, se presenta el método de cálculo empleado para determinar las composiciones en el equilibrio y las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos involucrados, dado que algunas de ellas no se encuentran disponibles en las bases de datos conocidas. Las expresiones de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas fueron obtenidas como función de la temperatura, y los resultados obtenidos fueron comparados con los datos disponibles en la bibliografía.

Posteriormente, se determinaron las composiciones en el equilibrio mediante el método de minimización de energía libre de Gibbs, modificando la temperatura de reacción y la relación inicial de reactivos. Finalmente, los resultados obtenidos fueron comparados con algunos resultados reportados por diferentes autores.

Finalmente, se presentan los resultados preliminares de la evaluación del material compuesto de sílice-resina-bentonita en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

7.2 Método de cálculo

7.2.1 Cálculo de las composiciones en el equilibrio

La reacción de esterificación del glicerol con ácido acético conduce a una mayor cantidad de productos que la acetalización del glicerol con acetona, como puede observarse en la Figura 7-1. De esta manera, se pueden formar diferentes productos mono-sustituídos (1-monoacetato de glicerina o 1-MAG y 2-monoacetato de glicerina o 2-MAG), di-sustituídos (1,2-diacetato de glicerina o 1,2-DAG y 1,3-diacetato de glicerina o 1,3-DAG) y tri-sustituídos (triacetato de glicerina, o TAG).

El cálculo a través de las constantes de equilibrio (método estequiométrico) se recomienda cuando en un sistema no ocurren más de dos o tres reacciones, dado que para un mayor número de reacciones el sistema de ecuaciones no lineales resulta complicado de resolver. Por este motivo, la práctica usual es el planteo del método no estequiométrico [1]. En este sentido, en la presente tesis se empleó el método de minimización de energía libre de Gibbs para determinar la composición en el equilibrio de este sistema, cuyo planteo fue extraído del libro de J. M. Smith y col. [2].

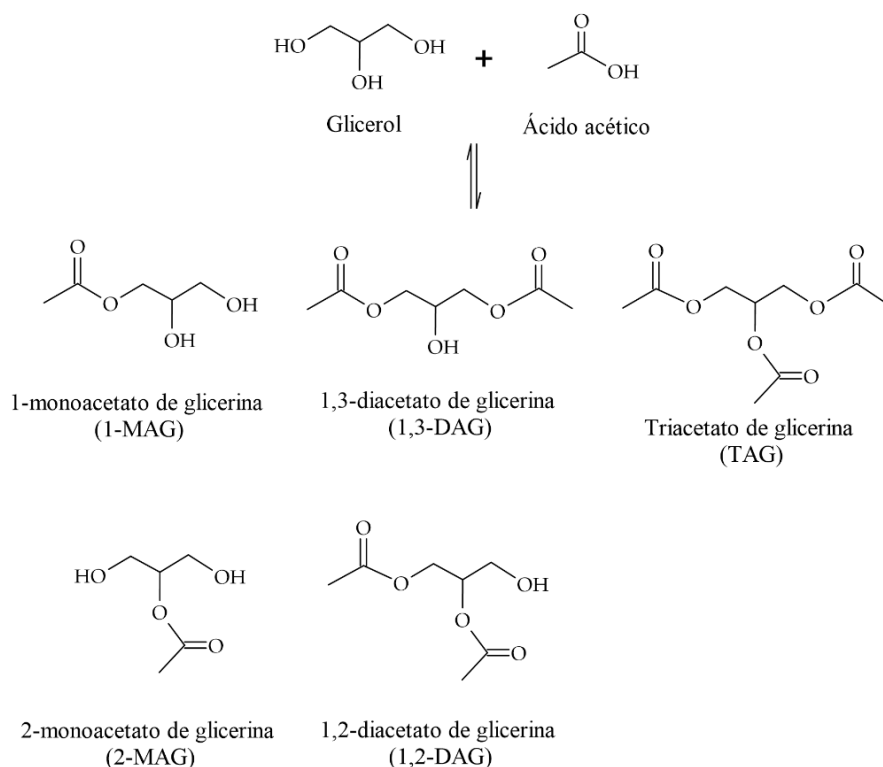


Figura 7-1. Reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

La primera etapa del cálculo consiste en formular las ecuaciones de restricción, es decir, los balances de materia. Aunque las especies moleculares que reaccionan no se conservan, el número total de átomos de cada elemento es constante. Si se define A_k como el número total de moles de átomos de la especie k en el sistema (definido por los moles iniciales de los compuestos) y n_i como los moles totales del compuesto i en el equilibrio químico, el balance de materia queda definido como se indica en la Ecuación 7-1, donde a_{ik} representa el número de átomos del elemento k presentes en el compuesto i .

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad \text{Ecuación 7-1}$$

En segundo lugar, con el objetivo de plantear el problema de optimización, se introducen los multiplicadores de Lagrange, uno para cada elemento k (Ecuación 7-2), y luego se suman las ecuaciones para todos los elementos (Ecuación 7-3). Esta última ecuación representa las restricciones del problema de optimización.

$$\lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad \text{Ecuación 7-2}$$

$$\sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad \text{Ecuación 7-3}$$

Posteriormente, sumando la Ecuación 7-3 a la energía libre de Gibbs total del sistema, denominada G^t , se obtiene la función F a minimizar, la cual es igual a G^t , dado que el segundo término es nulo. No obstante, sus derivadas con respecto a n_i son diferentes, porque la función F incorpora las restricciones planteadas en la Ecuación 7-3.

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) \quad \text{Ecuación 7-4}$$

Los valores de los moles de cada compuesto i que minimizan la función F se obtienen a partir de las derivadas parciales de F con respecto a n_i igualadas a 0, como se indica en la Ecuación 7-5.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad \text{Ecuación 7-5}$$

El primer término del segundo miembro de la Ecuación 7-5 representa el potencial químico del compuesto i , que es igual a la energía libre parcial de este compuesto (Ecuación 7-6), el cual se define de acuerdo con la Ecuación 7-7.

$$\left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \mu_i = \tilde{g}_i \quad \text{Ecuación 7-6}$$

$$\tilde{g}_i = g_i^0 + R T \ln(a_i) = g_i^0 + R T \ln \left(\frac{\tilde{f}_i}{f_i^0} \right) \quad \text{Ecuación 7-7}$$

Si g_i^0 se ajusta arbitrariamente en cero para los elementos, entonces para los compuestos $g_i^0 = \Delta g_{f,i}^0$. De esta manera, la función a objetivo F queda definida de acuerdo con la Ecuación 7-8.

$$\Delta g_{f,i}^0 + R T \ln \left(\frac{\tilde{f}_i}{f_i^0} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad \text{Ecuación 7-8}$$

Definiendo el estado normal de los compuestos en estado líquido puro a la temperatura del sistema y a la presión 1 atm, y expresando la fugacidad parcial del compuesto i en función del coeficiente de actividad, se obtiene la Ecuación 7-9.

$$\Delta g_{f,i}^0 + R T \ln \left(\frac{\gamma_i(\underline{x}, T) x_i f_i^L(P, T)}{f_i^L(P^0, T)} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad \text{Ecuación 7-9}$$

La Ecuación 7-9 representa N ecuaciones de equilibrio (una para cada compuesto). Además, las ecuaciones de las restricciones representan M ecuaciones más (una por cada elemento k). Éstas, sumadas a la ecuación de la suma de los moles de todos los compuestos, constituyen un sistema con $N+M+1$ ecuaciones. Por otro lado, se tiene N incógnitas que representan los moles de cada compuesto i (n_i), M valores de multiplicadores de Lagrange (uno para cada elemento k) y el número total de moles de los compuestos n_T . Por lo tanto, se tiene un sistema con $M+N+1$ ecuaciones y $M+N+1$ incógnitas, las cuales se resumen en la Tabla 7-1. Cabe destacar que como restricción adicional se tiene que el número de moles finales debe ser mayor o igual a cero.

Tabla 7-1. Planteo del sistema de ecuaciones para determinar el equilibrio químico de la esterificación de glicerol con ácido acético.

Ecuación	Cantidad	Incógnitas	Cantidad
$\Delta g_{f,i}^0 + R T \ln \left(\frac{\gamma_i(\underline{x}, T) x_i f_i^L(P, T)}{f_i^L(P^0, T)} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0$	N	n_i	N
$\sum_i n_i a_{ik} = A_k$	M	λ_k	M
$\sum_i n_i = n_T$	1	n_T	1
Total	$N+M+1$	Total	$N+M+1$

La resolución del sistema de ecuaciones se llevó a cabo empleando el software Mathcad ® 14, aplicando el algoritmo del método de gradiente conjugado.

7.2.2 Cálculo de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos

Al igual que en el Capítulo 4, para la determinación de la composición en el equilibrio, que surge de la resolución del sistema de ecuaciones planteado en la Tabla 7-1, se requiere conocer los valores de las propiedades de formación en condiciones estándar de los compuestos involucrados en la reacción. Además, para determinar el valor de la energía libre de formación de los compuestos en el estado normal (a una presión de 101,325 kPa y a la temperatura T del sistema), se necesita conocer el calor específico en función

de la temperatura para cada compuesto. Dado que las propiedades de los productos de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético no se encuentran tabulados en la bibliografía, la determinación de éstas se llevó a cabo empleando el método de Domalski-Hearing para las propiedades de formación en condiciones estándar y el de Růžička-Domalski para el calor específico en función de la temperatura. El desarrollo de estos métodos se explicó en el apartado 4.2.1. Dado que los métodos empleados usan la escala absoluta de temperatura, las expresiones y gráficas de las propiedades termodinámicas se presentan en función de la temperatura en K.

Una vez determinadas las propiedades de formación de los compuestos en el estado estándar, el cálculo de estas propiedades en el estado normal se determinó empleando las Ecuaciones 7-10, 7-11 y 7-12, donde $\Delta h_{f,i}^0$ es la entalpía de formación del compuesto i en el estado normal, mientras que $\Delta s_{f,i}^0$ es su entropía normal de formación y $\Delta g_{f,i}^0$ su energía libre normal de formación. Además, T^s es la temperatura del estado estándar (298,15 K).

$$\Delta h_{f,i}^0 = \Delta h_{f,i}^s + \int_{T^s}^T \Delta c_{p,i}^0(T) dT \quad \text{Ecuación 7-10}$$

$$\Delta s_{f,i}^0 = \Delta s_{f,i}^s + \int_{T^s}^T \frac{\Delta c_{p,i}^0(T)}{T} dT \quad \text{Ecuación 7-11}$$

$$\Delta g_{f,i}^0 = \Delta h_{f,i}^0 - T \Delta s_{f,i}^0 \quad \text{Ecuación 7-12}$$

Por otra parte, dado que las reacciones ocurren en fase líquida, puede asumirse que el volumen específico de cada compuesto (v_i^L) no depende fuertemente de la presión, por lo que el coeficiente de fugacidades que aparece en el argumento del logaritmo de la Ecuación 7-9 queda definido mediante la Ecuación 7-13.

$$F_i = \frac{f_i^L(P, T)}{f_i^L(P^0, T)} = \exp\left(\int_{P^0}^P \frac{v_i^L}{RT} dP\right) \cong \exp\left[\frac{v_i^L}{RT}(P - P^0)\right] \quad \text{Ecuación 7-13}$$

Dado que las propiedades físicas de algunos de los compuestos involucrados en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético no se encuentran disponibles en base bibliográfica, para calcular el volumen específico molar saturado de cada compuesto se empleó la correlación de Yamada y Gunn [3] (Ecuación 7-14), de acuerdo con las recomendaciones de Poling-Prausnitz-O'Connell [4]. En esta ecuación, v_{ci} es el volumen crítico del compuesto i , ω_i es su factor acéntrico y T_{ci} es su temperatura crítica.

$$v_i^L = v_{ci} (0.29056 - 0.08775 \omega_i) \left(1 - \frac{T}{T_{ci}}\right)^{2/7} \quad \text{Ecuación 7-14}$$

Las propiedades críticas de los compuestos fueron calculadas empleando el método de Joback [5], el cual considera que cada grupo k presente en la molécula del compuesto i contribuye en un valor t_{ck} , p_{ck} y v_{ck} a la temperatura (en K), presión (en bar) y volumen crítico (en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), respectivamente, de acuerdo con las Ecuaciones 7-15, 7-16 y 7-17, donde n_k es el número total de grupos k presentes en la molécula del compuesto i , N_A es el número total de átomos que constituyen su molécula y T_b es su temperatura normal de ebullición.

$$T_c = T_b \left[0,584 + 0,965 \left(\sum_k n_k t_{ck} \right) - \left(\sum_k n_k t_{ck} \right)^2 \right]^{-1} \quad \text{Ecuación 7-15}$$

$$P_c = \left[0,113 + 0,0032 N_A - \left(\sum_k n_k p_{ck} \right)^2 \right]^{-2} \quad \text{Ecuación 7-16}$$

$$V_c = 17,5 + \sum_k n_k v_{ck} \quad \text{Ecuación 7-17}$$

Dado que la temperatura normal de ebullición no se encuentra disponible para la mayoría de los compuestos, su estimación se llevó a cabo empleando el método de Nannolal [6], a partir la Ecuación 7-18, donde n es el número de átomos distintos al hidrógeno y C_k es el valor de la contribución del grupo k a la temperatura de ebullición normal.

$$T_b = \frac{\sum_k n_k C_k}{n^{0,6583} + 1,6868} + 84,3395 \quad \text{Ecuación 7-18}$$

A la sumatoria del numerador del primer término deben adicionarse las interacciones entre los grupos dentro de la molécula ($C_{i,int}$), de acuerdo con la Ecuación 7-19, donde C_{kj} es el valor que tiene en cuenta la interacción del grupo k con el grupo j dentro de la molécula en cuestión.

$$C_{i,int} = \frac{1}{n} \sum_k \sum_{j>1} C_{kj} \quad \text{Ecuación 7-19}$$

Por otra parte, el valor del factor acéntrico de cada compuesto, necesario para calcular el valor de su volumen específico molar saturado, se determinó empleando la expansión de Pitzer (Ecuación 7-20) y considerando las expresiones de Ambrose y Walton desarrolladas para cada término de la expansión [7], de acuerdo con las Ecuaciones 7-21, 7-22 y 7-23, donde $P_{vr,i}$ es la presión de vapor reducida del compuesto i ,

T_r es su temperatura reducida y τ es igual a $1 - T_r$. Si bien estas ecuaciones se han desarrollado inicialmente para determinar el valor de la presión de vapor, Robert H. Perry y col. han propuesto determinar el factor acéntrico mediante estas ecuaciones a la temperatura normal de ebullición, por lo que $P_{vr,i}$ resulta ser la presión atmosférica dividida por la presión crítica del compuesto, y T_r es la temperatura normal de ebullición dividida por la temperatura crítica del compuesto [8].

$$\ln(P_{vr,i}) = f^{(0)} + \omega_i f^{(1)} + \omega_i^2 f^{(2)} \quad \text{Ecuación 7-20}$$

$$f^{(0)} = \frac{-5,97616 + 1,29874 \tau^{1,5} - 0,60394 \tau^{2,5} - 1,06841 \tau^5}{T_r} \quad \text{Ecuación 7-21}$$

$$f^{(1)} = \frac{-5,03365 + 1,11505 \tau^{1,5} - 5,41217 \tau^{2,5} - 7,46628 \tau^5}{T_r} \quad \text{Ecuación 7-22}$$

$$f^{(2)} = \frac{-0,64771 + 2,41539 \tau^{1,5} - 4,26979 \tau^{2,5} + 3,25259 \tau^5}{T_r} \quad \text{Ecuación 7-23}$$

En general, el factor $f^{(2)}$ es importante sólo para sustancias que presentan un factor acéntrico alto y a bajas temperaturas reducidas [7]. Por este motivo, en el presente estudio se consideró nulo con el objetivo de facilitar el cálculo.

7.2.3 Cálculo de la conversión de glicerol y selectividad a los productos

Una vez determinadas las composiciones en el equilibrio y el número total de moles, la conversión de glicerol (X_G) se calculó empleando la Ecuación 7-24, donde n_G^0 son los moles iniciales de glicerol y n_G son los moles de glicerol en el equilibrio.

$$X_G (\%) = \frac{(n_G^0 - n_G)}{n_G} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 7-24}$$

Por otra parte, la selectividad hacia los productos (S_i) se calculó empleando la Ecuación 7-25, donde n_i son los moles del producto i y n_{H_2O} son los moles de agua, ambos en el equilibrio.

$$S_i (\%) = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i - n_{H_2O}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 7-25}$$

7.3 Resultados

7.3.1 Cálculo de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos

En primer lugar, se determinaron los valores de la contribución de cada grupo k presente en la molécula, de acuerdo con el método de Domalski-Hearing, los cuales se listan en la Tabla 7-2.

Posteriormente, empleando las Ecuaciones 4-1 del Capítulo 4, y los valores de la entropía absoluta de los elementos presentados en la Tabla 4-2, se determinaron las propiedades de formación de los compuestos en condiciones estándar. Estos valores se listan en la Tabla 7-2.

Tabla 7-2. Valores de contribución de cada grupo del método de Domalski-Hearing.

Compuesto	Grupo	n_i	$\Delta h^s_{f,j}$ [kJ mol ⁻¹]	$s^s_{f,j}$ [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta h^s_{f,i}$ [kJ mol ⁻¹]	$s^s_{f,i}$ [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]
Glicerol (G)	C-(H) ₂ (O)(C)	2	-35,8	0,03259	-673,7	0,16702
	C-(H)(O)(C) ₂ (Alcohol, peróxidos)	1	-27,6	-0,02983		
	O-(H)(C)	3	-191,5	0,04389		
Ácido acético (AA)	C-(H) ₃ (CO)	1	-47,61	0,0833	-482,6	0,1543
	CO-(C)(O)	1	-149,37	0,03272		
	O-(CO)(H)	1	-285,64	0,03828		
1-monoacetato de glicerina (1-MAG)	O-(H)(C)	2	-191,5	0,04389	-875,2	0,27743
	C-(H) ₂ (O)(C)	2	-35,8	0,03259		
	C-(H)(O)(C) ₂ (Alcohol, peróxidos)	1	-27,6	-0,02983		
	CO-(C)(O)	1	-149,37	0,03272		
	O-(CO)(C)	1	-196,02	0,03828		
	C-(H) ₃ (CO)	1	-47,61	0,0833		
2-monoacetato de glicerina (2-MAG)	O-(H)(C)	2	-191,5	0,04389	-868,6	0,28195
	C-(H) ₂ (O)(C)	2	-35,8	0,03259		
	C-(H) ₃ (CO)	1	-47,61	0,0833		
	CO-(C)(O)	1	-149,37	0,03272		
	O-(CO)(C)	1	-196,02	0,03828		
	C-(H)(O)(C) ₂ (Éteres, ésteres)	1	-21,00	-0,02531		

Tabla 7-2-Continuación. Valores de contribución de cada grupo del método de Domalski-Hearing.

Compuesto	Grupo	n_i	$\Delta h_{f,j}^s$ [kJ mol ⁻¹]	$s_{f,j}^s$ [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta h_{f,i}^s$ [kJ mol ⁻¹]	$s_{f,i}^s$ [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]
1,3-diacetato de glicerina (1,3-DAG)	O-(H)(C)	1	-191,5	0,04389	-1077,00	0,38784
	C-(H) ₂ (O)(C)	2	-35,8	0,03259		
	C-(H) ₃ (CO)	2	-47,61	0,0833		
	CO-(C)(O)	2	-149,37	0,03272		
	O-(CO)(C)	2	-196,02	0,03828		
	C-(H)(O)(C) ₂ (Alcohol, peróxidos)	1	-27,6	-0,02983		
1,2-diacetato de glicerina (1,2-DAG)	O-(H)(C)	1	-191,5	0,04389	-1070,00	0,39236
	C-(H) ₂ (O)(C)	2	-35,8	0,03259		
	C-(H) ₃ (CO)	2	-47,61	0,0833		
	CO-(C)(O)	2	-149,37	0,03272		
	O-(CO)(C)	2	-196,02	0,03828		
	C-(H)(O)(C) ₂ (Éteres, ésteres)	1	-21,00	-0,02531		
Triacetato de glicerina (TAG)	C-(H) ₃ (CO)	3	-47,61	0,0833	-1272,00	0,50277
	CO-(C)(O)	3	-149,37	0,03272		
	O-(CO)(C)	3	-196,02	0,03828		
	C-(H) ₂ (O)(C)	2	-35,8	0,03259		
	C-(H)(O)(C) ₂ (Éteres, ésteres)	1	-21,00	-0,02531		

Si se comparan los valores estimados mediante este método con los pocos datos reportados en la bibliografía (Tabla 7-3), puede observarse que éstos presentan un error menor al 10% en todos los casos, indicando la confiabilidad del método empleado. Con respecto a la entropía del glicerol, como se detalló en la Sección 4.2.1, las propiedades de formación fueron calculadas empleando la entropía absoluta reportada en bibliografía, debido a la posible contribución de los conformeros a esta propiedad.

Tabla 7-3. Propiedades de formación de los compuestos involucrados en la reacción.

Compuesto	Datos calculados en la tesis				Datos de bibliografía (NIST)		
	$\Delta H_{f,i}^s$ [kJ mol ⁻¹]	S_i^s [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta S_{f,i}^s$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta G_{f,i}^s$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta H_{f,i}^s$ [kJ mol ⁻¹]	S_i^s [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta G_{f,i}^s$ [kJ mol ⁻¹]
G	-673,7	167,0	-0,641	-482,5	-669,6	206,30	-477,00
AA	-482,6	154,3	-0,324	-386,1	-483,5	-	-
1-MAG	-875,2	277,4	-0,815	-632,2	-903,5	-	-
2-MAG	-868,6	281,9	-0,811	-626,9	-	-	-
1,2-DAG	-1070,0	392,4	-0,945	-788,4	-1121,0	-	-
1,3-DAG	-1077,0	383,8	-0,949	-793,7	-	-	-
TAG	-1272,0	502,8	-1,080	-949,9	-1331,0	458,3	-995,8

Posteriormente, para determinar las propiedades de formación en el estado normal a la temperatura del sistema, se deben conocer las expresiones del calor específico de los compuestos involucrados en la reacción y, además, de los elementos que los conforman (H₂, O₂ y C). En este sentido, la Tabla 7-4 muestra los valores de la contribución de cada grupo a los parámetros de la Ecuación 4-5, de acuerdo con el método de Růžička- Domalski. Además, en la Tabla 7-5 se resumen las expresiones del calor específico calculadas con este método y aquellas obtenidas de la bibliografía. Finalmente, con el objetivo de comparar más visiblemente los resultados, se graficaron estas expresiones (Figura 7-2).

Tabla 7-4. Valores de la contribución de los grupos para el método de Růžička- Domalski.

Compuesto	Grupo	n_i	b_i	d_i	e_i	B	D	E
Glicerol (G)	O- (C, H)	3	12.952	-10.145	2.6261	43.996	-28.939	8.0306
	C-(2H, C, O)	2	1.4596	1.4657	-0.2714			
	C-(H,2C, O)	1	2.2209	-1.435	0.69508			
	Alcohol							
Ácido acético (AA)	C-(3H, C)	1	3.8452	-0.33997	0.19489	5.504	2.9213	0.0470
	O- (H, CO)	1	-27.587	-0.16485	2.7483			
	CO- (C, O)	1	29.246	3.4261	-2.8962			
1-monoacetato de glicerina (1-MAG)	C-(3H, C)	1	3.8452	-0.33997	0.19489	42.701	-19.7239	5.7563
	O- (C, H)	2	12.952	-10.145	2.6261			
	C-(2H, C, O)	2	1.4596	1.4657	-0.2714			
	C-(H,2C, O)	1	2.2209	-1.435	0.69508			
	Alcohol							
	O- (C, CO)	1	-21.434	-4.0164	3.0531			
	CO- (C, O)	1	29.246	3.4261	-2.8962			
2-monoacetato de glicerina (2-MAG)	C-(3H, C)	1	3.8452	-0.33997	0.19489	41.468	-17.8948	5.0451
	O- (C, H)	2	12.952	-10.145	2.6261			
	C-(2H, C, O)	2	1.4596	1.4657	-0.2714			
	C-(H,2C, O)	1	0.9879	0.39403	-0.01612			
	(Éteres y ésteres)							
	O- (C, CO)	1	-21.434	-4.0164	3.0531			
	CO- (C, O)	1	29.246	3.4261	-2.8962			

Tabla 7-4-Continuación. Valores de la contribución de los grupos para el método de Růžička- Domalski.

Compuesto	Grupo	n _i	b _i	d _i	e _i	B	D	E			
1,3-diacetato de glicerina (1,3-DAG)	C-(3H, C)	2	3.8452	-0.33997	0.19489	41.407	-10.5091	3.4820			
	O- (C, H)	1	12.952	-10.145	2.6261						
	C-(2H, C, O)	2	1.4596	1.4657	-0.2714						
	C-(H,2C, O) Alcohol	1	2.2209	-1.435	0.69508						
	O- (C, CO)	2	-21.434	-4.0164	3.0531						
	CO- (C, O)	2	29.246	3.4261	-2.8962						
	C-(3H, C)	2	3.8452	-0.33997	0.19489						
1,2-diacetato de glicerina (1,2-DAG)	O- (C, H)	1	12.952	-10.145	2.6261	40.174	-8.6801	2.7708			
	C-(2H, C, O)	2	1.4596	1.4657	-0.2714						
	C-(H,2C, O) (Éteres – Ésteres)	1	0.9879	0.39403	-0.01612						
	O- (C, CO)	2	-21.434	-4.0164	3.0531						
	CO- (C, O)	2	29.246	3.4261	-2.8962						
	C-(3H, C)	3	3.8452	-0.33997	0.19489				38.879	0.5346	0.4964
	O- (C, H)	0	12.952	-10.145	2.6261						
C-(2H, C, O)	2	1.4596	1.4657	-0.2714							
C-(H,2C, O) (Éteres – Ésteres)	1	0.9879	0.39403	-0.01612							
O-(C, CO)	3	-21.434	-4.0164	3.0531							
CO-(C, O)	3	29.246	3.4261	-2.8962							

Tabla 7-5. Expresión del calor específico de los elementos y del agua en función de la temperatura. a) Fuente: NIST [9], b) Fuente: referencia [8].

$c_{p,m}^0(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 + F \cdot T^{-2}$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]						
Elemento/Compuesto	A	B	C (x10 ⁵)	D(x10 ⁹)	E (x10 ⁹)	F
G	365,804	-2,4061	667,7	0	0	0
AA	45,765	0,2429	3,907	0	0	0
1-MAG	355,039	-1,6399	478,6	0	0	0
2-MAG	344,787	-1,4879	419,5	0	0	0
1,2-MAG	334,021	-0,7217	230,4	0	0	0
1,3-MAG	344,273	-0,8738	289,5	0	0	0
TAG	323,256	0,04445	41,28	0	0	0
H ₂ ^{a)}	33,06618	-0,01136	1,14	-2,8	0	-158558
O ₂ ^{a)}	31,32234	-0,02024	5,79	-37	0	-7374
C ^{a)}	8,1	0	0	0	0	0
Agua ^{b)}	276,37	-2,0901	821,5	-14110	9,37	0

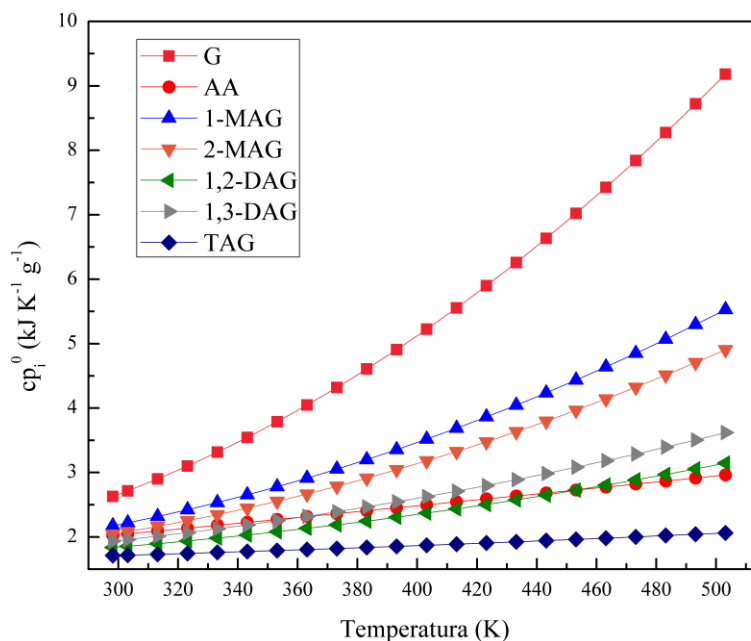


Figura 7-2. Variación de la capacidad calorífica de los compuestos involucrados en la reacción en función de la temperatura.

En la Figura 7-2 se puede observar una dependencia no muy fuerte del calor específico con la temperatura, lo cual es esperable, dado que ya ha sido reportado que el calor específico de los líquidos no

depende fuertemente de la temperatura, excepto para aquellos compuestos que presentan una temperatura reducida por encima de 0,8 [10]. Para este sistema, y en las condiciones estudiadas, la temperatura reducida de todos los compuestos oscila entre 0,3 y 0,7, lo que explicaría este resultado.

No obstante, puede observarse que el calor específico del glicerol es mayor que para el resto de los compuestos, y éste presenta una mayor variación con la temperatura. Phillips y Mattarnal demostraron que la adición de grupos carboxílicos a una cadena de hidrocarburo saturada reduce el calor específico de forma proporcional al número de grupos añadidos [11]. Los resultados de la Figura 7-2 indican claramente que el valor del calor específico se reduce a medida que un grupo -OH es reemplazado por un grupo acetil (-COCH₃), lo que concuerda con lo reportado por Phillips y Mattarnal. Además, a medida que los grupos son reemplazados, la variación con la temperatura se reduce y se hace lineal. Por ejemplo, para el TAG, el coeficiente de correlación lineal es $R^2=0.9961$. Resultados similares fueron obtenidos por Zhu y col., quienes emplearon la técnica de calorimetría de barrido diferencial para determinar el calor específico del TAG líquido, determinando su variación lineal con la temperatura [12].

Para validar el método empleado para determinar el calor específico, se compararon los valores obtenidos a 298,15 K con aquellos reportados en la bibliografía. Para el glicerol, el ácido acético y el TAG (únicos compuestos cuyo valor de calor específico se encuentra disponible a 298,15 K) el calor específico estimado es de 241,9, 121,6 y 373,16 J K⁻¹ mol⁻¹, respectivamente, mientras que el valor reportado por el NIST para cada uno es de 221,90, 123,10 y 384,7 J K⁻¹ mol⁻¹. Estos valores indican que el máximo error cometido al estimar esta propiedad por el método empleado es de 8,3%, indicando que el método resulta apropiado.

Una vez determinado el calor específico de los compuestos, se procedió a calcular sus propiedades de formación en función de la temperatura, empleando las ecuaciones 7-10 a 7-12. Los resultados se muestran en la Figura 7-3. Como puede observarse, la entalpía y entropía de formación muestra una leve dependencia con la temperatura, comportamiento esperable debido a que el calor específico no varía fuertemente, como se ha demostrado previamente. Como resultado de esto, la energía libre molar de formación varía linealmente con la temperatura, debido a la funcionalidad con $\Delta H_{f,i}^S$ y $\Delta S_{f,i}^S$.

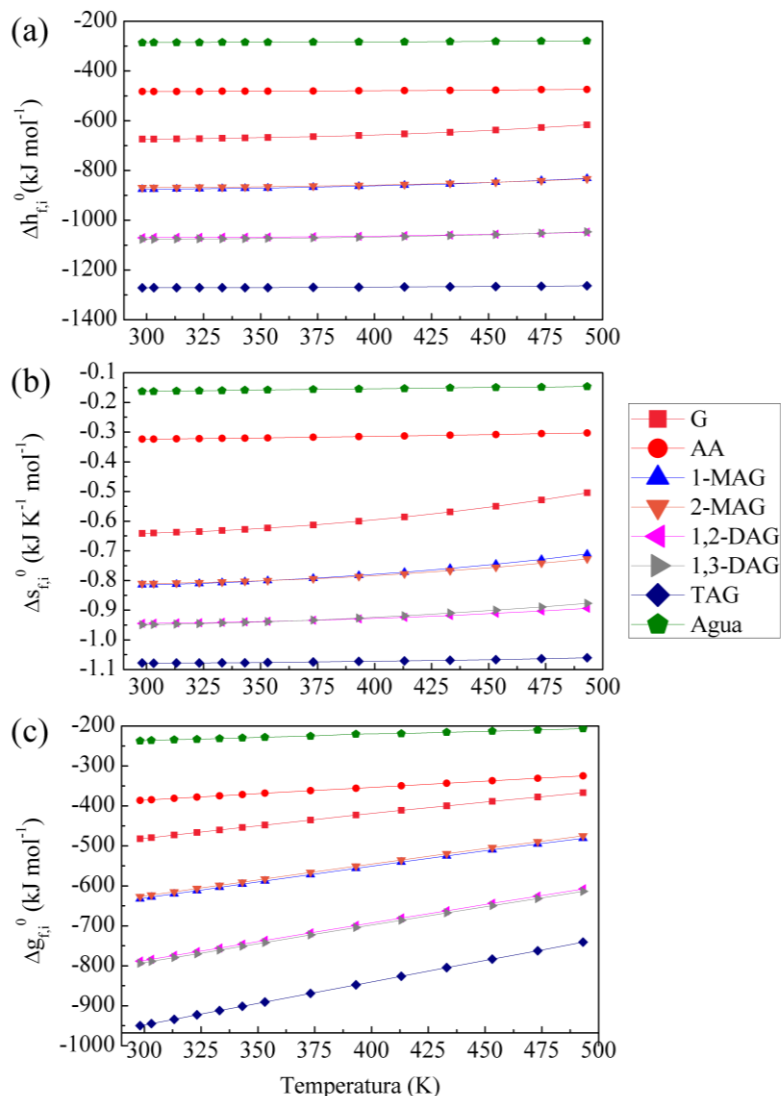


Figura 7-3. Propiedades termodinámicas en función de la temperatura en K para los compuestos involucrados en el sistema de reacción: (a) entalpía molar de formación ($\Delta h_{f,i}^0$); (b) entropía molar de formación ($\Delta s_{f,i}^0$); (c) energía libre molar de formación ($\Delta g_{f,i}^0$).

Por otra parte, la determinación del volumen molar específico saturado de los compuestos (Ecuación 7-14) es necesaria para determinar la incidencia del coeficiente $\frac{f_i^L(P,T)}{f_i^L(P^0,T)}$ de la Ecuación 7-9 en el cálculo de las composiciones en el equilibrio. Para ello, se requiere conocer, en principio, la temperatura de ebullición de los compuestos, calculada empleando el método de Nannolal (Ecuación 7-18), excepto para el glicerol, el ácido acético y el agua, cuyas propiedades fueron extraídas del NIST. En este sentido, en la Tabla 7-6 se muestran los valores de la contribución de los grupos presentes en cada molécula, necesarios para determinar la temperatura de ebullición normal empleando la Ecuación 7-18. Además, en la Tabla 7-7 se resumen los valores obtenidos, junto con los valores de esta propiedad para el glicerol, el ácido acético y el agua.

Cabe destacar que el valor de la temperatura normal de ebullición de los productos de reacción no se encuentra publicada en ninguna base datos, excepto para el TAG, cuyo valor indicado en el NIST es de 520 K, lo que indica que el valor calculado empleando el método de Nannolal presenta un error menor al 1%.

Tabla 7-6. Valores de la contribución de los grupos a la temperatura de ebullición normal de acuerdo con el método de Nannolal [6].

Compuesto	Grupo	n _i	Valor de C _i
1-MAG	CH ₃ -(ne)	1	177,3066
	> C(c) < (e)	3	266,8769
	HO-(C,Si) long	1	443,8712
	HO-(C,Si) sec	1	390,2446
	Correcciones		
	-OH/-OH	1	291,7985
	-OH/-COOC-	2	211,6814
2-MAG	CH ₃ -(ne)	1	177,3066
	(c)-COO-(C)	1	636,202
	HO-(C,Si) long	2	443,8712
	> C(c) < (e)	3	266,8769
	Correcciones		
	-OH/-OH	1	291,7985
	-OH/-COOC-	2	211,6814
1,2-MAG	CH ₃ -(ne)	2	177,3066
	(c)-COO-(C)	2	636,202
	> C(c) < (e)	3	266,8769
	HO-(C,Si) long	1	443,8712
	Correcciones		
	-OH/-COOC-	2	211,6814
	1,3-MAG	CH ₃ -(ne)	2
(c)-COO-(C)		2	636,202
> C(c) < (e)		3	266,8769
HO-(C,Si) long		1	443,8712
Correcciones			
-OH/-COOC-		2	211,6814
TAG		CH ₃ -(ne)	3
	(c)-COO-(C)	3	636,202
	> C(c) < (e)	3	266,8769
	Correcciones		
	-COOC-/-COOC-	2	431,099

Tabla 7-7. Temperatura normal de ebullición de los compuestos involucrados en la reacción; a) dato obtenido del NIST.

Compuesto	Temperatura de ebullición normal (K)
Glicerol	560,0
Ácido acético	391,2
1-MAG	510,3
2-MAG	519,3
1,2-DAG	510,5
1,3-DAG	510,5
TAG	516,5
Agua	373,1

Por otro lado, para determinar del volumen molar específico saturado de los compuestos (Ecuación 7-14) se requiere conocer, además, las propiedades críticas de los compuestos, calculadas empleando el método de Joback (Ecuaciones 7-15 a 7-17), excepto para el glicerol, el ácido acético y el agua, cuyas propiedades fueron extraídas de distintas bases de datos. En la Tabla 7-8 se presentan los valores de la contribución de los grupos de acuerdo con el método de Joback, mientras que en la Tabla 7-9 se resumen las propiedades críticas de todos los compuestos involucrados en la reacción.

Tabla 7-8. Valores de la contribución de los grupos de acuerdo con el método de Joback.

Compuesto	Grupo	n_i	t_{ck}	p_{ck}	v_{ck}
1-MAG	-CH ₃ -	1	0,0141	-0,0012	65
	-CH ₂ -	2	0,0189	0	56
	-CH-	1	0,0164	0,002	41
	-OH	2	0,0741	0,0112	28
	-COO-	1	0,0481	0,0005	82
2-MAG	-CH ₃ -	1	0,0141	-0,0012	65
	-CH ₂ -	2	0,0189	0	56
	-CH-	1	0,0164	0,002	41
	-OH	2	0,0741	0,0112	28
	-COO-	1	0,0481	0,0005	82
1,2-DAG	-CH ₃ -	2	0,0141	-0,0012	65
	-CH ₂ -	2	0,0189	0	56
	-CH-	1	0,0164	0,002	41
	-OH	1	0,0741	0,0112	28
	-COO-	2	0,0168	0,0015	18
1,3-DAG	-CH ₃ -	2	0,0141	-0,0012	65

	-CH ₂ -	2	0,0189	0	56
	-CH-	1	0,0164	0,002	41
	-OH	1	0,0741	0,0112	28
	-COO-	2	0,0168	0,0015	18
TAG	-CH ₃ -	3	0,0141	-0,0012	65
	-CH ₂ -	2	0,0189	0	56
	-CH-	1	0,0164	0,002	41
	-COO-	3	0,0168	0,0015	18

Tabla 7-9. Temperatura normal de ebullición de los compuestos involucrados en la reacción; a) dato obtenido del NIST; b) Referencia [13]; c) Referencia [8].

Compuesto	Temperatura crítica (K)	Presión crítica (bar)	Volumen crítico (cm ³ mol ⁻¹)
G	850 ^{a)}	66,9 ^{a)}	255 ^{b)}
AA	593 ^{a)}	58 ^{a)}	171,3 ^{b)}
1-MAG	663,3	44,4	373,5
2-MAG	674,9	44,4	373,5
1,2-DAG	698,1	32,3	364,5
1,3-DAG	698,1	32,3	364,5
TAG	738,5	24,3	419,5
Agua	647 ^{a)}	220,6 ^{a)}	55,95 ^{c)}

Finalmente, para poder determinar el volumen específico molar saturado de los compuestos se necesita calcular el factor acéntrico, el cual fue determinado de acuerdo con la Ecuación 7-20. En la Tabla 7-10 se presentan los datos necesarios para calcular el factor acéntrico, junto con los resultados y el valor del volumen específico molar en fase líquida de cada compuesto.

Tabla 7-10. Factor acéntrico (ω_i) y volumen específico molar en fase líquida (v^L) de los compuestos involucrados en la reacción. P_{vr} es la presión atmosférica dividida por la presión crítica de cada compuesto. T_r es la temperatura normal de ebullición dividida por la temperatura crítica de cada compuesto.

Compuesto	P_{vr}	T_r	$f^{(0)}$	$f^{(1)}$	ω_i	v^L (cm ³ mol ⁻¹)
G	0,0135	0,6588	-2,7718	-2,8804	0,53	74,8
AA	0,0175	0,6609	-2,7471	-2,8491	0,46	68,7
1-MAG	0,0228	0,7693	-1,6263	-1,5353	1,40	46,1
2-MAG	0,0228	0,7693	-1,6259	-1,5349	1,40	46,6
1,3-DAG	0,0314	0,7309	-1,9855	-1,9331	0,76	112,0
1,2-DAG	0,0314	0,7309	-1,9855	-1,9331	0,76	112,0
TAG	0,0417	0,7042	-2,2576	-2,2491	0,41	197,8
Agua	0,0046	0,5766	-3,9144	-4,4334	0,33	20,7

7.3.2 Cálculo de las composiciones en el equilibrio

El análisis termodinámico del equilibrio químico de la reacción de esterificación de glicerol con acetona fue llevado a cabo en el rango de temperaturas de 350-500 K y para relaciones molares de reactivos (AA: G) entre 1 y 12. La presión seleccionada para llevar a cabo el análisis fue de 2 MPa, con el objetivo de asegurar que todos los compuestos se encuentran en fase líquida. De esta manera, el cociente $\frac{f_i^L(P,T)}{f_i^L(P^0,T)}$ fue calculado en estas condiciones, empleando los datos de los volúmenes específicos molares en fase líquida de los compuestos que se muestran en la Tabla 7-10. Los resultados se muestran en la Figura 7-4. Como puede observarse, el cociente de fugacidades varía muy poco con la temperatura: la máxima variación se observa para el TGA (1,17 a 1,1) mientras que, para el glicerol, el cociente modifica su valor entre 1,05 y 1,04. Además, en todos los casos se mantiene muy cercano a la unidad, por lo que en los cálculos de la composición en el equilibrio este factor se consideró igual a uno, dado que no tiene incidencia sobre el valor final de la composición.

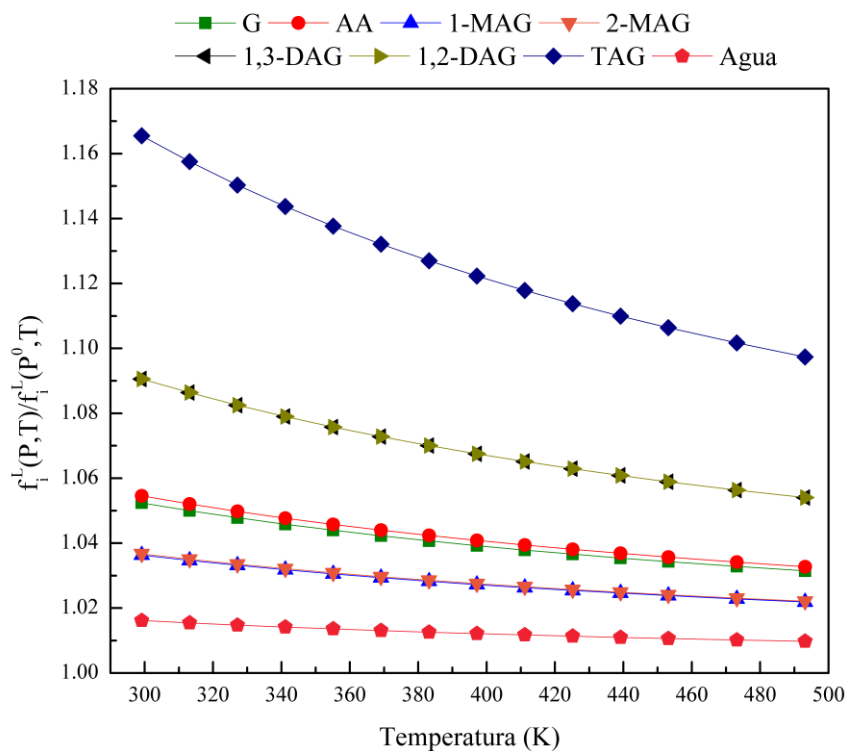


Figura 7-4. Cociente de fugacidades en función de la temperatura en K.

Por otro lado, para determinar las composiciones en el equilibrio se requieren los coeficientes de actividad de los compuestos, dado que se encuentran dentro del argumento del logaritmo de la Ecuación 7-9. Para llevar a cabo el cálculo, se determinaron sus valores mediante el método UNIFAC programado en Mathcad ® 14. En la Tabla 7-11 se presentan los valores necesarios para su determinación (*matriz de nu*). No obstante, es necesario tener en cuenta que el valor de los coeficientes de actividad depende de la composición en el equilibrio, por lo que la resolución del sistema de ecuaciones debe resolverse de forma iterativa.

Tabla 7-11. Grupos y parámetros de grupos del método UNIFAC empleados en la determinación de los coeficientes de actividad [14].

Grupo	CH ₃	CH ₂	CH	CH ₃ COO	H ₂ O	OH	COOH
v_i^{Gli}	0	2	1	0	0	3	0
v_i^{Acet}	1	0	0	1	0	0	0
v_i^{1-MAG}	0	2	1	1	0	2	0
v_i^{2-MAG}	0	2	1	1	0	2	0
$v_i^{1,3-DAG}$	0	2	1	2	0	1	0
$v_i^{1,2-DAG}$	0	2	1	2	0	1	0
v_i^{TAG}	0	2	1	3	0	0	0
v_i^{Agua}	0	0	0	0	1	0	0
R_k	0,9011	0,6744	0,4469	1,9031	0,92	1	1,3013
Q_k	0,848	0,54	0,228	1,728	1,4	1,2	1,224

Una vez establecidas las simplificaciones y definidos los parámetros necesarios para la determinación de los coeficientes de actividad, se procedió a determinar las composiciones en el equilibrio, de acuerdo con el diagrama de bloques presentado en la Figura 7-5. De acuerdo con el diagrama, primeramente, se seleccionan los valores iniciales de las incógnitas a determinar (composiciones, multiplicadores de Lagrange y número total de moles), los cuales son empleados para calcular los coeficientes de actividad. Luego, se resuelve el sistema de ecuaciones mediante el método de gradiente conjugado, obteniendo como resultado la composición del sistema, el valor de los multiplicadores de Lagrange y el número total de moles. Luego, se comparan estos valores con los anteriores y, si el error resulta ser menor que el considerado como parámetro, se finaliza la iteración. En caso contrario, se continúa recalculando los coeficientes de actividad con los resultados de la resolución del sistema de ecuaciones y se vuelve a resolver el sistema.

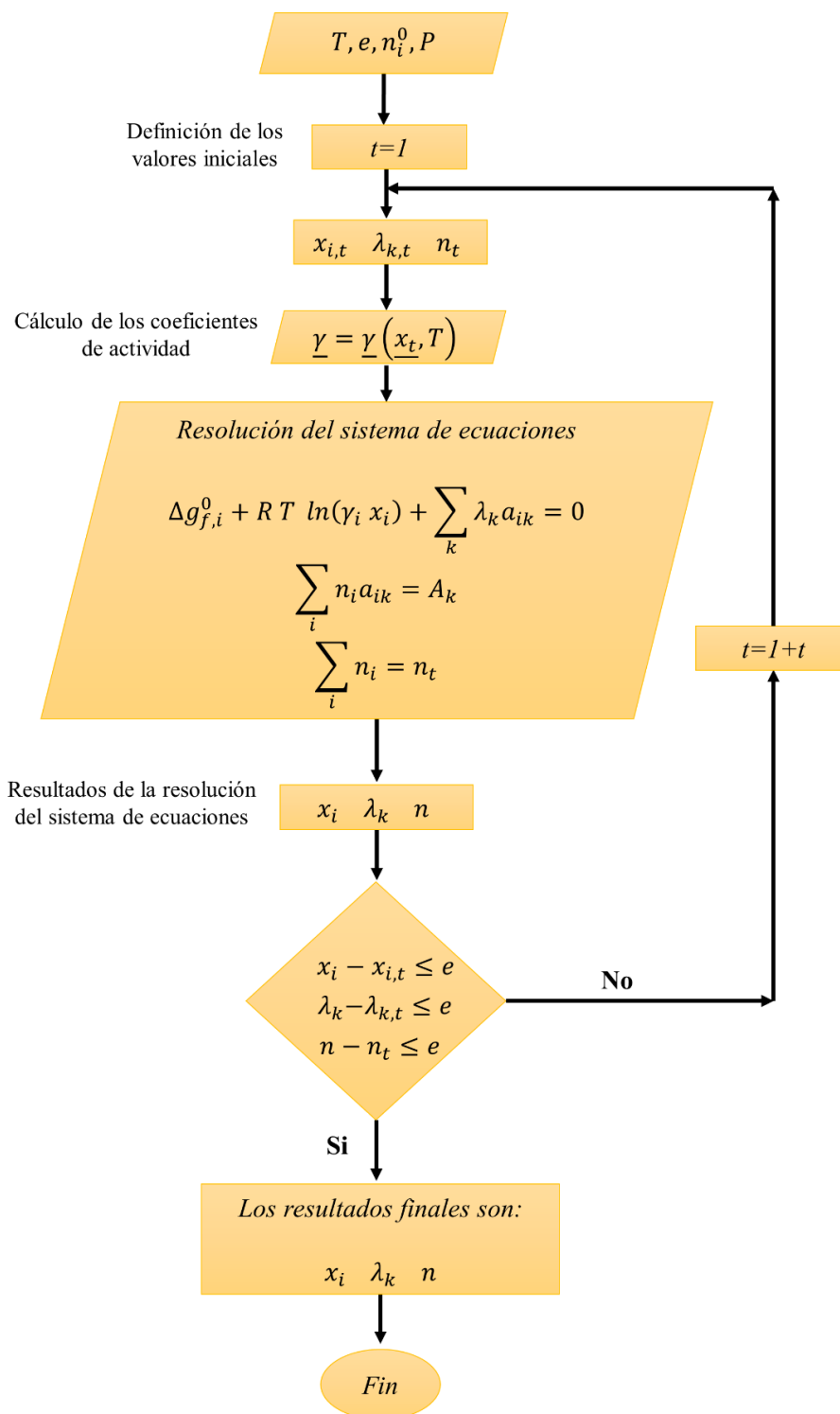


Figura 7-5. Diagrama de bloques del procedimiento empleado para determinar las composiciones en el equilibrio.

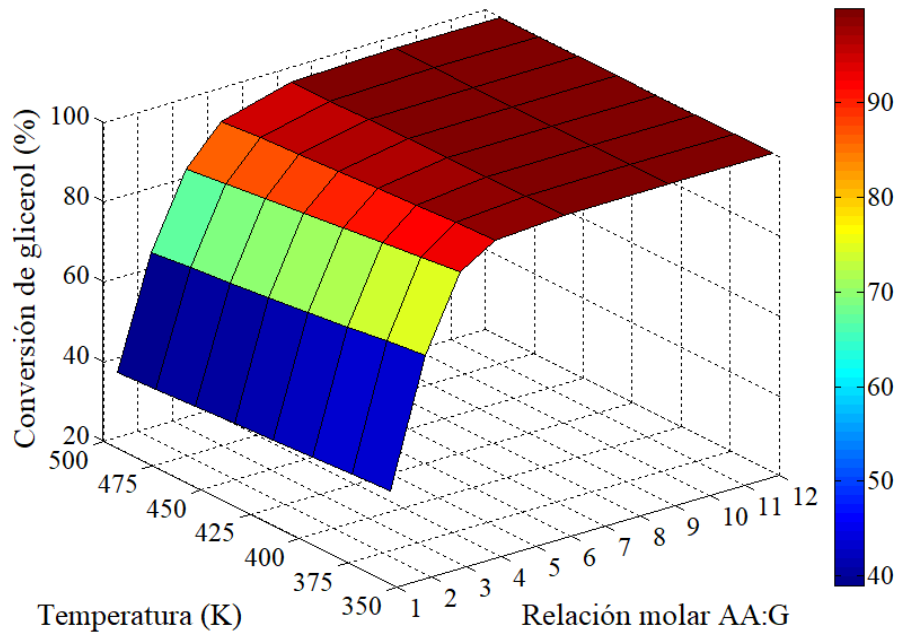


Figura 7-6. Conversión de glicerol en función de la temperatura y la relación molar de reactivos.

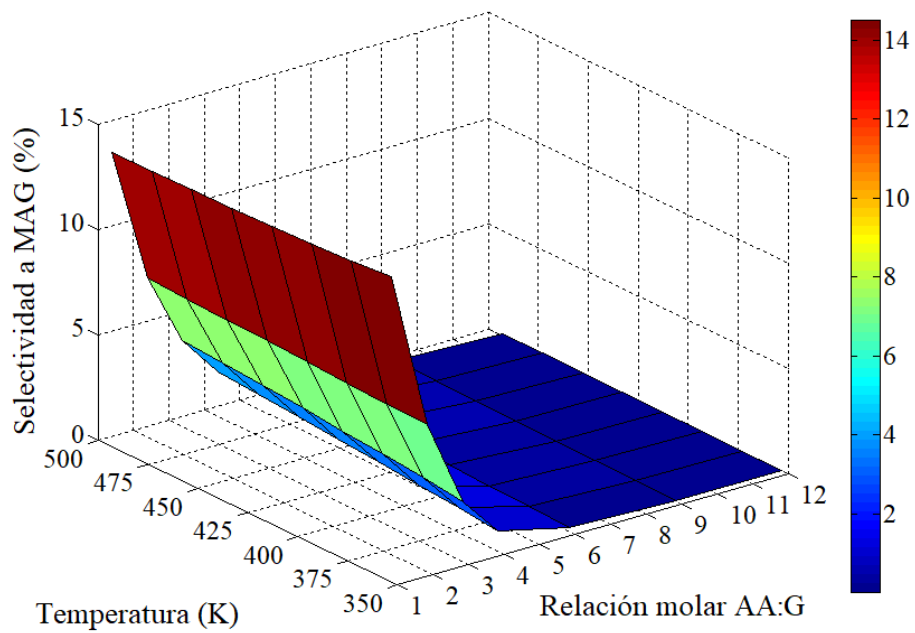


Figura 7-7. Selectividad a MAG en función de la temperatura y la relación molar de reactivos.

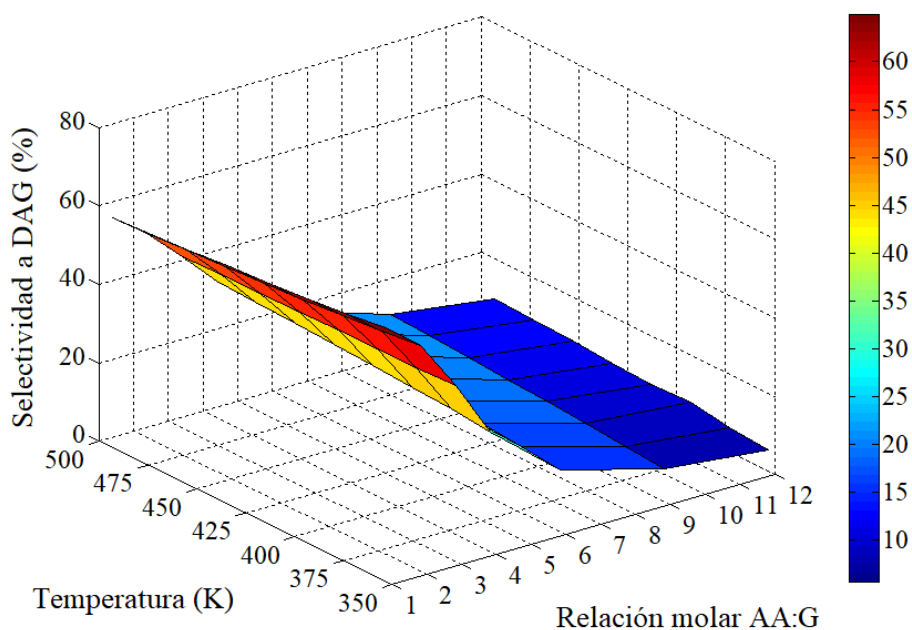


Figura 7-8. Selectividad a DAG en función de la temperatura y la relación molar de reactivos.

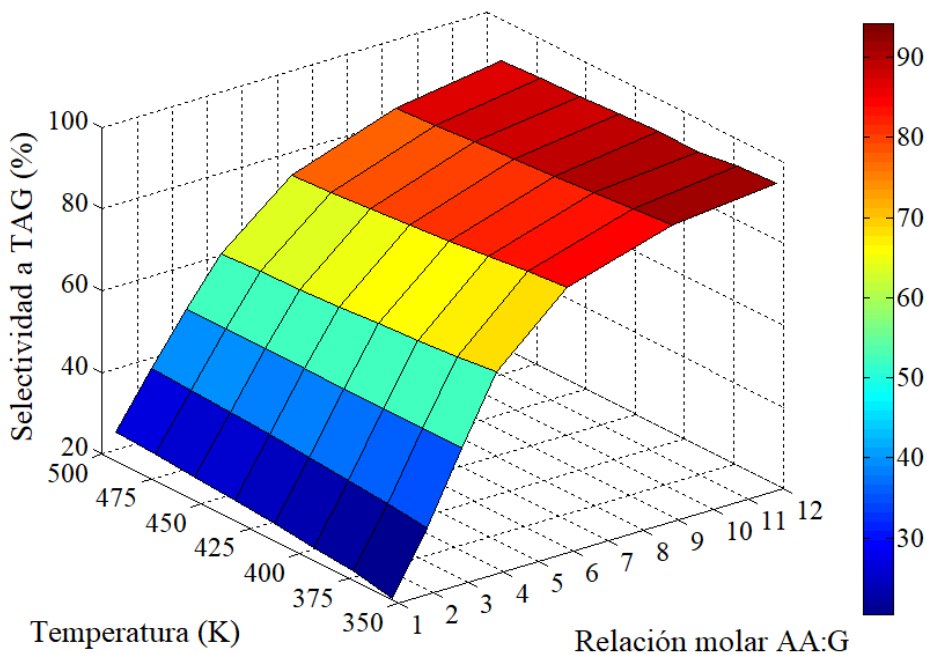


Figura 7-9. Selectividad a TAG en función de la temperatura y la relación molar de reactivos.

La reacción de esterificación de glicerol con ácido acético es una reacción de equilibrio, por lo que ciertas variables como la temperatura y la relación molar de reactivos pueden desplazar el equilibrio, favoreciendo la formación de los productos. Las Figuras 7-6 a 7-9 muestran la variación de la conversión de

glicerol y la selectividad hacia los distintos productos como función de las variables previamente mencionadas.

Con respecto al efecto térmico, la conversión de glicerol disminuye cuando aumenta la temperatura, revelando la exotermicidad global del sistema de reacción, como ya fue reportado por diversos autores [15–19]. Por otro lado, como es de esperar, el aumento de la relación AA: G conduce a un desplazamiento de la reacción hacia los productos, lo que explicaría el aumento de la conversión y la consecuente formación de 1,2-DAG y 1,3-DAG a partir de 1-MAG y 2-MAG y la formación de TAG a partir de 1,2-DAG y 1,3-DAG. Este efecto ya ha sido reportado por otros autores, quienes emplearon una gran variedad de catalizadores en su estudio, como sólidos basados en poli divinil benceno [20], zirconia funcionalizada con ácido sulfúrico [21], heteropoliácidos soportados sobre material polimérico [22], $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ [23] y SbCl_5 [24].

Como puede observarse, la relación molar AA: G afecta más fuertemente a la conversión de glicerol que la temperatura, y la mayor variación se observa para relaciones molares entre 1 y 4. Por ejemplo, a 353 K y 493 K, para una relación AA: G=1, la conversión de glicerol es de 43% y 39%, respectivamente, mientras que, para las mismas temperaturas, pero para una relación AA: G=4, las conversiones de glicerol son 98,6 % y 94%, respectivamente. No obstante, en este rango de relaciones molares AA: G, se lograría alcanzar una selectividad máxima a TAG del 68%, producto que ha recibido especial interés debido a su potencial uso como aditivo oxigenado para combustibles (ver Capítulo 1) [25]. Los resultados mostrados en las Figuras 7-6 a 7-9 indican que, a medida que se aumenta la relación molar AA: G, la conversión de glicerol aumenta junto con la selectividad a TAG, a costas de una disminución en la selectividad a 1-MAG, 2-MAG, 1,2-DAG y 1,3-DAG.

Dado que el agua es un producto de la reacción, su presencia en el glicerol crudo podría afectar el equilibrio químico de la reacción. Dado que el glicerol como subproducto de la industria del biodiesel puede contener entre un 10 y un 40% de agua, en la presente tesis se ha estudiado el efecto de la presencia de un 40% en peso de agua, lo que representa la condición más desfavorable. Los resultados se presentan en las Figuras 7-10 a 7-13.

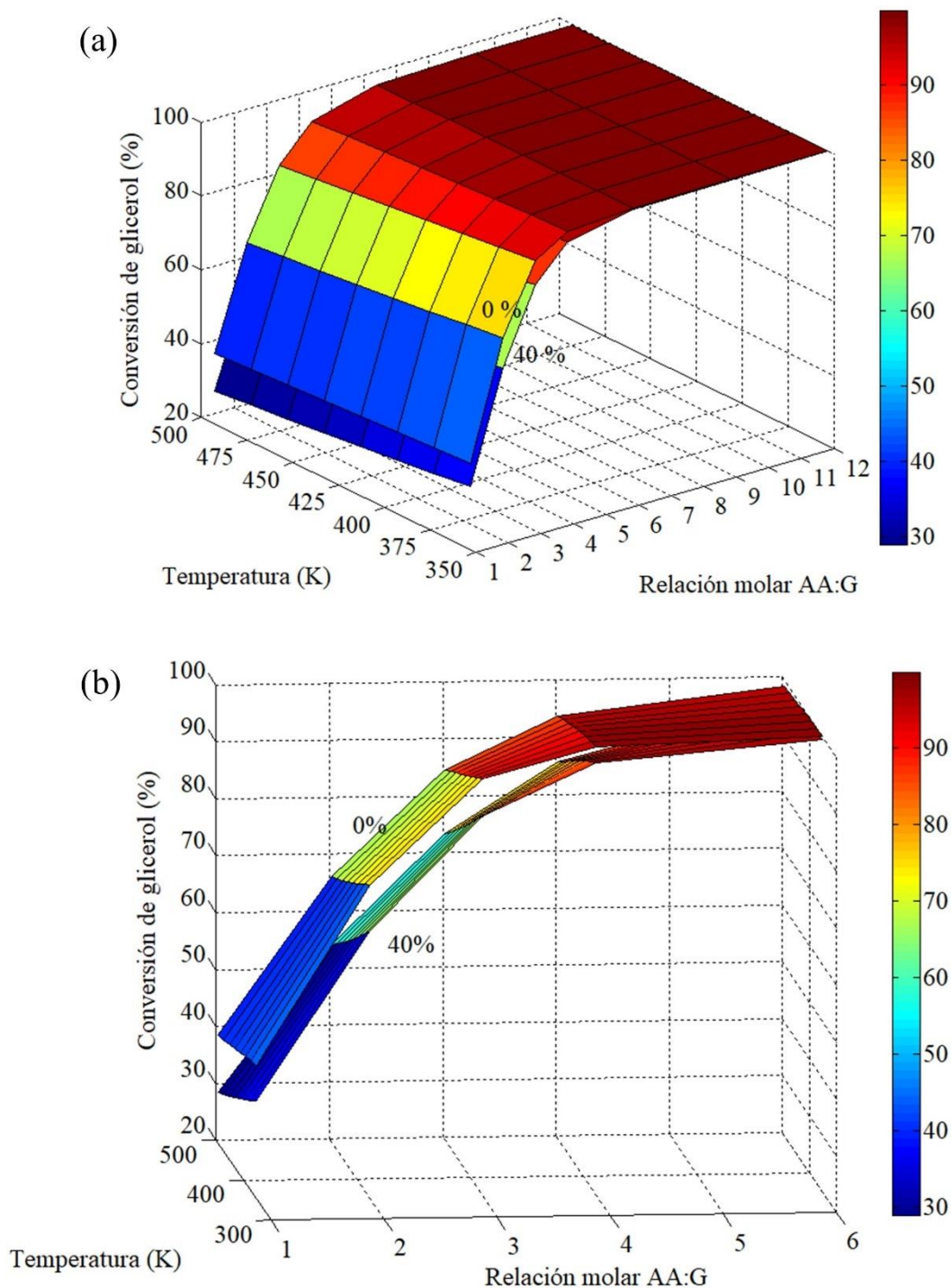


Figura 7-10. Conversión en el equilibrio en función de la temperatura y la relación molar AA: G; a) figura completa; b) zona AA: G=1-6.

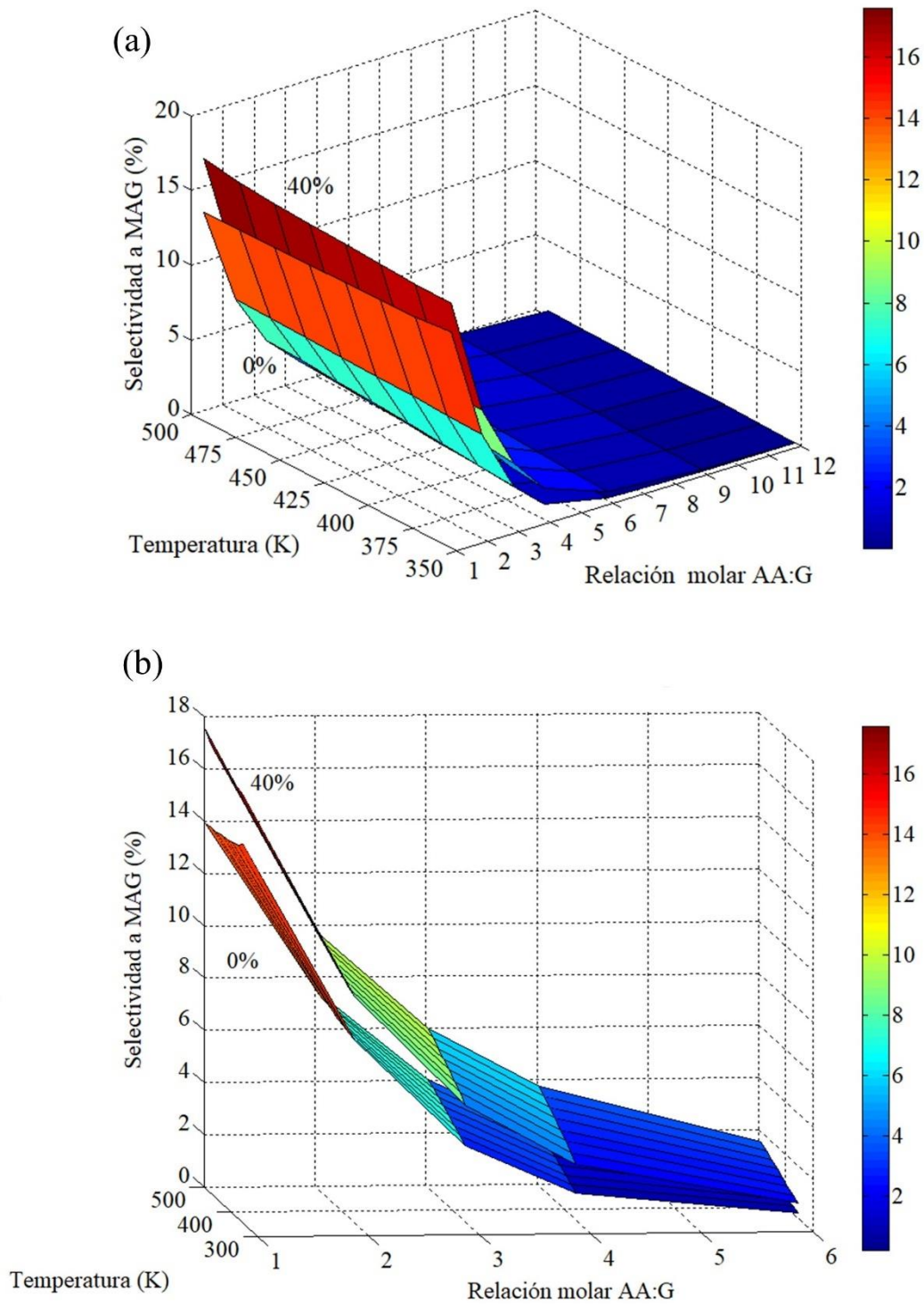


Figura 7-11. Selectividad a MAG en función de la temperatura y la relación molar AA: G; a) figura completa; b) zona AA: G=1-6.

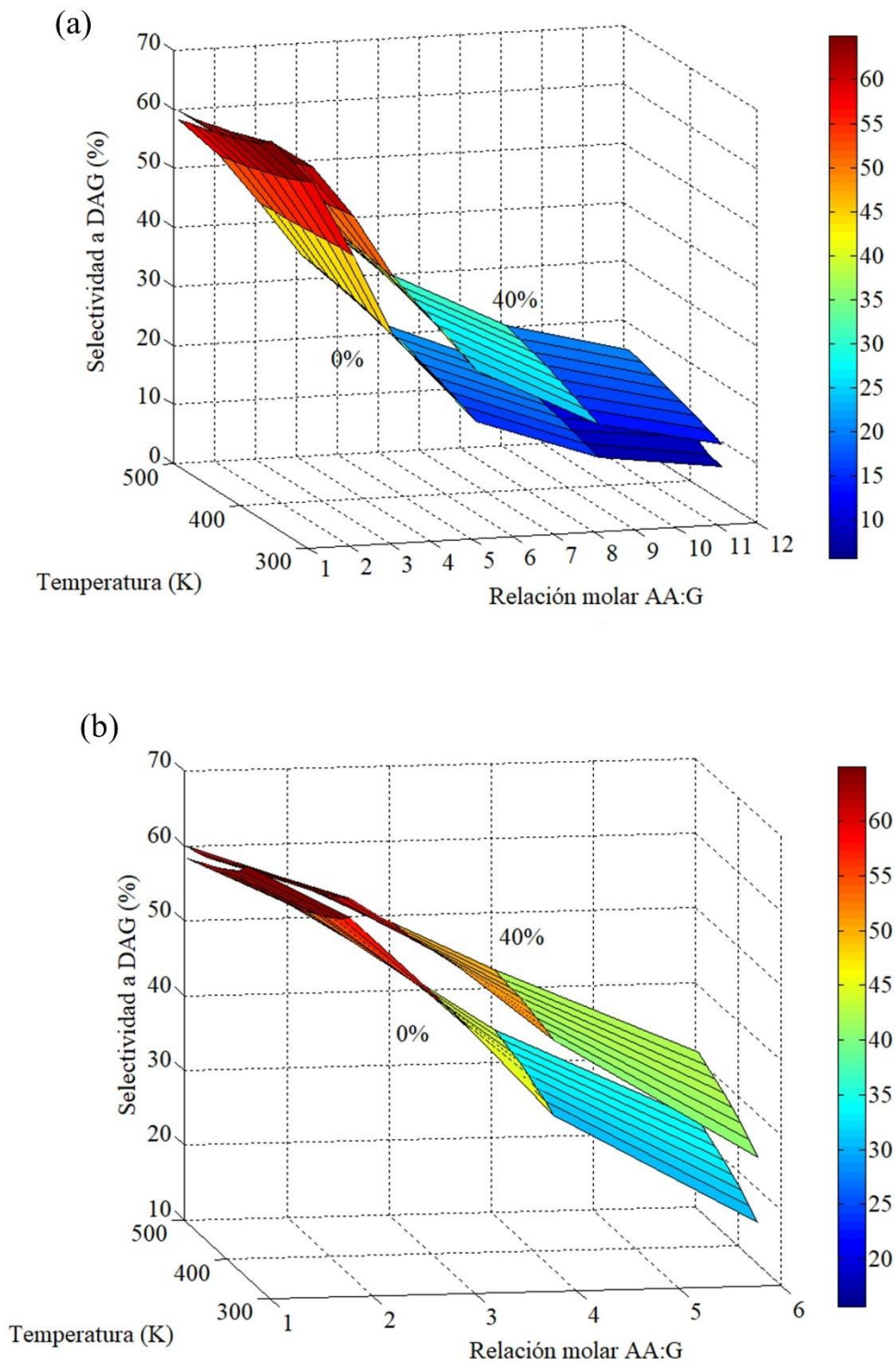


Figura 7-12. Selectividad a DAG en función de la temperatura y la relación molar AA: G; a) figura completa; b) zona AA: G=1-6.

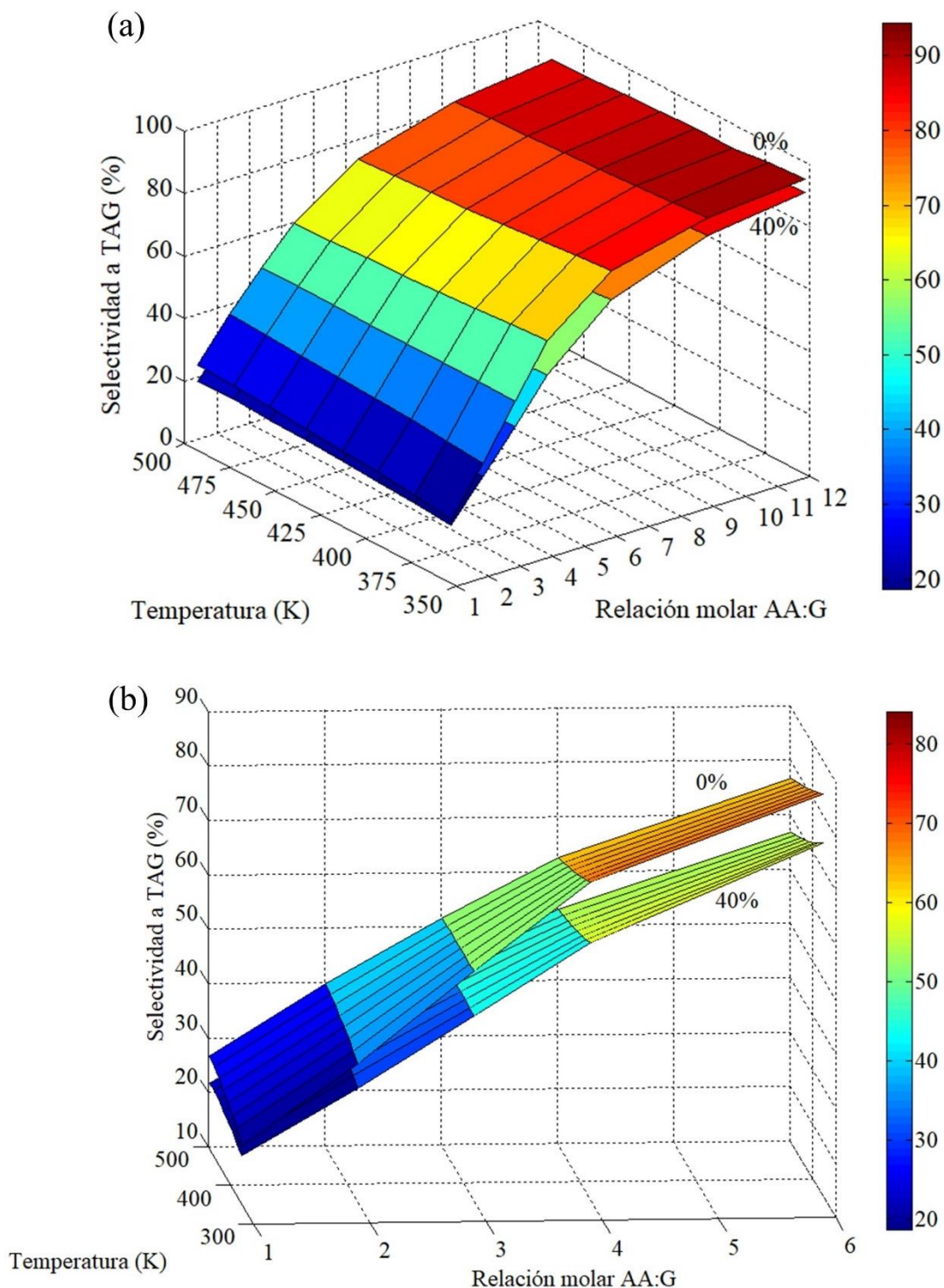


Figura 7-13. Selectividad a TAG en función de la temperatura y la relación molar AA: G; a) figura completa; b) zona AA: G=1-6.

Como se puede observar en las Figuras 7-10 a 7-13, si se incrementa el contenido inicial de agua, la conversión de glicerol y la selectividad a TAG disminuyen. Este efecto resulta ser más marcado para bajas relaciones molares AA: G y altas temperaturas. Por ejemplo, a 353 K y en ausencia de agua inicialmente, las

conversiones de glicerol alcanzadas en el equilibrio para AA: G= 1, 2, 3 y 6 son 44, 75, 93 y 99%, respectivamente, mientras que para un contenido inicial de agua del 40% en peso respecto al glicerol, las conversiones alcanzadas para las mismas relaciones AA: G son del 37, 67, 87 y 99,4 %, respectivamente.

Algunos autores han planteado la remoción de agua del medio de reacción para desplazar el equilibrio hacia los productos. En este sentido, Liu y col. llevaron a cabo la reacción a 398K, con una relación molar inicial AA: G = 8 y empleando catalizadores HZSM-5 y MCM-41. En su estudio, los autores removieron constantemente el agua producida durante la reacción, logrando alcanzar selectividades al TAG del 91,3%, superiores a las predichas por el presente estudio [15]. Por otro lado, Li y col. simularon un proceso de destilación reactiva para la producción de TAG, cuyos resultados indicaron que es posible obtener una conversión completa de glicerol con una alta selectividad a TAG por el fondo de la columna si se emplea una relación molar AA: G de 4, empleando 50 platos teóricos, una relación de reflujo entre 4 y 6 y una presión de tope de 35 kPa [19].

Con el objetivo de verificar los resultados obtenidos, se compararon los valores de conversión de glicerol y selectividad a TAG del presente estudio termodinámico con aquellos reportados por otros autores y obtenidos experimentalmente. Un resumen de estos valores se presenta en la Tabla 7-12. Como se puede observar, los sólidos presentados en la tabla alcanzaron los valores de conversión predichos, pero muchos de ellos no logran alcanzar las altas selectividades a TAG que predice el estudio termodinámico presentado en este capítulo. Este fenómeno puede ser atribuido a la naturaleza del mecanismo en serie, en combinación con las propiedades de los catalizadores empleados para llevar a cabo las reacciones.

Tabla 7-12. Comparación de los resultados del presente estudio con los reportados por otros autores. m_c : masa de catalizador referido al glicerol (%). NI: no informado.

Catalizador	AA: G	T (K)	m_c (%)	t (h)	X _G (%)		S _{TAG} (%)		Ref.
					Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	
Montmorillonita tratada con PDSA	3	393	NI	1	96	90.9	56.0	52.1	[26]
SbCl ₅	4	353	5	0.25	100	95.7	22.0	57.2	[24]
BuSnCl ₃	4	353	5	3.0	100	95.7	30.8	57.2	[27]
Y/SBA-3	4	383	4	2.5	100	93.7	55.0	56.1	[28]
Carbón sulfonado proveniente de cáscara de arroz	4	423	5	5.0	90	96.5	37.0	64.8	[29]
Reacción autocatalítica	6	393	NI	1.0	50	98.9	5.00	72.3	[30]
Reacción autocatalítica	6	393	NI	5.0	98	98.9	10.0	72.3	[30]
Amberlyst-70	6	378	5	10	100	99.8	87.6	82.9	[31]
Amberlyst-15	6	378	5	10	100	99.8	83.9	82.9	[31]
Carbón proveniente de glicerol	6	383	9	2.0	97.0	99.0	23.0	73.0	[16]
Sb ₂ O ₅	6	393	NI	3.5	96.3	98.9	12.6	72.3	[32]
Propyl-SO ₃ H-SBA-15	6	393	4	2.5	96	99.7	32.0	82.5	[33]
STA-ZrO ₂ -MCM-41	6	473	4	4.0	100	96.9	21.0	68.1	[34]
Bentonita acidificada con ácido arenosulfónico	7	373	7	3.0	100	99.8	74.0	82.9	[35]
SSZ-550	9	353	3	0.7	100	99.9	93.0	85.7	[36]
SiO ₂ -H ₃ PO ₄	9	373	5	4.0	100	99.9	22.8	84.6	[37]
Amberlyst-35	9	378	5	4.0	100	99.9	35.0	84.6	[38]
HZSM-5	9	383	11	4.5	85.6	99.8	7.70	84.0	[39]
HUSY	9	383	11	4.5	78.4	99.8	5.60	84.0	[39]
CsPWA	9	383	7	2.0	98.2	99.8	17.0	84.0	[17]
Sucrose-SBA-15-BDS	9	383	9	6.0	95	99.9	22.0	89.7	[40]
SO ₄ ²⁻ /γ-Al ₂ O ₃	9	383	5	5.0	97.0	99.8	23.1	84.0	[41]
Dowex 650C	9	393	4	6.0	99.6	99.8	37.0	83.5	[42]
-SO ₃ H/C-Si-Zr	9	423	9	5.0	97.0	99.9	93.8	88.7	[43]
20 mol% MnO ₃ /SiO ₂	10	373	10	8.0	100	99.9	50.0	90.6	[44]
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	10	393	6	4.0	100	99.9	32.3	89.7	[45]

Es importante mencionar que la esterificación de glicerol con ácido acético ocurre aún en ausencia de un catalizador, debido al efecto autocatalítico causado por el ácido acético. De hecho, Tountti y col. reportaron que, luego de 5 h de reacción, a 393 K, con una relación AA: G = 6 y en ausencia de catalizador, se logra alcanzar un 100% de conversión con una selectividad a MAG y DAG del 45%, y una selectividad a TAG del 10% [30]. Esta información resulta esencial para comparar objetivamente la performance de los diferentes sólidos.

Por otro lado, los resultados de la Tabla 7-12 indican que casi todos los catalizadores pueden alcanzar una conversión total de glicerol, lo que hace pensar que la primera etapa del mecanismo no se encuentra limitada desde el punto de vista cinético. No obstante, muchos de ellos no logran alcanzar altas selectividades a TAG, indicando que la formación y consumo de los compuestos 1,2-DAG y 1,3-DAG son las etapas más lentas, tal y como fue demostrado por Tonutti y col. [30]. Por esto, la formación de TAG puede maximizarse si se optimizan las propiedades de los catalizadores empleados.

En este sentido, Liu y col. demostraron la importancia de la acidez del catalizador y la eficiencia de la difusión de los reactivos y productos para alcanzar altas selectividades a TAG, dado que esta molécula requiere espacio para difundir dentro de los poros, debido a su gran tamaño (~4.5 nm) [15]. Estos resultados podrían explicar algunos resultados obtenidos en la Tabla 7-12. Por ejemplo, si la performance del catalizador Sb_2O_5 (que presenta un tamaño de poro de 18 nm y una densidad ácida Brønsted de 0,035 mmol g^{-1}) se compara con la reacción autocatalítica, puede observarse que la contribución del sólido es casi despreciable: la reacción en ausencia de catalizador conduce un 98% de conversión de glicerol y una selectividad a TAG del 10%, mientras que el catalizador mencionado alcanzó una conversión de glicerol del 96,3% con una selectividad a TAG del 12,6%. Este resultado puede ser atribuido a la baja densidad de sitios ácidos del catalizador empleado [32].

Por otra parte, Ekinci y Oktar reportaron la síntesis hidrotérmica de un catalizador MCM-41, modificado con ácido silicotungstico y zirconia, el cual alcanzó conversión completa de glicerol, con una selectividad a TAG del 21%. Si bien la presencia del ácido silicotungstico asegura la presencia de sitios ácidos fuertes, el tamaño de poro del sólido (1,9 nm) dificulta la difusión de reactivos y productos, lo que explicaría los resultados obtenidos [34].

Considerando estos aspectos, los esfuerzos en el desarrollo de nuevos catalizadores sólidos deben focalizarse en la obtención de altas selectividades a TAG, en vez de maximizar sólo la conversión de glicerol.

A modo de resumen, la Figura 7-14 presenta el rendimiento a TAG para diferentes sistemas catalíticos, calculado como el producto de la selectividad y la conversión de glicerol, en función del tamaño de poro promedio y la densidad de sitios ácidos. Los datos fueron extraídos de la Tabla 7-12, considerando sólo aquellos trabajos que reportaron adecuadamente las propiedades texturales y ácidas de los catalizadores.

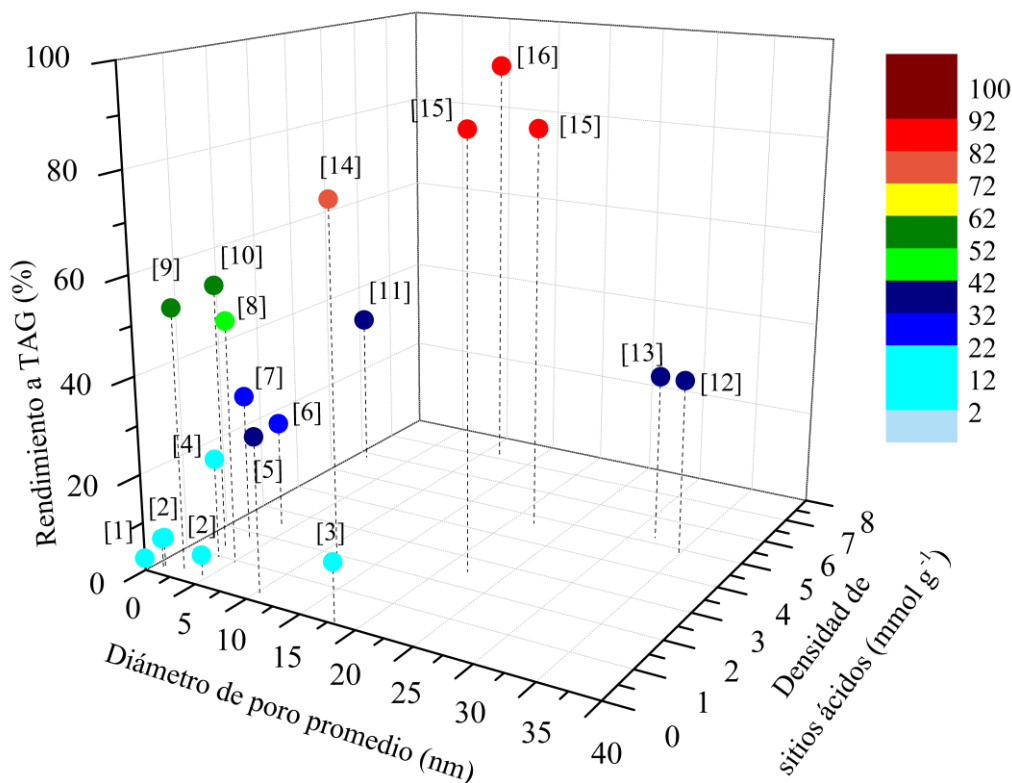


Figura 7-14. Rendimiento a TAG reportado en función de la densidad de sitios ácidos y el diámetro de poro promedio. Referencias: [1]-[16], [2]-[39], [3]-[32], [4]-[40], [5]-[46], [6]-[41], [7]-[33], [8]-[44], [9]-[26], [10]-[28], [11]-[29], [12]-[42], [13]-[38], [14]-[35], [15]-[31], [16]-[43].

Como puede observarse en la Figura 7-14, la distribución de los puntos indica que en general, para obtener altos rendimientos a TAG, un catalizador debe presentar características ácidas y texturales apropiadas. Materiales como resinas Amberlyst-15 y Amberlyst-70, carbones mesoporosos acidificados ($-\text{SO}_3\text{H}/\text{C}-\text{Si}-\text{Zr}$) y zirconia sulfatada (SSZ-550) combinan una alta densidad de sitios con altos diámetros de poro, lo que permite obtener altos rendimientos a TAG, similares a los predichos en el presente estudio [26,28,31,35,43]. También puede observarse que algunos autores no hay alcanzado altos rendimientos a TAG, aún empleando resinas de intercambio, como Dowex 650C y Amberlyst-35 [38,42].

Como ejemplo de esto, rendimientos a TAG del 88 y 84% pueden ser obtenidos empleando catalizadores como resinas Amberlyst-70 y Amberlyst-15, las cuales presentan alta densidad de sitios Brønsted (2.55 and 4.70 mmol g^{-1} , respectivamente) y diámetros de poro de 22 y 30 nm, respectivamente [31]. Por otra parte, otros sistemas catalíticos, como carbones mesoporosos acidificados ($-\text{SO}_3\text{H}/\text{C}-\text{Si}-\text{Zr}$) presentan una densidad de sitios de 7 mmol g^{-1} con un diámetro de poro de 10-20 nm, propiedades que resultaron apropiadas para alcanzar selectividades a TAG del 94% bajo las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 7-12 [43]. Finalmente, Abida y col. sintetizaron zirconia sulfatada (SSZ-550), la cual

alcanzó una selectividad a TAG del 93%, debido a la presencia de alta densidad de sitios ácidos ($\sim 5 \text{ mmol g}^{-1}$) debido a la presencia de grupos $\text{SO}_4^- \text{H}^+$ [36].

7.4 Estudio experimental de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético empleando el material compuesto de sílice-resina-bentonita

El material compuesto activado de sílice-resina-bentonita desarrollado en este trabajo de tesis, CB0,5-90, posee una superficie específica total de $446 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ con una contribución del 90% de mesoporosidad y una densidad de sitios ácidos tipo Brønsted de $4,1 \text{ mmol}$ por gramo de bentonita, debido a la presencia de grupos $-\text{SiOH}_2^+$ superficiales y protones en el espacio interlaminar. Estas propiedades indican que este sólido podría ser empleado como catalizador en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

La principal diferencia entre la reacción de acetalización de glicerol y la de esterificación, es que en la segunda el ácido acético proporciona protones al medio de reacción, los cuales constituyen sitios activos que contribuyen al avance de la reacción. Por este motivo, en primer lugar, se exhiben los resultados del estudio de la reacción en ausencia de catalizador, dado que su análisis es necesario para determinar la contribución neta del sólido a los resultados finales, que buscan maximizar la selectividad a los compuestos más sustituidos, como el TAG.

7.4.1 Estudio de la reacción en ausencia de catalizador

Como se discutió en este capítulo, la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético ocurre en ausencia de un catalizador, dado que el protón proveniente del ácido acético cataliza la reacción. Por este motivo, resulta necesario estudiar la evolución de la reacción en ausencia de catalizador, para luego poder establecer la contribución del sólido a los resultados finales de conversión y selectividad. Para ello, se llevaron a cabo reacciones a diferente temperatura ($80\text{-}200^\circ\text{C}$), modificando el tiempo de reacción ($5\text{-}120 \text{ min}$). Además, se seleccionó una relación molar de ácido acético a glicerol (AA:G) de 6, dado que, de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio termodinámico presentados en este capítulo, mayores relaciones no contribuyen significativamente a la evolución de la reacción. Los resultados se muestran en la Figura 7-15.

Como se puede observar, al inicio de la reacción se forma primeramente MAG, producto de la adición de una molécula de ácido acético a la molécula de glicerol. Conforme el tiempo de reacción aumenta, se adicionan dos y tres moléculas más de ácido, conduciendo a la formación de DAG y TAG, respectivamente, lo que aumenta la selectividad a estos productos. Este comportamiento se replica en las cuatro condiciones de temperatura estudiadas. Además, como primer resultado a destacar, puede observarse que a partir de los 120°C la reacción en ausencia de catalizador es muy rápida, alcanzando el 60% de conversión de glicerol a 120°C en 30 min, mientras que a 160°C y para el mismo tiempo se alcanzan niveles

de conversión cercanos al 95%. En este sentido, la reacción evoluciona más rápidamente a medida que se aumenta la temperatura, alcanzando conversión casi completa de glicerol a menores tiempos de reacción. Además, conforme se aumenta la temperatura, la selectividad a los compuestos más sustituidos (DAG y TAG) es mayor. Por ejemplo, a 120°C y 30 min la selectividad a MAG es del 85% y a DAG es del 15%, mientras que a 160°C y el mismo tiempo de reacción, la selectividad a MAG disminuye a un 55% la selectividad a DAG aumenta al 40%. Por otro lado, es importante mencionar que la selectividad a TAG no supera el 25% aún a 200°C, mientras que el estudio termodinámico predice selectividades superiores.

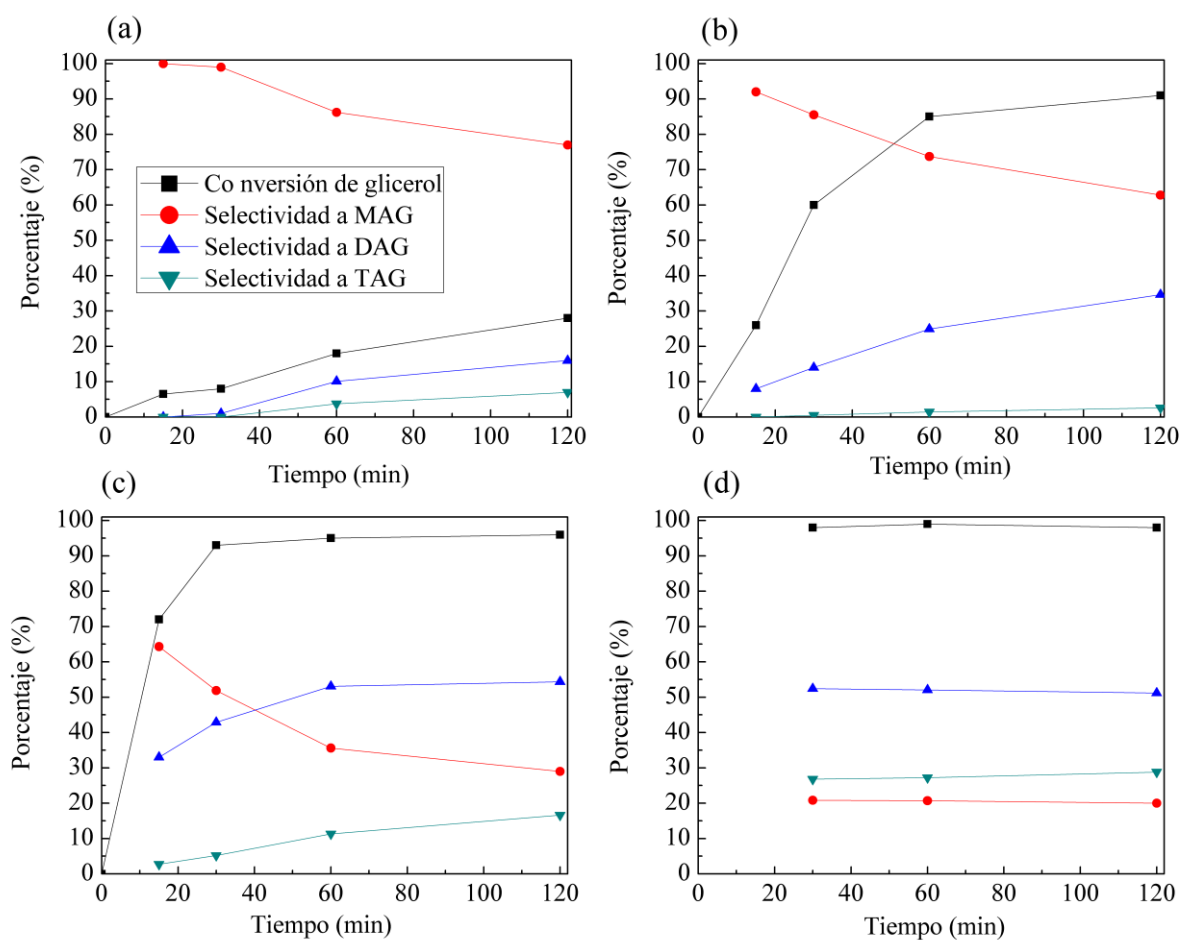


Figura 7-15. Resultados de la reacción autocatalítica; a) $T=80^{\circ}\text{C}$; b) $T=120^{\circ}\text{C}$; c) $T=160^{\circ}\text{C}$; d) $T=200^{\circ}\text{C}$.

7.4.2 Evaluación del material compuesto de sílice-resina-bentonita CB0,5-90

Las experiencias de reacción, en presencia del material compuesto CB0,5-90 como catalizador heterogéneo, fueron realizadas empleando una masa de catalizador de 400 mg, con una relación AA: G de 6, durante 60 min, variando la temperatura entre 80 y 160°C. Los resultados se muestran en la Figura 7-16.

Como se puede observar, a 80°C la conversión de glicerol aumenta del 18% al 39% debido a la presencia del catalizador. Sin embargo, la selectividad a los productos no se modifica, posiblemente debido a la baja temperatura y al bajo nivel de conversión.

Cuando se aumenta la temperatura a 120°C, la presencia del catalizador CB0,5-90 logra aumentar la conversión desde un 85% a un 95%. Además, la selectividad a DAG se duplica: se alcanza un 49% en presencia del sólido, mientras que la homogénea conduce a un 25%, con la consecuente disminución de la selectividad a MAG desde un 74% a un 47% y un aumento de la selectividad a TAG desde un 1,4% a un 3,6%.

Al aumentar la temperatura de reacción a 160°C, la presencia del catalizador CB0,5-90 conduce a conversión total del glicerol, mientras que, si se comparan las selectividades de los productos con la reacción homogénea, la selectividad a MAG disminuye desde un 35,6% a un 20,8%, con el consecuente aumento de selectividad a DAG desde un 53% a un 58% y a TAG desde un 11 a un 21%.

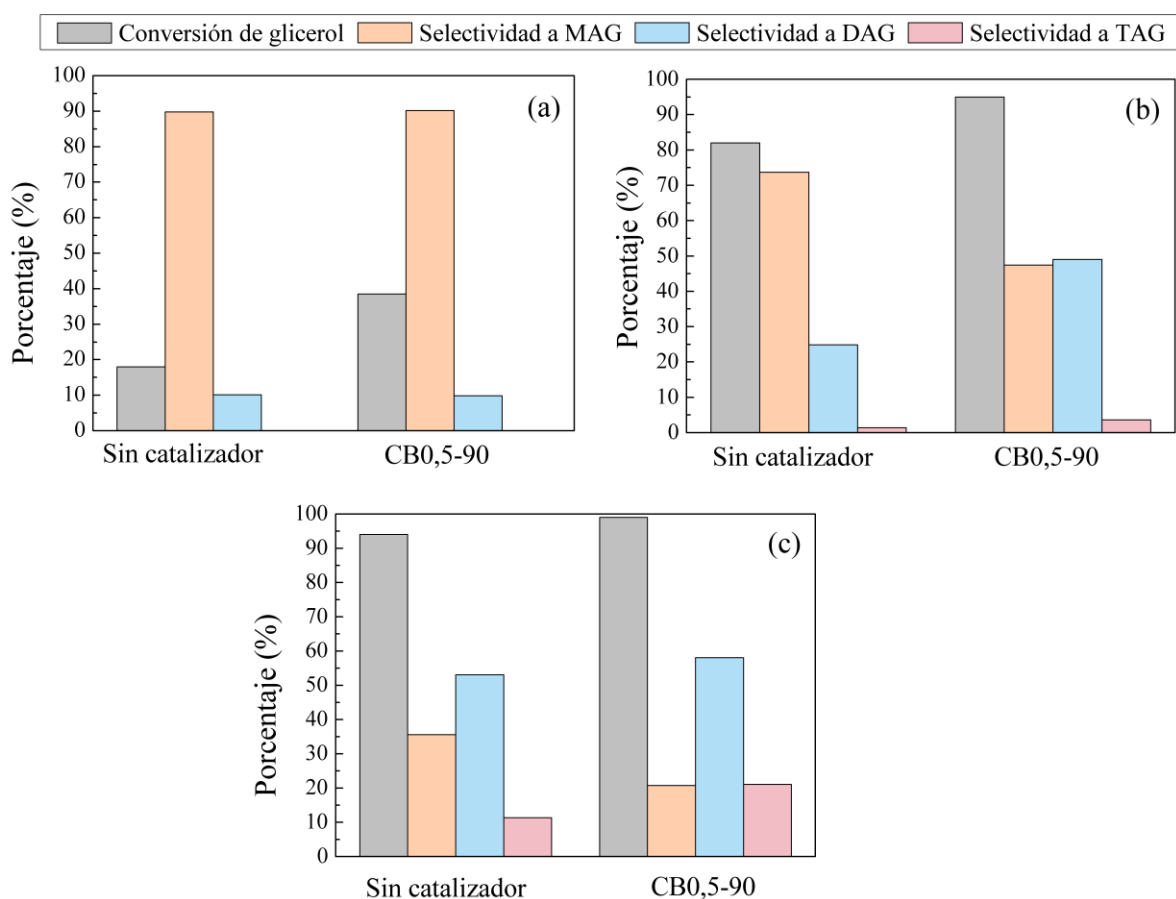


Figura 7-16. Efecto del agregado de catalizador sobre la conversión de glicerol y selectividad a los productos en función de la temperatura: a) 80°C, b) 120°C, c) 160°C.

Como estrategia para favorecer el avance de la conversión y la selectividad hacia los productos más sustituidos se planteó llevar a cabo la reacción en dos etapas: la primera en ausencia de catalizador hasta alcanzar conversión completa de glicerol y la segunda introduciendo el sólido. Para ello, se llevó a cabo una reacción en ausencia de catalizador a 160°C, 120 min y una relación AA: G=6. Luego, el reactor se enfrió, se introdujeron 400 mg de sólido y se volvió a iniciar la reacción a 160°C durante otros 60 min. En la Figura 7-17 se muestran los resultados obtenidos de selectividad hacia los productos. Al finalizar la primera etapa se obtiene un 99% de conversión de glicerol, con un 30% de selectividad a MAG, un 55% de selectividad a DAG y un 15% de selectividad a TAG. Luego, al finalizar la segunda etapa se observa un avance significativo de la reacción: la selectividad a TAG se incrementa al 48%, mientras que la selectividad a DAG aumenta al 47%, con un decremento de la selectividad a MAG hasta un 5%. Esta estrategia de reacción resulta favorable para lograr una alta selectividad hacia los productos más sustituidos, los cuales resultan ser los más interesantes desde el punto de vista comercial.

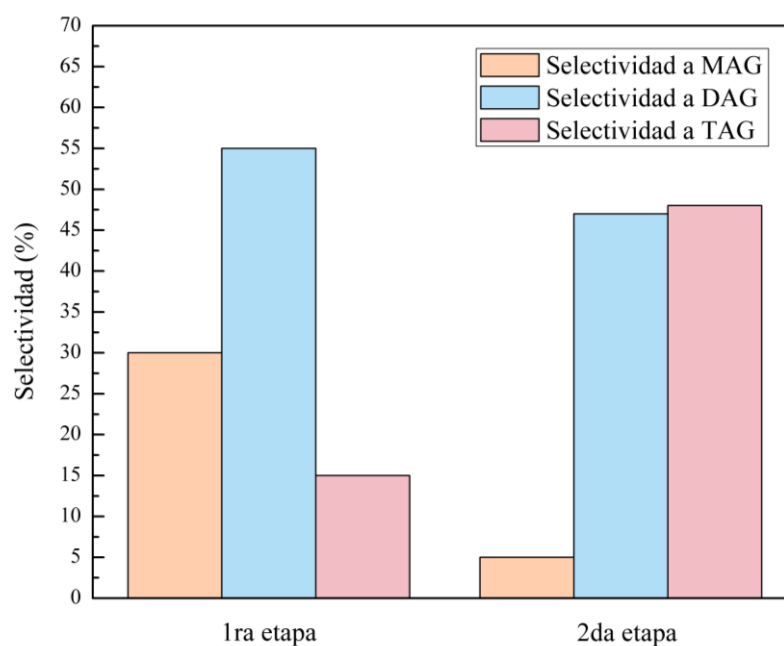


Figura 7-17. Reacción en dos etapas: 1ra etapa en ausencia de catalizador ($t=120$ min) y 2da etapa con 400 mg de sólido CB0,5-90 ($t=60$ min). Condiciones: $T=160^{\circ}\text{C}$, $A: G=6$.

Como conclusión de estos primeros resultados experimentales, puede observarse que el material compuesto CB0,5-90 es activo en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, pero la densidad de sitios ácidos no es suficiente como para observar un cambio significativo respecto a la reacción en ausencia de catalizador, sobre todo a bajas temperaturas (80°C). Como perspectiva, es posible mejorar este catalizador con la generación de una mayor cantidad de sitios ácidos.

7.5 Conclusiones parciales

En el presente capítulo se estudió el equilibrio químico de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético mediante el método de minimización de energía libre de Gibbs, modificando la temperatura, la relación molar de reactivos y considerando una cantidad inicial de agua. En base a los resultados obtenidos se puede concluir:

- Los métodos empleados lograron predecir satisfactoriamente las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos involucrados en la reacción. Para aquellos compuestos cuyos datos se encuentran disponibles en bases de datos (glicerol, triacetin glicerina, ácido acético, 1-monoacetin glicerina y 1,2-diacetin glicerina) las propiedades de formación han sido predichas con errores inferiores al 5% en todos los casos. Este resultado proporciona confianza para estimar los datos de aquellos compuestos cuyos datos no se encuentran disponibles en la bibliografía, como el 1-MAG, 2-MAG, 1,2-DAG y 1,3-DAG.
- El método de cálculo seleccionado ha permitido predecir satisfactoriamente las composiciones en el equilibrio, luego de ser comparadas con los valores obtenidos experimentalmente y reportados por diversos autores. En base a estos resultados, se puede concluir que:
 - La reacción estudiada es globalmente exotérmica, lo que se evidencia al disminuir la conversión de equilibrio con el aumento de temperatura en el rango estudiado (80-230°C). Por ejemplo, para una relación AA: G=3, a 80°C la conversión de glicerol en el equilibrio es del 93%, mientras que a 220°C es del 85%.
 - La relación molar AA: G afecta más fuertemente a la conversión de glicerol que la temperatura, y la mayor variación se observa para relaciones molares entre 1 y 4. Por ejemplo, a 80°C y 220°C, para una relación AA: G=1, la conversión de glicerol es de 43% y 39%, respectivamente, mientras que, para las mismas temperaturas, pero para una relación AA: G=4, las conversiones de glicerol son 98,6 % y 94%, respectivamente.
 - El estudio termodinámico permite afirmar que es posible alcanzar altas conversiones de glicerol con altas selectividades a TAG. No obstante, muchos autores no lograron alcanzar estos valores, lo que se debe a las propiedades fisicoquímicas y texturales de los catalizadores empleados. Esto demuestra que las propiedades del catalizador empleado resultan cruciales para lograr alcanzar altas selectividades a TAG, principalmente una alta densidad de sitios ácidos fuertes en combinación con un gran diámetro de poro.

Con respecto a los resultados preliminares de la evaluación del material compuesto de sílice-resina-bentonita activado (CB0,5-90), puede concluirse que:

- Los mayores avances de reacción fueron obtenidos 120°C, dado que se logra duplicar la selectividad a DAG: se alcanza un 49% en presencia del sólido, mientras que la homogénea

conduce a un 25%, con la consecuente disminución de la selectividad a MAG desde un 74% a un 47% y un aumento de la selectividad a TAG desde 1,4% a 3,6%, respectivamente.

- Una estrategia interesante es llevar a cabo la reacción de esterificación en dos etapas. De la primera etapa sin catalizador a 160°C, se obtiene un 99% de conversión de glicerol, con un 30% de selectividad a MAG, un 55% de selectividad a DAG y un 15% de selectividad a TAG. Al finalizar la segunda etapa, por el agregado del catalizador (CB0,5-90), la selectividad a TAG aumentó a 48%, la selectividad a DAG aumentó a 47%, mientras que la selectividad a MAG disminuyó a 5%.
- Es evidente que para conseguir mayores selectividades a DAG y TAG se deberá aumentar la concentración de sitios ácidos en el material compuesto, lo que se analiza en las perspectivas en el Capítulo 8.

7.6 Referencias

- [1] Y. Lwin, Chemical Equilibrium by Gibbs Energy Minimization on Spreadsheets, *Int. J. Eng. Educ.* 16 (2000) 335–339.
- [2] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*, 6th ed., MCGRAW-HILL, n.d.
- [3] T. Yamada, R.D. Gunn, Saturated Liquid Molar Volumes. the Rackett Equation, *J. Chem. Eng. Data.* 18 (1973) 234–236. <https://doi.org/10.1021/jc60057a006>.
- [4] P. Bruce E., P. John M., O. John P., *Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill Education, 2001.
- [5] 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>.
- [6] Y. Nannoolal, J. Rarey, D. Ramjugernath, W. Cordes, Estimation of pure component properties: Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions, *Fluid Phase Equilib.* 226 (2004) 45–63. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.09.001>.
- [7] J. Walton, Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1395–1403. <https://doi.org/10.1351/pac198961081395>.
- [8] D.W. Green, R.H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed., The McGraw-Hill Companies, Inc., 2008.
- [9] National institute of standards and technology (NIST), (n.d.). <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>.
- [10] A. Kayode Coker, *Fortran Programs for Chemical Process Design Analysis and Simulation*, 1°, Elsevier, 1995.
- [11] J.C. Phillips, N. Bureau, C.W. Wcooncoo, Correlation of Liquid Heat Capacities for Carboxylic

- Esters, 21 (2000) 228–232.
- [12] X. Zhu, D.M. Phinney, S. Paluri, D.R. Heldman, Prediction of Liquid Specific Heat Capacity of Food Lipids, *J. Food Sci.* 83 (2018) 992–997. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14089>.
- [13] J. Speight, *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th ed., McGraw-Hill Education LLC, 2005.
- [14] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.* 21 (1975) 1086–1099. <https://doi.org/10.1002/aic.690210607>.
- [15] J. Liu, Z. Wang, Y. Sun, R. Jian, P. Jian, D. Wang, Selective synthesis of triacetin from glycerol catalyzed by HZSM-5/MCM-41 micro/mesoporous molecular sieve, *Chinese J. Chem. Eng.* 27 (2019) 1073–1078. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.09.013>.
- [16] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, M. Paniagua, Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: Synthesis of bioadditives to petrol fuel, *Energy and Fuels.* 21 (2007) 1782–1791. <https://doi.org/10.1021/ef060647q>.
- [17] G.A. Bedogni, C.L. Padró, N.B. Okulik, A combined experimental and computational study of the esterification reaction of glycerol with acetic acid, *J. Mol. Model.* 20 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00894-014-2167-y>.
- [18] P. Arun, S.M. Pudi, P. Biswas, Acetylation of Glycerol over Sulfated Alumina: Reaction Parameter Study and Optimization Using Response Surface Methodology, *Energy and Fuels.* 30 (2016) 584–593. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01901>.
- [19] H. Li, J. Li, X. Li, X. Gao, Esterification of glycerol and acetic acid in a pilot-scale reactive distillation column: Experimental investigation, model validation, and process analysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 89 (2018) 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.05.009>.
- [20] R. Mou, X. Wang, Z. Wang, D. Zhang, Z. Yin, Y. Lv, Z. Wei, Synthesis of fuel bioadditive by esterification of glycerol with acetic acid over hydrophobic polymer-based solid acid, *Fuel.* 302 (2021) 121175. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121175>.
- [21] 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/10.1016/j.jiec.2011.05.008>.
- [22] S. Magar, G.T. Mohanraj, S.K. Jana, C. V Rode, Synthesis and characterization of supported heteropoly acid : Efficient solid acid catalyst for glycerol esterification to produce biofuel additives, *Inorg. Nano-Metal Chem.* 0 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1737817>.
- [23] K. Abida, B. Chudasama, A. Ali, Development and functionalization of magnetic nanoparticles as stable and reusable catalysts for triacetin synthesis, *New J. Chem.* 44 (2020) 9365–9376. <https://doi.org/10.1039/d0nj00488j>.
- [24] F.M.R.S. Altino, D.S. da Silva, J.H. Bortoluzzi, S.M.P. Meneghetti, Investigation of glycerol acetylation in the presence of Sb catalysts, *Biomass Convers. Biorefinery.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01318-y>.

- [25] Y. Sun, J. Hu, S. An, Q. Zhang, Y. Guo, D. Song, Q. Shang, Selective esterification of glycerol with acetic acid or lauric acid over rod-like carbon-based sulfonic acid functionalized ionic liquids, *Fuel*. 207 (2017) 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.073>.
- [26] N.J. Venkatesha, Y.S. Bhat, B.S.J. Prakash, Volume accessibility of acid sites in modified montmorillonite and triacetin selectivity in acetylation of glycerol, *RSC Adv.* 6 (2016) 45819–45828. <https://doi.org/10.1039/c6ra05720a>.
- [27] D.S. da Silva, F.M.R.S. Altino, J.H. Bortoluzzi, S.M.P. Meneghetti, Investigation of Sn(IV) catalysts in glycerol acetylation, *Mol. Catal.* 494 (2020) 111130. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111130>.
- [28] M.S. Khayoon, S. Triwahyono, B.H. Hameed, A.A. Jalil, Improved production of fuel oxygenates via glycerol acetylation with acetic acid, *Chem. Eng. J.* 243 (2014) 473–484. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.027>.
- [29] T.S. Galhardo, N. Simone, M. Gonçalves, F.C.A. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho, Preparation of sulfonated carbons from rice husk and their application in catalytic conversion of glycerol, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1 (2013) 1381–1389. <https://doi.org/10.1021/sc400117t>.
- [30] L.G. Tonutti, B.O. Dalla Costa, H.P. Decolatti, G. Mendow, C.A. Querini, Determination of kinetic constants for glycerol acetylation by particle swarm optimization algorithm, *Chem. Eng. J.* 424 (2021) 130408. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130408>.
- [31] S. Kale, S.B. Umbarkar, M.K. Dongare, R. Eckelt, U. Armbruster, A. Martin, Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidic ion-exchange resins as catalyst and toluene as an entrainer, *Appl. Catal. A Gen.* 490 (2015) 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.059>.
- [32] W. Hu, Y. Zhang, Y. Huang, J. Wang, J. Gao, J. Xu, Selective esterification of glycerol with acetic acid to diacetin using antimony pentoxide as reusable catalyst, *J. Energy Chem.* 24 (2015) 632–636. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.08.001>.
- [33] B.O. Dalla Costa, H.P. Decolatti, M.S. Legnoverde, C.A. Querini, Influence of acidic properties of different solid acid catalysts for glycerol acetylation, *Catal. Today.* 289 (2017) 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.015>.
- [34] E. Kaya Ekinci, N. Oktar, Production of value-added chemicals from esterification of waste glycerol over MCM-41 supported catalysts, *Green Process. Synth.* 8 (2019) 128–134. <https://doi.org/10.1515/gps-2018-0034>.
- [35] M. Tangestanifard, H.S. Ghaziaskar, Arenesulfonic acid-functionalized bentonite as catalyst in glycerol esterification with acetic acid, *Catalysts.* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/catal7070211>.
- [36] K. Abida, A. Ali, Sulphuric acid - functionalized siliceous zirconia as an efficient and reusable catalyst for the synthesis of glycerol triacetate, *Chem. Pap.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01189-z>.
- [37] R. Manurung, M. Dedi Anggreawan, A. Gery Siregar, Triacetin production using SiO₂-H₃PO₄ catalysts derived from bamboo leaf biomass waste for esterification reactions of glycerol and acetic

- acid, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 801 (2020). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/801/1/012052>.
- [38] X. Liao, Y. Zhu, S.G. Wang, Y. Li, Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 988–993. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.015>.
- [39] L. Zhou, E. Al-Zaini, A.A. Adesina, Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts, *Fuel*. 103 (2013) 617–625. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.042>.
- [40] J. Goscianska, A. Malaika, A facile post-synthetic modification of ordered mesoporous carbon to get efficient catalysts for the formation of acetins, *Catal. Today*. 357 (2020) 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.049>.
- [41] S.A. Rane, S.M. Pudi, P. Biswas, Esterification of glycerol with acetic acid over highly active and stable alumina-based catalysts: A reaction kinetics study, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 30 (2016) 33–45. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2093>.
- [42] D.M. Reinoso, D.E. Boldrini, Kinetic study of fuel bio-additive synthesis from glycerol esterification with acetic acid over acid polymeric resin as catalyst, *Fuel*. 264 (2020) 116879. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116879>.
- [43] S. Kumar, N. Viswanadham, S.K. Saxena, A. Selvamani, J. Diwakar, A.H. Al-Muhtaseb, Single-pot template-free synthesis of a glycerol-derived C-Si-Zr mesoporous composite catalyst for fuel additive production, *New J. Chem.* 44 (2020) 8254–8263. <https://doi.org/10.1039/d0nj00523a>.
- [44] J.E.A. Chem, T. V Kotbagi, S.L. Pandhare, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, In situ Formed Supported Silicomolybdic Heteropolyanions : Efficient Solid Catalyst for Acetylation of Glycerol, 2 (2015). <https://doi.org/10.4172/2380-2391.1000160>.
- [45] X. Liao, Y. Zhu, S.G. Wang, H. Chen, Y. Li, Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.021>.
- [46] S. Zhu, X. Gao, F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid, *J. Catal.* 306 (2013) 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.026>.

Capítulo 8

Conclusiones y perspectivas

8.1 Conclusiones

La producción de biocombustibles líquidos es una de las vías de valorización de la biomasa más desarrollada a nivel internacional, siendo aprovechada principalmente por aquellos países que poseen una gran disponibilidad de este recurso. Dentro de los biocombustibles de primera generación, el biodiesel obtenido a partir del aceite de soja, junto con el bioetanol obtenido a partir de la caña de azúcar y de maíz, constituyen los dos tipos de biocombustibles más utilizados en el mundo. En términos numéricos, la producción mundial de biodiesel y bioetanol ha experimentado un aumento del 928% entre el año 2000 y 2019. Este comportamiento se debe a las políticas implementadas por los gobiernos para fomentar la utilización de biocombustibles, como el establecimiento de un porcentaje obligatorio en el gasoil, los impuestos preferenciales y algunos subsidios, sumado a la mayor demanda de biocombustibles. En particular, Argentina ha sido uno de los países que ha aprovechado su gran superficie y fertilidad de suelos, desarrollando notoriamente el sector de biocombustibles durante las últimas dos décadas.

Durante la producción de biodiesel, se obtiene aproximadamente un 10% en peso de glicerol como subproducto. Si bien el glicerol es empleado en diversas industrias, como alimentos, cosméticos y fármacos, la oferta resulta superior a la demanda y, por esta razón, Argentina exporta el excedente. Por este motivo, la transformación química del glicerol constituye una oportunidad para aumentar la cadena de valor de este compuesto, pudiendo luego Argentina exportar productos de mayor valor agregado.

Dada la reactividad que presenta la molécula de glicerol, ésta puede ser utilizada como molécula precursora de muchos otros compuestos químicos de interés industrial a través de diferentes reacciones, como la oxidación, deshidratación, esterificación, eterificación, oligomerización, ciclación, hidrogenólisis, reformado, etc. En particular, en este trabajo de tesis se han seleccionado para su estudio dos tipos de reacciones de condensación: la acetalización de glicerol con acetona, que conduce a la formación de (2,2-dimetil-1,3-dioxan-4-il) metanol, conocido por el nombre de solketal, y la esterificación de glicerol con ácido acético, que conduce a la formación de acetatos de glicerol. El motivo de la selección de estas reacciones radica en el particular interés de los productos sintetizados a partir de cada una como aditivos para combustibles, debido a que éstos compuestos pueden mejorar el octanaje y reducir la formación de gomas, reemplazando a su vez a aquellos aditivos que provienen actualmente de la industria petroquímica.

Por este motivo, a lo largo de los últimos años, el número de publicaciones relacionadas con las reacciones estudiadas en esta tesis ha aumentado fuertemente, evidenciando el creciente interés en la temática. En particular, aquellos países que más han contribuido al desarrollo de trabajos científicos y patentes son los que tienen capacidad de producción de biodiesel y, por lo tanto, disponibilidad de glicerol.

Además del aprovechamiento del glicerol, las reacciones estudiadas en esta tesis presentan una característica en común: ambas requieren de catalizadores ácidos para poder llevarse a cabo. En este sentido, dado que Argentina posee yacimientos de arcilla tipo bentonita de gran calidad, este trabajo de tesis plantea la síntesis de catalizadores basados en bentonitas activadas por tratamiento con ácido nítrico (HNO_3).

La disponibilidad de glicerol, sumada a la de yacimientos de bentonita ubicados en Argentina, representan dos oportunidades para el desarrollo de una industria nacional en relación con el aprovechamiento de la biomasa como fuente de moléculas precursoras de compuestos de interés industrial.

Del trabajo de tesis presentado, es posible destacar las principales conclusiones que se detallan a continuación.

- Con respecto a los catalizadores:

Se ha logrado sintetizar catalizadores ácidos preparados a partir una bentonita extraída del Lago Pellegrini, en la provincia de Río Negro, Argentina. La arcilla natural tiene una superficie total (interna y externa) de $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y presenta sitios ácidos débiles provenientes de la polarización de moléculas de agua presentes en el espacio interlaminar y de grupos superficiales del tipo Si-OH. Estas arcillas han sido activadas con HNO_3 de diferente concentración (0,01-0,5 M) y a diferente temperatura (30-90°C), con el objetivo de conferirle sitios ácidos capaces de catalizar las reacciones estudiadas.

Estos materiales activados presentan menor espacio interlaminar que la bentonita natural, debido a la sustitución parcial de iones Na^+ presentes en el espacio interlaminar por H^+ provenientes del ácido en solución, pero no hay modificaciones en la estructura de las láminas de la bentonita. Se comprueba que, por tratamiento ácido, no se modifica sustancialmente la superficie específica, aunque se observa un leve aumento de la microporosidad, lo que puede deberse a la eliminación de impurezas solubles.

Mediante el proceso de activación se logra generar una mayor cantidad de sitios ácidos y de mayor fuerza media conforme aumenta la concentración de HNO_3 y la temperatura empleada en el proceso de activación. En las condiciones más severas (90°C y HNO_3 0,5 M), el catalizador B0,5-90 alcanza una superficie específica de $1058 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, provista principalmente de mesoporos, con una densidad de sitios ácidos de $4,1 \text{ mmol g}^{-1}$ y un potencial inicial por titulación potenciométrica de 496,3 mV, lo que corresponde a sitios ácidos muy fuertes. Éstos son del tipo Brønsted, debido a la generación de protones en el espacio interlaminar y a la protonación de los grupos superficiales generados durante el tratamiento ácido.

Además, en este trabajo de tesis se ha logrado sintetizar un material compuesto (CB) que evita la formación de suspensiones coloidales, típicas de las bentonitas naturales. El material compuesto fue preparado mediante la técnica sol-gel, a partir de la mezcla de TEOS parcialmente hidrolizado y una resina de fenol-formaldehído F-919, y contiene 47% de bentonita. La incorporación de la matriz de sílice-resina a la bentonita, debido a las múltiples reacciones de condensación producidas durante la síntesis, modifica la estructura laminar, evitando la formación de suspensiones coloidales y, gracias a esto, ha sido posible simplificar las etapas de lavado y separación del sólido del medio de reacción. El material compuesto CB activado con una solución de HNO_3 0,5 M y una temperatura de activación de 90°C (CB0,5-90) posee una superficie de $471 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mantiene las características de mesoporosidad, y presenta una densidad de sitios ácidos muy fuertes similar a la bentonita activada B0,5-90.

- Con respecto a la reacción de acetalización de glicerol con acetona para producir solketal:

Mediante la aplicación de diferentes métodos predictivos se ha logrado determinar satisfactoriamente las propiedades fisicoquímicas y de formación del glicerol, acetona y solketal, con errores inferiores al 5%. Estas propiedades incluyen a la capacidad calorífica, la entalpía de formación, la energía libre de formación y la entropía absoluta de cada compuesto. En particular, estas propiedades para el solketal no se encuentran disponibles en las bases de datos.

Por otra parte, para determinar la conversión de glicerol en el equilibrio se planteó el método tradicional de la constante de equilibrio, variando la temperatura de reacción, la relación molar de reactivos y el contenido inicial de agua. Los resultados obtenidos han sido comparados con aquellos resultados reportados por diferentes autores en la bibliografía, indicando que el método empleado permite predecir satisfactoriamente la conversión y selectividad en el equilibrio. Se ha demostrado que la reacción es exotérmica, por lo que la conversión en el equilibrio disminuye con el aumento de la temperatura. Por ejemplo, para una relación molar acetona/glicerol (A/G) de 6, la conversión de glicerol en el equilibrio a 20°C es del 89%, mientras que a 100°C es del 68%.

Además, se determinó que la relación molar de reactivos A/G tiene un mayor efecto que la temperatura sobre la conversión en el equilibrio. Por ejemplo, a una temperatura de reacción de 20°C y una relación molar A/G de 1, 3, 6 y 12, las conversiones de glicerol en el equilibrio son de 48, 78, 89 y 94%, respectivamente. Para los mismos valores de relación molar A/G a una temperatura de reacción de 100°C, las conversiones de glicerol en el equilibrio son 31, 54, 68 y 79%, respectivamente.

Sumado a esto, se estudió el efecto de la concentración del agua en la mezcla inicial de reacción, estableciendo que la presencia de ésta desfavorece el avance de la reacción: a 20°C y 20% en peso de agua (composición típica de un glicerol crudo industrial), las conversiones de glicerol en el equilibrio para A/G=1, 3, 6 y 12 son 29, 60, 78 y 88%, respectivamente, mientras que a con un 0% en peso de agua inicial (glicerol grado analítico), las conversiones de glicerol son 49, 77, 89 y 94%, respectivamente.

Posteriormente, el trabajo de tesis evalúa experimentalmente la actividad de los catalizadores sintetizados en la reacción de acetalización de glicerol con acetona, empleando un reactor discontinuo. Se demuestra que los mejores resultados de actividad se obtienen con el material compuesto de sílice-resina-bentonita CB0,5-90, los que resultan comparables con los reportados por otros autores para bentonitas comerciales: con un bajo porcentaje de catalizador/glicerol (0,25% en peso) y una relación molar A/G=6 se alcanza una conversión de glicerol del 75%, cercana al equilibrio químico, luego de 160 minutos de reacción a 60°C, con una selectividad a solketal del 98% y 2% a su isómero, 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5ol.

Por otra parte, se ha comprobado que los valores de conversión de glicerol obtenidos experimentalmente a diferentes temperaturas coinciden con los valores predichos en el estudio termodinámico desarrollado en la tesis. Además, se ha logrado desarrollar un modelo cinético del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para el material compuesto CB0,5-90. La energía de activación obtenida fue de $50,3 \pm 3,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- Con respecto a la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético para producir acetatos de glicerol:

Mediante este trabajo de tesis, las propiedades fisicoquímicas y de formación de monoacetatos de glicerina (1-MAG, 2-MAG) y diacetatos de glicerina (1,2-DAG y 1,3-DAG) pudieron ser predichas satisfactoriamente, dado que los errores asociados al empleo de los métodos desarrollados para los compuestos conocidos fueron inferiores al 5% en todos los casos. Además, se ha planteado el método de minimización de energía libre de Gibbs, para determinar la conversión de glicerol en el equilibrio y la selectividad hacia los diferentes productos.

El estudio termodinámico permite afirmar que es posible alcanzar altas conversiones de glicerol con altas selectividades a triacetato de glicerina (TAG). No obstante, muchos catalizadores reportados en bibliografía no lograron alcanzar estos valores, lo que demuestra que las propiedades del catalizador son cruciales para alcanzar altas selectividades a TAG, principalmente una alta densidad de sitios ácidos fuertes, en combinación con un gran diámetro de poro.

Se determinó que la relación molar de reactivos ácido acético/glicerol (AA:G) afecta más fuertemente a la conversión de glicerol que la temperatura, y la mayor variación se observa para relaciones molares entre 1 y 4. Por ejemplo, a 80°C y 220°C, para una relación AA:G=1, la conversión de glicerol es de 43% y 39%, respectivamente, mientras que, para las mismas temperaturas, pero para una relación AA:G=4, las conversiones de glicerol son 98,6 % y 94%, respectivamente.

Posteriormente, el trabajo de tesis evalúa la actividad del catalizador CB0,5-90 en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, empleando un reactor discontinuo. Esta reacción ocurre en ausencia de un catalizador, dado que el protón proveniente del ácido acético cataliza la reacción. Por este motivo, en el trabajo experimental se estudia, en primer lugar, la evolución de la reacción en ausencia de catalizador, para luego poder establecer la contribución del sólido a los resultados finales de conversión y selectividad.

Los mayores avances de reacción, con el catalizador CB0,5-90, fueron obtenidos a 120°C, dado que se logra duplicar la selectividad a DAG: se alcanza un 49% en presencia del sólido, mientras que la reacción en ausencia de catalizador conduce a un 25%, con la consecuente disminución de la selectividad a MAG desde un 74% a un 47% y un aumento de la selectividad a TAG desde 1,4% a 3,6%, respectivamente.

Se ha planteado, además, una estrategia para incrementar la selectividad hacia productos más sustituidos, la cual consiste en llevar a cabo la reacción de esterificación en dos etapas. De la primera etapa a 160°C, en ausencia de catalizador, se alcanza conversión total del glicerol. Al finalizar la segunda etapa con catalizador sólido (CB0,5-90), la selectividad a TAG alcanza un 48% y la selectividad a DAG un 47%.

En base a los resultados obtenidos, resulta evidente que para aumentar aún más las selectividades a DAG y TAG se deberá aumentar la concentración de sitios ácidos en el material compuesto.

8.2 Perspectivas

A partir de este trabajo de tesis resulta interesante continuar con la línea de trabajo de conversión del glicerol hacia productos de mayor valor agregado por reacciones en fase líquida.

Con respecto al desarrollo del catalizador, se propone modificar las condiciones de activación para lograr generar una mayor cantidad de sitios activos, con el objetivo de lograr mejorar el avance de la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, aumentando de esta manera la selectividad a los compuestos más sustituidos. Para ello, se deberá aumentar la concentración de ácido nítrico, la temperatura o el tiempo de acidificación.

Por otra parte, resulta interesante evaluar la actividad del catalizador CB0,5-90 en las reacciones de acetalización y esterificación empleando glicerol crudo. Para ello, se debería evaluar el efecto del pH, y de ciertas impurezas que podrían afectar la actividad del catalizador, como sales, metanol, materia orgánica no glicerínica, etc. Se deberá analizar el efecto de la concentración de estas impurezas y el tiempo en reacción, para poder determinar el impacto que tienen sobre el rendimiento al producto deseado. En función de estos resultados, se podrá reformular el catalizador si fuese necesario, mediante la modificación de las propiedades ácidas y/o texturales.

Anexo

**Trabajos publicados como
resultado de la tesis**

Federico M. Perez^{1,2}
Nora Nichio^{1,2}
Francisco Pompeo^{1,2,*}

Thermodynamic Assessment of Chemical Equilibrium for the Synthesis of Solketal in the Liquid Phase

The synthesis of solketal is one of the innovative routes of glycerol valorization to value-added products, and the simulation of the process requires the knowledge of thermodynamic properties that are not still available in the literature. In this work, the specific heat capacity as a function of temperature and the enthalpy and entropy of formation of all compounds involved in the reaction were calculated by employing a second-order group-additivity method. Expressions for the enthalpy of reaction and equilibrium constant as a function of temperature were also obtained. The glycerol conversion at equilibrium was calculated at different temperatures, pressures, acetone/glycerol molar ratios, and initial water contents, considering the nonideality of the liquid phase.

Keywords: Chemical equilibrium, Glycerol, Ketalization, Solketal

Received: April 17, 2021; *revised:* April 17, 2021; *accepted:* May 05, 2021

DOI: 10.1002/ceat.202000435



Supporting Information
available online

1 Introduction

To increase the biodiesel production value chain, and due to glycerol reactivity, this molecule can be transformed into diverse chemical compounds of industrial interest. In particular, the synthesis of cyclic acetals/ketals (acetalization/ketalization) from glycerol with different aldehydes and ketones is considered one of the most promising applications of glycerol as a fuel additive or as a chemical intermediate for the production of solvents, surfactants, and refrigerants. Acetalization is the reaction between an alcohol and a carbonyl group in the presence of an acid catalyst. Among the compounds synthesized by ketalization, 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-yl methanol, known as solketal, is obtained by the reaction between glycerol and acetone. Its isomer, 2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol, and water are obtained as byproducts of this reaction (Fig. 1).

To date, several authors have studied the synthesis of solketal experimentally using a wide variety of acid catalysts, and obtained a solketal selectivity greater than 96 % [1–3]. These results show that six-membered ring formation is less favorable than five-membered ring formation, regardless of the solid acid employed. Ozorio et al. demonstrated this by performing DFT theoretical calculations of the relative stability of these isomers. Their results showed that solketal is thermodynamically more stable than its isomer due to steric repulsion associated with the presence of the methyl group in an axial position of the six-membered ring [4].

A few authors have reported information about the chemical equilibrium of the synthesis of solketal from experimental data, obtained in the liquid phase and by employing batch reactors. However, there are no studies involving theoretical calculations aimed at avoiding experimental errors. Nanda et al. were

among the first authors who reported a thermodynamic study of solketal formation in the liquid phase in a batch reactor, but they did not consider the nonideality of the liquid phase, which could have led to deviations from the real values [5]. A few years later, Moreira et al. carried out catalyst and solvent screening to determine the chemical equilibrium from experimental data, also employing a batch reactor. In this case, they considered the activity coefficients [6]. More recently, Cornejo et al. proposed a kinetic and thermodynamic model for solketal formation from experimental data, which was then confirmed in a bench-scale setup in a solvent-free continuous flow process [7]. All of these experimental determinations of the chemical equilibrium can be affected by other variables that are unrelated to it but modify the results, such as the immiscibility between glycerol and acetone, which could lead to mass transport limitations, or the deactivation effects of the catalysts.

The aim of this work was to theoretically study the thermodynamic equilibrium of solketal formation from glycerol and acetone in the liquid phase by considering the nonideality of the liquid phase. Predictive methods were employed for calculating the thermodynamic properties that are not available in the literature, such as the enthalpy and entropy of formation of

¹Federico M. Perez, Dr. Nora Nichio, Dr. Francisco Pompeo
fpompeo@quimica.unlp.edu.ar

Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería, Depto. de Ingeniería Química, Av. 1 750, 1900, La Plata, Argentina

²Federico M. Perez, Dr. Nora Nichio, Dr. Francisco Pompeo
CINDECA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP – CONICET, Calle 47 257, 1900, La Plata, Argentina.

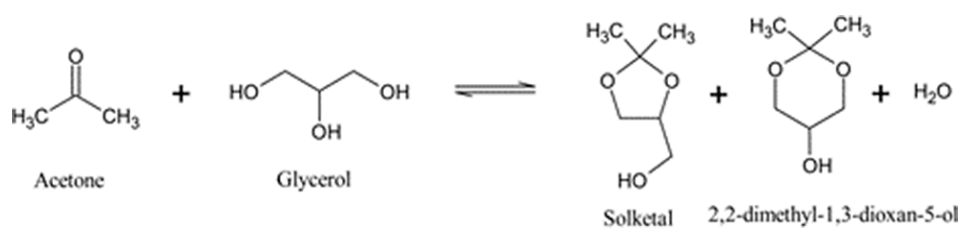


Figure 1. Ketalization reaction between glycerol and acetone.

solketal and the activity coefficients. Expressions of heat capacity as a function of temperature for all compounds are also reported. This thermodynamic and physicochemical information is essential, because it is not available in simulation software. To the best of our knowledge, this is the first theoretical study on the chemical equilibrium of solketal synthesis. The values obtained are compared and discussed with the experimental results reported in the literature.

2 Methodology

The temperature and pressure ranges studied in this work were selected to ensure that all species were in the liquid phase. For this reason, the phase equilibrium was omitted, and only the chemical equilibrium was considered. Also, solketal and water were considered as the only products.

2.1 Calculation of Physicochemical and Thermodynamic Properties of the Compounds in the Liquid Phase

The synthesis of solketal began to be studied only a few years ago; therefore, no reliable physicochemical properties for this compound can be found in the literature. Heat capacity as a function of temperature is one of the basic thermophysical and thermodynamic properties that characterize a compound. For this reason, a group-contribution method was employed to determine this property for solketal. Several authors have developed different ways of estimating heat capacity expressions as a function of temperature in the liquid phase through group contribution methods. In this work, the Růžička-Domalski method was employed, which is the most accurate and generally applicable procedure for liquids and is based on the contribution of each bond within the molecule and its interaction with neighbor atoms. The ring strain contribution for the liquid heat capacity was also considered [8,9]. According to this method, heat capacity expressions $C_{p,j}^0(T)^{1)}$ can be determined by employing Eq. (1):

$$C_{p,j}^0(T) = R \left[B + D \frac{T}{100} + E \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (1)$$

$$B = \sum_{i=1}^k n_i b_i \quad (1a)$$

1) List of symbols at the end of the paper.

$$D = \sum_{i=1}^k n_i d_i \quad (1b)$$

$$E = \sum_{i=1}^k n_i e_i \quad (1c)$$

where n is the number of groups in the molecule, R the ideal gas constant, and T the temperature.

Parameters b_i , d_i , and e_i were obtained from Poling-Prausnitz-O'Connell and are listed in Tab. S1 in the Supporting Information [10]. In addition, in order to study the chemical equilibrium, it is necessary to calculate the molar properties of formation of all the compounds involved in the reaction under standard conditions. Similarly to the heat capacity, there are no experimental data for solketal in the literature. For this reason, the molar enthalpy and entropy of formation of this compound under standard conditions ($T = 298.15$ K and pressure $P = 101.325$ kPa) were calculated from the group-contribution method developed by Domalski and Hearing [11]. The heat capacities of glycerol and acetone, which are available in the literature, were also calculated to validate this method. Eq. (2) was employed to calculate the standard molar enthalpies of formation $\Delta H_{f,j}^s$ of glycerol, acetone, and solketal, while Eqs. (3) and (4) were used to calculate the standard molar entropy of formation of solketal $\Delta S_{f,skt}^s$.

$$\Delta H_{f,j}^s = \sum_{i=1}^k n_i (\Delta H_{f,i}^s) \quad (2)$$

$$\Delta S_{f,skt}^s = S_{skt}^s - \sum_{l=1}^N \alpha_l S_l^s \quad (3)$$

$$S_{skt}^s = \sum_{i=1}^k n_i S_i^s \quad (4)$$

Then, the standard Gibbs free energies of formation $\Delta G_{f,j}^s$ of all compounds were calculated by employing Eq. (5).

$$\Delta G_{f,j}^s = \Delta H_{f,j}^s - T^s \Delta S_{f,j}^s \quad (5)$$

2.2 Reaction Parameters under Standard Conditions

The standard enthalpy of reaction ΔH_R^s and Gibbs free energy of reaction ΔG_R^s were determined by using Eqs. (6) and (7), respectively. The equilibrium constant under standard conditions K_a was determined by using Eq. (8):

$$\Delta H_R^s = \sum_{j=1}^M \alpha_j (\Delta H_{f,j}^s) \quad (6)$$

$$\Delta G_R^s = \sum_{j=1}^M \alpha_j (\Delta G_{f,j}^s) \quad (7)$$

$$\ln(Ka)_{T^s} = \frac{-\Delta G_R^s}{RT^s} \quad (8)$$

where α_j are stoichiometric coefficients.

2.3 Equilibrium Constant Expression as a Function of Temperature

To determine the expression for the equilibrium constant as a function of temperature, the van't Hoff equation was integrated [Eq. (9)].

$$\frac{d \ln(Ka)}{dT} = \frac{\Delta H_R^0(T)}{RT^2} \quad (9)$$

The expression for the enthalpy of reaction under normal conditions ΔH_R^0 was obtained by integrating Eqs. (10) and (11):

$$\frac{d\Delta H_R^0(T)}{dT} = \Delta C_p^0(T) \quad (10)$$

$$\Delta C_p^0(T) = \sum_{j=1}^M \alpha_j C_{p,j}^0(T) \quad (11)$$

2.4 Determination of Compositions and Glycerol Conversion at Equilibrium

The reaction equilibrium constant is defined according to Eq. (12), and Eq. (13) defines the activity of compound j a_j :

$$Ka = \prod_{j=1}^M a_j^{c_j} \quad (12)$$

$$a_j = \frac{\tilde{f}_j}{f_j^0} = \gamma_j x_j \frac{f_j^L}{f_j^0} \quad (13)$$

where f is the fugacity, \tilde{f} the partial fugacity, M the number of compounds involved in the reaction, x the mole fraction, and γ the activity coefficient.

By introducing Eq. (12) into Eq. (13), the equilibrium constant is expressed by Eq. (14).

$$Ka = \prod_{j=1}^M a_j^{c_j} = \prod_{j=1}^M \left(\gamma_j x_j \frac{f_j^L}{f_j^0} \right)^{c_j} \quad (14)$$

If the specific volume of each compound in the liquid phase v_j^L does not strongly depend on the pressure of the system, the fugacity quotient f_j^L/f_j^0 can be expressed by Eq. (15).

$$\frac{f_j^L}{f_j^0} = \exp \left(\int_{p^0}^P \frac{v_j^L}{RT} dP \right) \cong \exp \left[\frac{v_j^L}{RT} (P - P^0) \right] \quad (15)$$

In order to solve Eq. (14) and calculate compositions at equilibrium x_j , it is necessary to determine activity coefficients, which, in turn, depend on the compositions at equilibrium. Therefore, this system of nonlinear equations requires numerical resolution. The activity coefficients were calculated by employing the universal functional activity coefficient (UNIFAC) model [12]. Once compositions at equilibrium were determined by solving Eq. (14), glycerol conversion was calculated by employing Eq. (16)

$$\text{Glycerol conversion} = \frac{(\text{initial glycerol moles} - \text{final glycerol moles})}{\text{initial glycerol moles}} \times 100 \quad (16)$$

3 Results

3.1 Chemical Equilibrium Constant under Standard Conditions

Tab. 1 summarizes the values obtained for the enthalpy, entropy, and Gibbs free energy of formation under standard conditions for glycerol, acetone, and solketal, all in the liquid phase. The values of the group-contribution parameters employed are listed in Tabs. S2 and S3.

Table 1. Standard molar properties of formation of reactants and products at 298.15 K.

Compound	$\Delta H_{f,j}^s$ [kJ mol ⁻¹]	S_j^s [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta G_{f,j}^s$ [kJ mol ⁻¹]
Glycerol	-673.70 ^{a)}	206.30 ^{b)}	-482.48
Acetone	-247.98 ^{a)}	200.40 ^{c)}	-155.13
Solketal	-642.28 ^{a)}	303.92 ^{a)}	-397.11
Water	-285.83 ^{c)}	69.95 ^{c)}	-237.14

^{a)} Calculated by the Domalski-Hearing method; ^{b)} Obtained from the literature [13]; ^{c)} Obtained from NIST Webbook [14].

Tab. 2 summarizes the thermodynamic properties of reaction under standard conditions calculated by employing the values presented in Tab. 1. In addition, the results calculated in this work are compared with those experimentally obtained by other authors who carried out the experiments until no changes were observed in the bulk composition to ensure the pseudo-equilibrium state of the reaction. The value of the equilibrium constant K_a^s is similar to those obtained by authors who considered the liquid phase as nonideal [6, 15, 16]. Furthermore, this value differs considerably from those obtained by Nanda et al. [5] and Cornejo et al. [7], who considered the liquid phase as ideal.

Table 2. Thermodynamic properties of the reaction under standard conditions.

$\Delta H_{\text{R}}^{\text{s}}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta H_{\text{f,skt}}^{\text{s}}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta G_{\text{R}}^{\text{s}}$ [kJ mol ⁻¹]	K_{a}^{s}	A/G ^{a)} molar ratio	Solvent	Catalyst	Catalyst loading [wt % of glycerol]	Conversion [%]	Liquid phase	Ref.
-6.43	-642.28	3.36	0.2577	-	-	-	-	-	-	This work
-30.1	-665.95 ^{b)}	-2.10	2.2662	6	None	Amberlyst 35	5	ca. 90	Ideal	[5]
-6.6	-642.45 ^{b)}	-0.43	1.1883	2, 6, 10	Ethanol	CT-275	1-5	ca. 80-90	Ideal	[7]
-20.1	-655.95 ^{b)}	1.40	0.5740	1	Ethanol	Amberlyst 35	0.8	ca. 50	Nonideal	[6]
-11.6	-647.45 ^{b)}	4.00	0.198	6	None	Sulfated zirconia	0.6	ca. 70-80	Nonideal	[15]
-21.21	-657.06 ^{b)}	1.67	0.4703	2	None	Ionic liquid	5	ca. 50-90	Nonideal	[16]

a) Acetone/glycerol b) Calculated as $\Delta H_{\text{f,skt}}^{\text{s}} = \Delta H_{\text{R}}^{\text{s}} - \Delta H_{\text{f,water}}^{\text{s}} + \Delta H_{\text{f,acetone}}^{\text{s}} + \Delta H_{\text{f,glycerol}}^{\text{s}}$.

3.2 Heat Capacity and Equilibrium Constant Expressions as a Function of Temperature

Fig. 2a shows the heat capacity as a function of the temperature, calculated by employing the Růžička-Domalski method, for glycerol, acetone, and solketal. The heat capacity of water was obtained from the literature [9]. Tab. S4 summarizes the expressions obtained. The predicted values for glycerol and acetone are close to those obtained from the literature, with errors less than 5% [13]. The integration of Eq. (10) leads to the expression for enthalpy of reaction as a function of temperature [Eq. (S1) in the Supporting Information], which is plotted in Fig. 2b. The enthalpy of reaction varies in the range of the temperature studied because $\Delta C_p(T)$ is nonzero (inset in Fig. 1b).

Finally, the expression of $\ln(K_{\text{a}})$ as a function of temperature is obtained by integrating van't Hoff equation [Eq. (9)] and is shown in Eq. (17).

$$\ln(K_{\text{a}}) = 19.8873 + \frac{272.721}{T} - 4.626 \ln(T) + 8.695 \times 10^{-3} T + 5.525 \times 10^{-5} T^2 - 1.415 \times 10^{-7} T^3 + 5.635 \times 10^{-11} T^4 \quad (17)$$

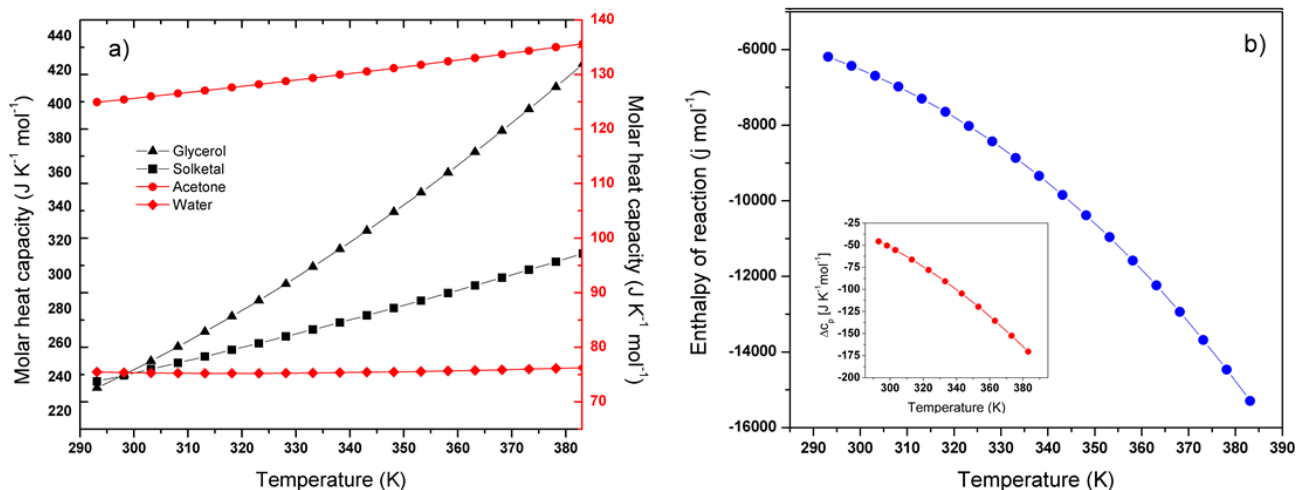


Figure 2. (a) Molar heat capacity for all the compounds involved in the reaction. (b) Enthalpy of reaction versus temperature. The inset shows $\Delta C_p(T)$ versus T .

Fig. 3 shows the values of the equilibrium constant calculated in this work and compares them with those obtained by other authors. The values obtained by considering the liquid phase as nonideal are close to the values calculated in this work.

3.3 Determination of Equilibrium Compositions and Glycerol Conversion

Tab. S5 lists the groups and group parameters of the UNIFAC method employed in the determination of the activity coefficients. An important aspect of this reaction is that glycerol is poorly miscible with acetone (ca. 5 wt %), so the reactant mixture consists of a liquid-liquid biphasic system. Hence, an excess of acetone is usually used to minimize mass transport limitations [17]. For this reason, a numerical resolution of the nonlinear system of equations was performed for different acetone/glycerol (A/G) molar ratios between 1 and 12, by varying the pressure and the temperature of the system, in order to ensure that all the compounds involved in the reaction were in the liquid phase. In this context, determining the bubble-point temperature of the initial A/G mixture is essential for

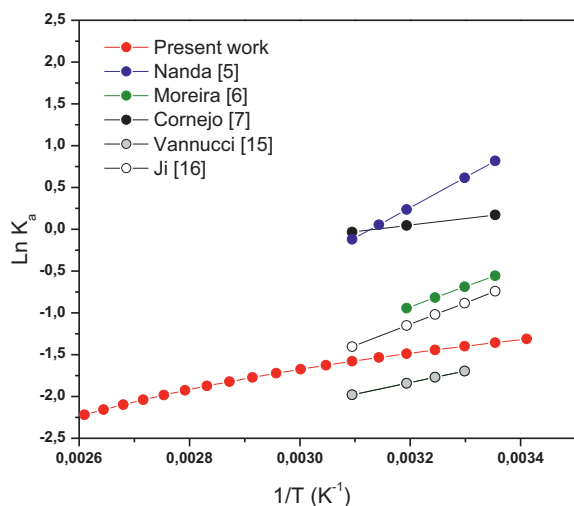


Figure 3. Plot of $\ln(K_a)$ versus T^{-1} obtained in this work compared with values reported by other authors.

identifying the maximum temperature at which the system is in the liquid phase. The results showed that the maximum temperature at 1 atm is 330 K ($A/G = 12$), while at 5 atm it is 387 K ($A/G = 12$). A detailed description of the equations employed in this calculation is available in the Supporting Information [Eqs. (S2)–(S9) and Tabs. S6–S10]. The effect of pressure on the equilibrium conversion, which is reported in Tab. S11, is negligible in the range of 1–10 bar. This result is in agreement with the experimental results obtained by Nanda et al., who reported the same conversion of glycerol with an increase in pressure [5].

Fig. 4 shows the equilibrium conversion of glycerol as a function of temperature and A/G molar ratio at a pressure of 5 atm. For example, at 293 K and $A/G = 1, 3, 6,$ and 12 , the equilibrium conversions are 48, 78, 89, and 94 %, respectively. For the same A/G values but at 373 K, the equilibrium conversions are 31, 54, 68, and 79 %, respectively. As expected, the equilibrium

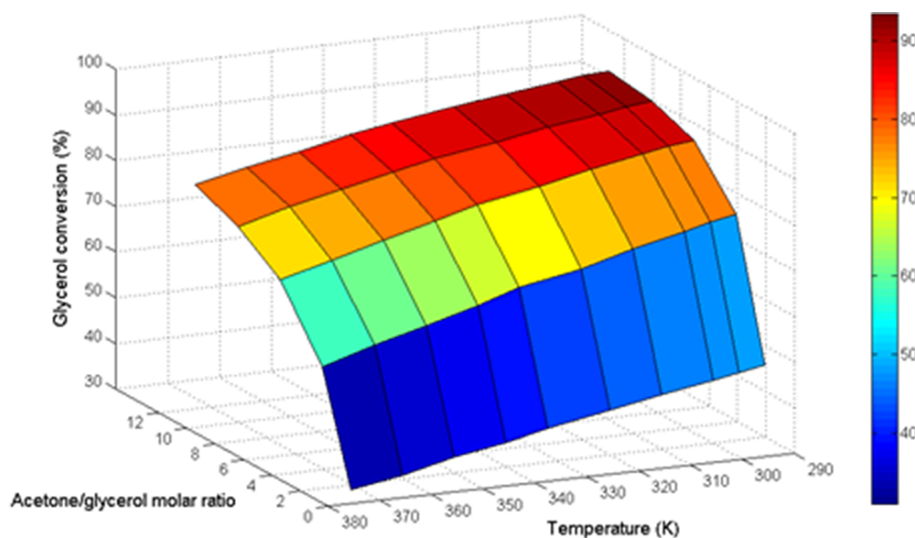


Figure 4. Glycerol conversion at equilibrium versus A/G molar ratio and temperature. $P = 5$ atm.

conversion increases with an excess of acetone in the reaction mixture and decreases with increasing temperature. This response is reasonable because the ketalization is an exothermic reaction.

Rahaman et al. demonstrated that the poor miscibility of acetone in glycerol caused a slow supply of acetone for the formation of solketal. When the glycerol conversion exceeded 30 %, solketal acted as a solubilizing agent and the reaction mixture became homogeneous, followed by a rapid production of solketal [1]. Accordingly, it is recommendable to carry out the reaction with an excess of acetone. Furthermore, although conversion decreases with increasing temperature, an increase in reaction temperature not only improves the solubility of glycerol in acetone, but also improves the reaction kinetics.

The results obtained in this work are similar to those experimentally obtained by other authors employing a wide variety of catalysts (Tab. 3). For example, Da Silva et al. employed an SnF_2 catalyst at 298 K, obtaining a glycerol conversion of 90 % with $A/G = 8$. Employing a tin(II) silicotungstate catalyst under the same conditions, they reached a glycerol conversion of 85 % (this work: 91 %) [18, 19]. Rahaman et al. obtained a glycerol conversion of 89 % at 303 K and $A/G = 12$, employing an HY zeolite (this work: 92.5 %) [1]. In addition, Zhou et al. employed a SiO_2 -supported *p*-phenolsulfonic acid catalyst and reported a glycerol conversion of 86.3 % at 298 K and $A/G = 10$ (this work: 92 %) [20].

However, some authors reported conversions higher than those calculated in this work. For example, Churipard et al. reported a glycerol conversion of 82 % at 303 K and $A/G = 2$ employing a sulfonated mesoporous polymer, and Laskar et al. obtained a conversion of 95 % at 353 K and $A/G = 5$ with a synthetic polymer [21, 3]. Furthermore, Peng et al. reported a glycerol conversion of more than 90 % at 298 K and $A/G = 2$, employing a Ta/W mixed addenda heteropolyacid catalyst [22]. These and other solids, such as zeolites with high Si/Al ratios, are particularly hydrophobic materials, a characteristic that can be positive in these kinds of reactions, because water molecules are expelled from the pore environment, preventing the reverse reaction and reaching conversions higher than the equilibrium [1].

The effect of water content in the reaction mixture on equilibrium conversion was also evaluated (Fig. 5). It is an important parameter due to the water content in crude glycerol, which is a feedstock that comes from the biodiesel industry; it is expected to be between 12 and 40 wt %. Fig. 5 shows the equilibrium conversion of glycerol calculated for different water contents from 0 to 40 wt % as a function of temperature and A/G molar ratio. As the water content increases, equilibrium conversion decreases, and the negative effect of water is greater for lower A/G molar ratios. For example, at 293 K and 10 wt % water, equilibrium

Table 3. Comparison of equilibrium conversions reported in the literature with those obtained in this work.

A/G	T [K]	P [bar]	Cat. loading [%]	Solvent	Reactor	Time [min]	Conversion [%]	Conversion (this work) [%]	Ref.
1	323	8	0.25	Ethanol	Batch	200	45	42	[6]
2	313	41	–	Ethanol	CF ^{b)}	4 h ⁻¹	65	72	[5]
3	303	1	5	None	Batch	20	72	75	[16]
4	298	1	3	None	Batch	30	84	83	[23]
4	298	1	0.01 ^{a)}	None	Batch	60	70	82	[19]
6	323	2	0.6	None	Batch	30	76	82	[15]
9	298	auto	0.2 ^{a)}	None	Batch	30	92	91.5	[24]
9	313	1	3	None	Batch	120	90	89	[7]
10	323	1	5	None	Batch	180	86	88	[2]
12	303	1	5	None	Batch	480	89	92.5	[1]
12	298	1	0.01 ^{a)}	None	Batch	60	95	93.5	[19]

a) Mol %; b) Continuous flow

conversions for A/G = 1, 3, 6, and 12 are 36, 67, 83, and 91 %, respectively, while with 40 wt % of water and the same A/G values, the glycerol conversions are 9, 24, 39, and 56 %, respectively.

Da Silva et al. studied the effect of adding water to pure glycerol. They reported a drastic decrease of 60 % in glycerol conversion at 343 K, A/G = 2, and an initial water content of 15 wt % [25]. Furthermore, Li et al. reported that the presence of 25 wt % of water reduced the conversion from 42 to 24 % at 353 K and A/G = 1 [26]. These results are similar to those obtained in this work, which are presented in Fig. 5. To avoid this negative effect of water on glycerol conversion, several authors have proposed performing the synthesis of solketal by employing a feed and extraction system to remove the water

produced during the reaction, as well as the synthesis of hydrophobic catalysts [27].

4 Conclusion

Physicochemical and thermodynamic properties of solketal were successfully calculated by implementing group-contribution methods, such as the enthalpy and free Gibbs energy of formation under standard conditions and the molar heat capacity as a function of temperature. The values obtained for ΔH_f° and ΔG_f° are -642.28 and -397.11 kJ mol⁻¹, respectively. These values are available neither in the literature nor in simulation software and are essential for the study of the

chemical equilibrium of a reaction. Expressions for $\Delta C_p(T)$, $\Delta H_R(T)$, and $K_a(T)$ were also obtained, and it was determined that $\Delta C_p(T)$ varies from -45 to -170 J mol⁻¹K⁻¹ in the range of temperatures studied. The results indicate that $\Delta H_R(T)$ also varies considerably (-6 to -16 kJ mol⁻¹).

Compositions at equilibrium were calculated by employing the UNIFAC method to determine the activity coefficients of each compound. These results show that it is possible to improve the equilibrium conversion at higher A/G molar ratios. At 293 K, it is possible to obtain equilibrium conversions higher than 88 % when A/G = 6.

The results presented in this work also allow quantification of

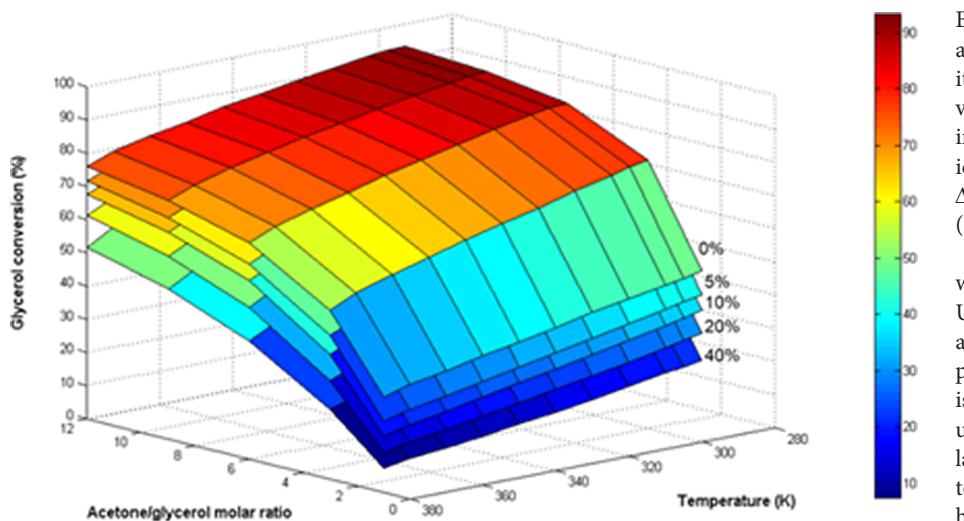


Figure 5. Glycerol conversion at equilibrium versus A/G molar ratio and temperature at different water contents. $P = 5$ atm.

the decrease of the equilibrium conversion due to the presence of water in the reactant mixture. At 293 K and A/G = 3, glycerol conversion decreases from 77 to 49% when the water content increases from 0 to 40 wt%, while for A/G = 12 the conversion decreases from 94 to 84% for the same variation of water content.

Supporting Information

Supporting Information for this article can be found under DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.202000435>.

Acknowledgment

We wish to thank the financial support received from CONICET (PIP 065) and UNLP (I-248). The doctoral fellowship granted by UNLP to Federico M. Perez is also gratefully acknowledged.

The authors have declared no conflict of interest.

Symbols used

a	[-]	activity
C_p	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	molar heat capacity
ΔC_p	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	heat capacity change between products and reactants
f	[Pa]	fugacity
f	[Pa]	partial fugacity
ΔG	[kJ mol ⁻¹]	molar free energy change
ΔH	[kJ mol ⁻¹]	molar enthalpy change
k	[-]	total number of different kinds of groups in the molecule
K_a	[-]	equilibrium constant
M	[-]	number of compounds involved in the reaction
N	[-]	number of elements (O, H, or C) that constitute the compound
n	[-]	number of groups in the molecule
P	[kPa]	pressure
R	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	ideal gas constant
S	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	absolute molar entropy
ΔS	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	molar entropy change
T	[K]	temperature
ν	[m ³ kg ⁻¹]	specific volume
x	[-]	mole fraction

Greek letters

α	[-]	stoichiometric coefficient
γ	[-]	activity coefficient

Sub- and superscripts

0	normal conditions
f	formation
i	group in the molecule

j	compound
L	liquid
l	element (O, H, or C)
R	reaction
s	standard conditions
skt	solketal

Abbreviations

A	acetone
G	glycerol
UNIFAC	universal functional activity coefficient

References

- [1] M. Rahaman, T. Phung, M. Hossain, E. Chowdhury, S. Tulaphol, S. Lalvani, M. O'Toole, G. Willing, J. Jasinski, M. Crocker, N. Sathitsuksanoh, *Appl. Catal., A* **2020**, *592*, 117369. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117369>
- [2] X. Li, L. Zheng, Z. Hou, *Fuel* **2018**, *233*, 565–571. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.096>
- [3] I. Laskar, K. Rajkumari, R. Gupta, L. Rokhum, *Energy Fuels* **2018**, *32*, 12567–12576. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02948>
- [4] L. Ozorio, R. Pianzolli, M. S. Mota, C. Mota, *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23* (5), 931–937.
- [5] M. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, H. Ghaziaskar, M. Poirier, C. Xu, *Fuel* **2014**, *117*, 470–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.066>
- [6] M. Moreira, R. Faria, A. Ribeiro, A. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (38), 17746–17759. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03725>
- [7] A. Cornejo, M. Campoy, I. Barrio, B. Navarrete, J. Lázaro, *React. Chem. Eng.* **2019**, *4* (10), 1803–1813. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9re00083f>
- [8] V. Růžička, E. Domalski, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, *22* (3), 597–618. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555923>
- [9] D. Green, R. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed., McGraw Hill, New York **2008**.
- [10] B. Poling, J. Prausnitz, J. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw Hill, New York **2001**.
- [11] E. Domalski, E. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, *22* (4), 805–1159. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555927>
- [12] A. Fredenslund, R. Jones, J. Prausnitz, *AIChE J.* **1975**, *21* (6), 1086–1099. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690210607>
- [13] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th ed., McGraw Hill, New York **2005**.
- [14] <https://webbook.nist.gov/> (Accessed on June 28, 2020).
- [15] J. A. Vannucci, N. N. Nichio, F. Pompeo, *Catal. Today* **2020**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.005>
- [16] Y. Ji, T. D. Zhang, X. Gui, H. J. Shi, Z. Yun, *Chin. J. Chem. Eng.* **2020**, *28* (1), 158–164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.07.019>
- [17] M. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H. Ghaziaskar, C. (Charles) Xu, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *56*, 1022–1031. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.008>
- [18] M. J. da Silva, F. A. Rodrigues, A. Júlio, *Chem. Eng. J.* **2017**, *307*, 828–835. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.002>

- [19] M. J. da Silva, M. G. Teixeira, D. M. Chaves, L. Siqueira, *Fuel* **2020**, *281*, 118724. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118724>
- [20] R. Zhou, Y. Jiang, H. Zhao, B. Ye, L. Wang, Z. Hou, *Fuel* **2021**, *291*, 120207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120207>
- [21] S. Churipard, P. Manjunathan, P. Chandra, G. Shanbhag, R. Ravishankar, P. Rao, G. Ganesh, A. Halgeri, S. Maradur, *New J. Chem.* **2017**, *41* (13), 5745–5751. DOI: <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>
- [22] Q. Peng, X. Zhao, D. Li, M. Chen, X. Wei, J. Fang, K. Cui, Y. Ma, Z. Hou, *Fuel Process. Technol.* **2021**, *214*, 106705. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106705>
- [23] M. Gonçalves, R. Rodrigues, T. Galhardo, W. Carvalho, *Fuel* **2016**, *181*, 46–54.
- [24] Z. Gui, N. Zahrtmann, S. Saravanamurugan, I. Rejero, Z. Qi, M. Bañares, A. Riisager, E. Garcia-Suarez, *Chem. Select* **2016**, *1*, 5869–5873.
- [25] C. da Silva, V. Gonçalves, C. Mota, *Green Chem.* **2009**, *11* (1), 38–41. DOI: <https://doi.org/10.1039/B813564A>
- [26] L. Li, T. Korányi, B. Sels, P. Pescarmona, *Green Chem.* **2012**, *14* (6), 1611–1619. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2GC16619D>
- [27] C. X. A. da Silva, C. J. A. Mota, *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 3547–3551. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.05.004>
- [28] J. Esteban, H. Murasiewicz, T. Simons, S. Bakalis, P. Fryer, *Energy Fuels* **2016**, *30* (9), 7452–7459. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01992>

Article

Activated Bentonite Nanocomposite for the Synthesis of Solketal from Glycerol in the Liquid Phase

 Federico M. Perez ^{1,2}, Celeste Legarto ³, María B. Lombardi ³, Gerardo F. Santori ^{1,2}, Francisco Pompeo ^{1,2} and Nora N. Nichio ^{1,2,*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP)—CONICET, Calle 47, 257, La Plata 1900, Argentina; federico.perez@ing.unlp.edu.ar (F.M.P.); santori@quimica.unlp.edu.ar (G.F.S.); fpompeo@quimica.unlp.edu.ar (F.P.)

² Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 1 esq. 47, La Plata 1900, Argentina

³ CETMIC (UNLP-CIC-CONICET), Camino Parque Centenario 2499-2599, Gonnet, Buenos Aires 1897, Argentina; celestelegarto@gmail.com (C.L.); lombardimb@gmail.com (M.B.L.)

* Correspondence: nnichio@quimica.unlp.edu.ar

Abstract: Activated bentonites are low-cost acid catalysts used in several reactions. However, their application at an industrial scale is affected by the formation of colloidal suspensions when these bentonites are in aqueous solutions. In order to overcome these limitations, this work proposes obtaining a catalyst based on a composite containing natural bentonite within a silica–resin structure, which allows separating and re-utilizing the catalyst more easily and without centrifugal filtration requirements. By means of characterization techniques, the present study determined that the activated bentonite composite presented a total specific surface area of $\sim 360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\sim 4 \text{ mmol}$ of acid sites per gram of bentonite, and sites with strong acid strength, all of which bestowed activity and selectivity in the solketal synthesis reaction from glycerol and acetone, reaching equilibrium conversion within a short reaction time. Furthermore, the present work developed a Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson kinetic model, achieving an activation energy of $50.3 \pm 3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ and a pre-exponential factor of $6.4 \times 10^6 \text{ mol g}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which are necessary for reactor design.

Keywords: glycerol ketalization; solketal; bentonite nanocomposites; acid activation; kinetic model



Citation: Perez, F.M.; Legarto, C.; Lombardi, M.B.; Santori, G.F.; Pompeo, F.; Nichio, N.N. Activated Bentonite Nanocomposite for the Synthesis of Solketal from Glycerol in the Liquid Phase. *Catalysts* **2022**, *12*, 673. <https://doi.org/10.3390/catal12060673>

Academic Editor: Claudia Carlucci

Received: 20 May 2022

Accepted: 15 June 2022

Published: 20 June 2022

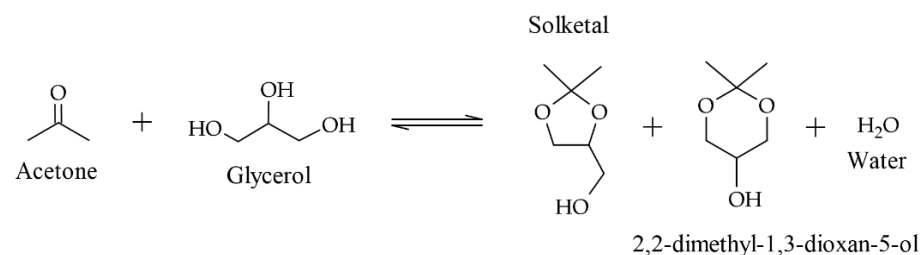
Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

In the transesterification process of biodiesel production, glycerol is formed as a byproduct with a mass yield of 10 wt% [1]. For the purpose of increasing the biodiesel production value chain and considering its reactivity, glycerol can be transformed into diverse chemical compounds of industrial interest [2–8]. In particular, the reaction between glycerol and acetone leads to the formation of 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-yl methanol, known as solketal, a novel compound with interesting applications. Furthermore, 2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol and water are also obtained as byproducts of this reaction (Scheme 1) [9,10].



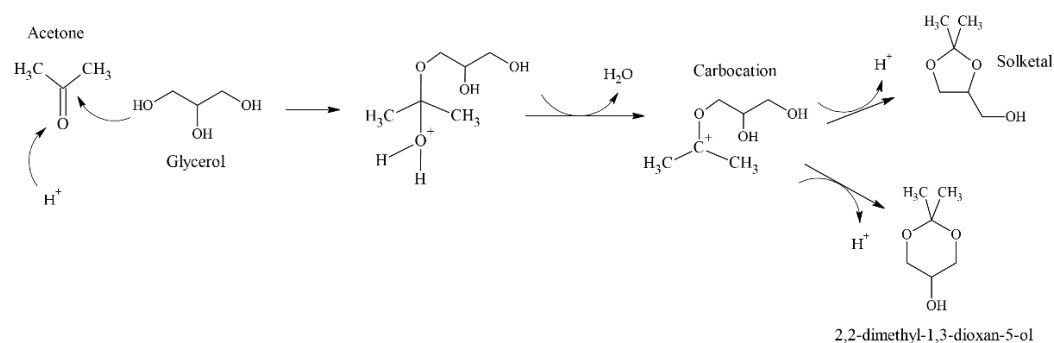
Scheme 1. Ketalization reaction between glycerol and acetone.

Oliveira et al. reported that solketal improves the octane number and prevents the formation of gum as a fuel additive. They employed up to 5% *v/v* of solketal in gasoline and studied the effect of adding ethanol [11]. As a biodiesel additive, solketal improves viscosity in cold surroundings and enhances its stability against oxidation [12,13]. Furthermore, solketal can be employed as a “green solvent” in different applications, e.g., paints, refrigerants, cleaning, and pharmaceutical products [14].

The ketalization reaction of glycerol with acetone presents some difficulties. Firstly, its low equilibrium constant and the formation of water during the reaction limit the maximum glycerol conversion. Secondly, the immiscibility of the reactants can lead to mass transport limitations. Esteban et al. reported that, as the reaction progresses, the solketal produced acts as a cosolvent improving the solubility of glycerol in the acetone phase. Thus, an excess of acetone is often used as a solubility enhancer and as a means to shift the chemical equilibrium toward the formation of solketal [15].

The synthesis of solketal requires the presence of Brønsted or Lewis acid sites, and both homogeneous and heterogeneous catalysts are employed. Among the former, sulfuric, *p*-toluene sulfonic, and hydrochloric acids are the most widely used. However, the use of these catalysts presents several environmental issues and, for this reason, heterogeneous catalysts have been employed in recent years. Several solids can be mentioned, such as exchange resins [16], zeolites [17], modified activated carbon [18,19], silica-included heteropolyacids [20], and modified clays [21].

The reaction mechanism proposed by several authors starts with the acid activation of the carbonyl group, leading almost instantly to a positive pole in the middle carbon of the acetone molecule [22]. Then, this atom is attacked by the primary alcohol group of glycerol, bringing about the formation of hemiacetal [23]. Then, the water removal leads to the formation of a short-lived carbocation that closes into the five- or six-membered ring, depending on which alcohol group attacked the positively charged atom (Scheme 2). However, six-membered ring formation is less favorable than five-membered ring formation, as demonstrated by Ozorio et al., who performed DFT theoretical calculations of the relative stability of these isomers, showing that solketal is thermodynamically more stable than its isomer due to the steric repulsion associated with the presence of the methyl group in an axial position of the six-membered ring [12].



Scheme 2. Reaction mechanism of solketal formation, adapted from [23].

Among the solids mentioned above, modified clays represent interesting materials due to their availability, low cost, versatility, and environmental compatibility. Argentina has one of the most important deposits of bentonite in Latin America, being one of the main producers and exporters around the world.

Bentonite is a natural clay composed of smectite as the main clay mineral (mainly montmorillonite). The smectite structure consists of laminar layers with negative net charge; hence, in the interlaminar space, cations are balancing the charges, such as Na^+ and Ca^{2+} . The acid properties of these materials have two sources. On the one hand, interlayer cations have a polarizing effect on the water molecules, constituting acid sites. On the other hand, specific sites on the layer edges can be compensated with the formation of OH groups, such

as Si–OH, representing Brønsted acid sites. Furthermore, Al³⁺ ions from the structure of the smectites act as Lewis acid sites [24]. However, there exist different treatments that can be implemented with the aim of enhancing the acid properties of smectites. One of them is activation with inorganic acids, provoking the replacement of exchangeable cations with protons and the protonation of the sites on the smectite layer edges [25,26].

Although activated bentonites have already been used as acid catalysts in a wide variety of reactions, such as esterification [27], cracking [28], hydrolysis [29], and pyrolysis [30], these materials form colloidal suspensions in water or in aqueous solutions, which makes their separation and recovery difficult and prevents their implementation on an industrial scale. This work proposes obtaining a catalyst based on a composite containing natural bentonite with all its properties within a silica–resin structure, thus allowing its application not only at a laboratory scale, due to the possibility of separating and reusing the catalyst. Such a catalyst has not been reported yet. This work also analyzes the structural and acidic properties of this composite bentonite, as well as its catalytic yield in the synthesis of solketal from glycerol and acetone, and proposes a kinetic model necessary for reactor design.

2. Results and Discussion

2.1. Characterization

Figure 1 shows the SEM images of natural bentonite (B), the bentonite nanocomposite (CB), and the activated bentonite nanocomposite (CBA). As can be observed, natural bentonite B (Figure 1a) consists of particles that seem to be formed by several flaky particles stacked together in the form of agglomerates [31]. On the other hand, solid CB (Figure 1b) has smaller particles than B, and they seem to have a sponge-type structure, indicating that the condensation process took place [32]. Finally, the acid treatment generated the disaggregation and decrease in size of the particles, as can be observed in Figure 1c (solid CBA).

Table 1 shows the composition of solids B, CB, and CBA determined by EDS analysis. As observed, the Si content was higher in solids CB and CBA due to the incorporation of TEOS. However, in solid CBA (treated with nitric acid) the sodium content decreased, indicating that the Na⁺ ions were replaced by the protons from the acid solution.

Table 1. EDS analysis of solids B, CB, and CBA. Compositions are expressed in Wt.%.

Solid	Si	Al	Na	Mg
B	75.4	18.9	3.0	2.7
CB	83.4	12.2	2.6	1.8
CBA	84.4	13.0	0	2.6

Figure 2 shows the infrared spectra of solids CBA and B. The spectra of both solids presented signals at 465 and 520 cm^{−1}, which corresponded to the Si–O vibrations in the tetrahedral layer. In addition, the signal observed at 798 cm^{−1} in solid B was related to the Si–O vibration, which is characteristic of quartz, and the signals at 919 cm^{−1} and 3629 cm^{−1} were attributed to Al–OH vibrations in the octahedral layers of the bentonite [33]. The bands observed at 1641 and 3460 cm^{−1} were attributed to the H–OH vibrations of the water adsorbed on the interlayer structure and were observed in both solids [34].

On the other hand, solid CB presented two bands at 808 and 1100 cm^{−1}, which could be attributed to the Si–O–Si unions from the condensation of TEOS [33]. As can be observed, the acid treatment did not generate important changes in the solid structure.

The X-ray diffraction technique was used to study the structure of the bentonite in the composite and to evaluate the effect of acidification on the bentonite's structure.

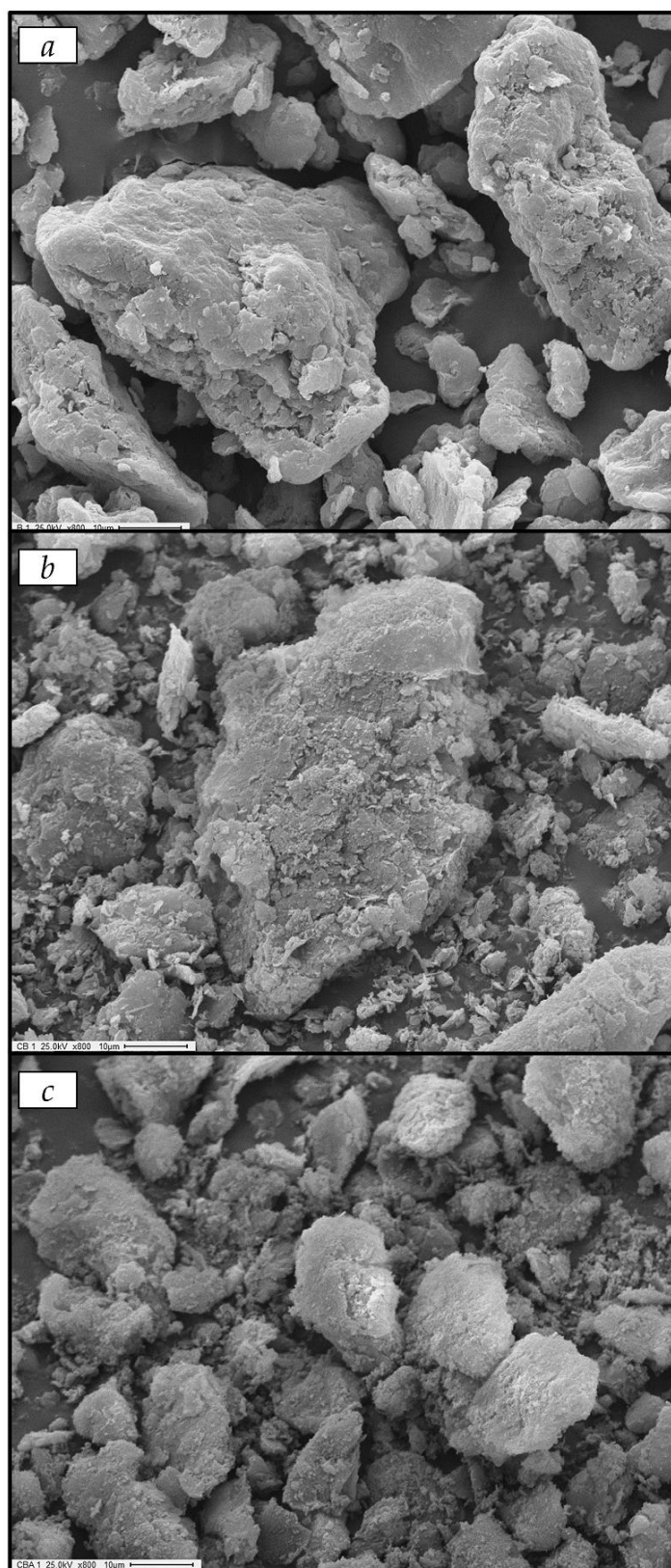


Figure 1. SEM images of: (a) natural bentonite B; (b) bentonite nanocomposite CB; (c) activated bentonite nanocomposite CBA.

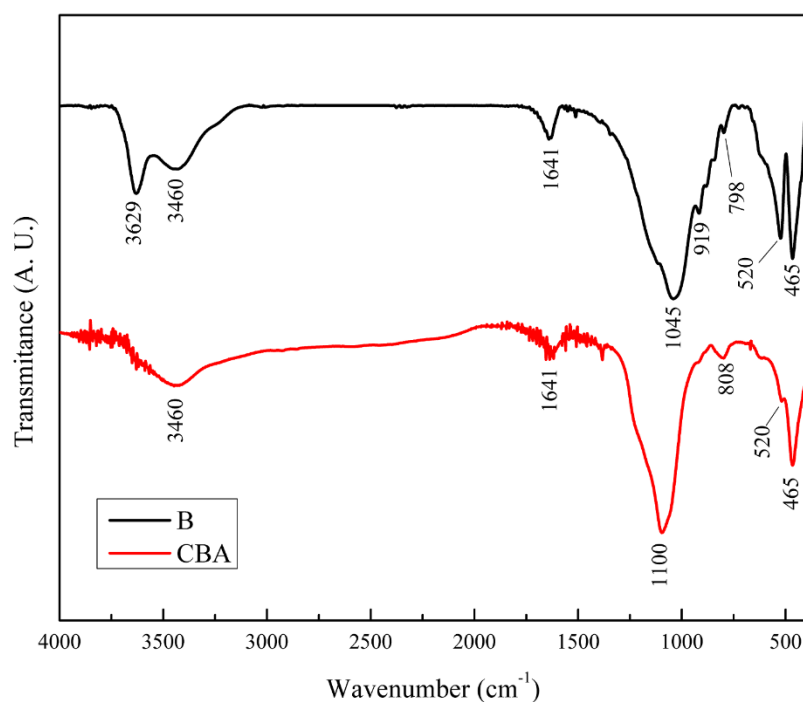


Figure 2. FTIR spectra of solids B, CB, and CBA.

The diffraction patterns of natural bentonite B (Figure 3) were analyzed and compared with the shown reflections of montmorillonite and the accompanying minerals, such as quartz, at positions $2\theta = 20.8^\circ$ and $2\theta = 26.8^\circ$ (PDF card No. 00-046-1045), gypsum at $2\theta = 11.0^\circ$ (PDF card No. 00-021-0816), and feldspar at $2\theta = 28.8^\circ$ (PDF card No. 00-020-0548). The rest of the peaks assigned to montmorillonite corresponded to PDF card No. 00-029-1498, and the reflection d001 at position $2\theta = 7.1^\circ$ was characteristic of dry montmorillonite [35].

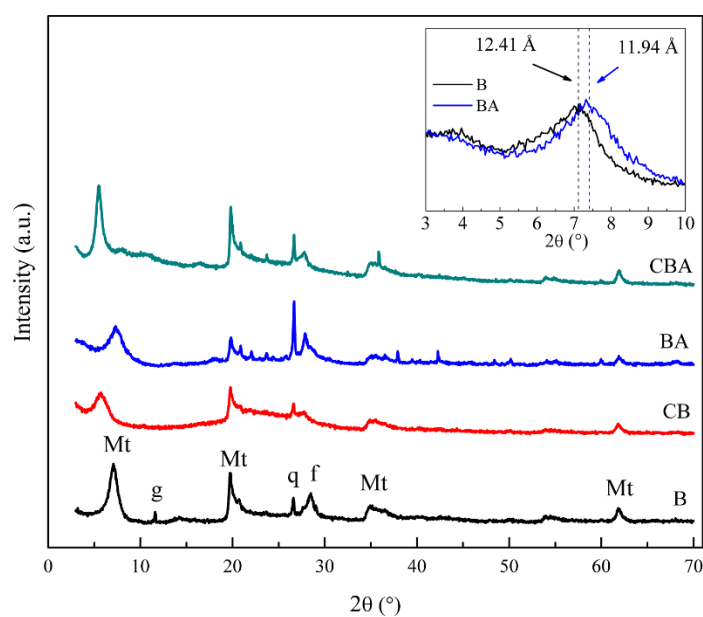


Figure 3. Diffractograms of natural bentonite (B), bentonite composite (CB), activated bentonite (BA), and activated bentonite composite (CBA). Mt: montmorillonite; q: quartz; f: feldspar; and g: gypsum. The inserted figure shows the extended zone of $2\theta = 3\text{--}10^\circ$ for solids B and BA.

The diffractogram of bentonite composite CB (Figure 3) shows that the d001 peak shifted to lower angles, from $2\theta = 7.1^\circ$ to $2\theta = 5.6^\circ$, indicating the expansion of the interlaminar space from 12.41 to 15.8 Å, respectively. There were numerous sol-gel reactions involved in the formation of the hybrid composite, such as the complete hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and the condensation of the hydroxyl groups (–OH) in the organic and inorganic precursors with the hydroxyl groups (–OH) of montmorillonite layer edges. This generated a continuous network and, as it grew, it probably penetrated the interlayer and expanded the basal space. Then, after the aging and curing stages, the structure remained swollen, pillaring the montmorillonite. It was also observed that the peaks corresponding to the bentonite, such as montmorillonite and other minerals, preserved their structure in the composite, although they overlapped the amorphous silicon band.

As can be observed, the activated bentonite (BA) and the activated bentonite composite (CBA) conserved the peaks of the crystalline structure of the bentonite layers, showing that the acid treatment did not modify the crystalline structure of the bentonite. Additionally, the activation of the B solid produced a shift of the d001 peak at $2\theta = 7.1^\circ$ to $2\theta = 7.4^\circ$ (Figure inserted in Figure 1), whereas this effect could not be observed in the solid CBA due to the expansion of the basal space mentioned above.

The use of nitrogen to calculate the specific surface area only allows the determination of the external specific surface area (ESSA) [36,37], a value that can be around 10% of the total specific surface area (TSSA) [38].

The results obtained are shown in Table 2, employing the BET technique for ESSA and water adsorption for TSSA. It can be observed that the ESSA of solid B was approximately $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a value that is in agreement with those reported in the literature [36].

Table 2. Total and external specific surface area of the solids and results of potentiometric titration.

Solid	ESSA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	TSSA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	TSSA–ESSA * ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	E_i (mV)
B	110	1187	1077	–62.7
BA	90	900	810	487.6
CB	95	464	369	–62.7
CBA	92	450	358	496.3

* TSSA–ESSA represents the internal surface.

As can be observed in Table 2, the composites CB and CBA presented a remarkably lower TSSA than the bentonites due to the inclusion of the silica–resin structure in the interlaminar spaces of the bentonites, as discussed above in the XRD diffractograms. In addition, the ESSA values of CB and CBA were similar, which is in agreement with Timofeeva and coworkers, who did not observe any differences in the ESSA when weak conditions were employed for the activation of bentonites [21].

Furthermore, Table 2 shows the results of the potentiometric titration technique. The acid strength of sites can be studied through the potentiometric titration technique with n-butylamine, in which the initial electrode potential (E_i) indicates the maximum acid strength according to the following scale: very strong, $E_i > 100 \text{ mV}$; strong, $0 < E_i < 100 \text{ mV}$; weak, $-100 < E_i < 0 \text{ mV}$; and very weak, $E_i < -100 \text{ mV}$ [39]. As observed, the acid treatment of the solids generated an increment in the E_i value from -62.7 mV to $\sim 490 \text{ mV}$, indicating the generation of acid sites stronger than those present in solids B and CB. Furthermore, the values of E_i for BA and CBA were similar ($\sim 490 \text{ mV}$), indicating that the acid strength generated was comparable in both solids.

To study the distribution of these acid sites, the ammonia temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD) and FTIR spectroscopy of pyridine adsorption techniques were used. However, the latter did not produce good results because the signal corresponding to the silica–resin structure overlapped the signal of adsorbed pyridine. Figure 4 shows the NH_3 desorption spectrum and the peak deconvolution. The measurements were carried out between 50°C and 700°C , identifying three desorption zones: the first at low temperatures

(150–250 °C), identified as LT, which corresponded to weak acid sites, the second at medium temperatures (250–350 °C), identified as MT, which corresponded to medium acid sites, and the third zone at high temperatures (>350 °C), identified as HT, which corresponded to strong acid sites [25]. Signals observed below 150 °C were not considered because NH_3 desorbed at such low temperatures corresponds to physisorbed molecules [40].

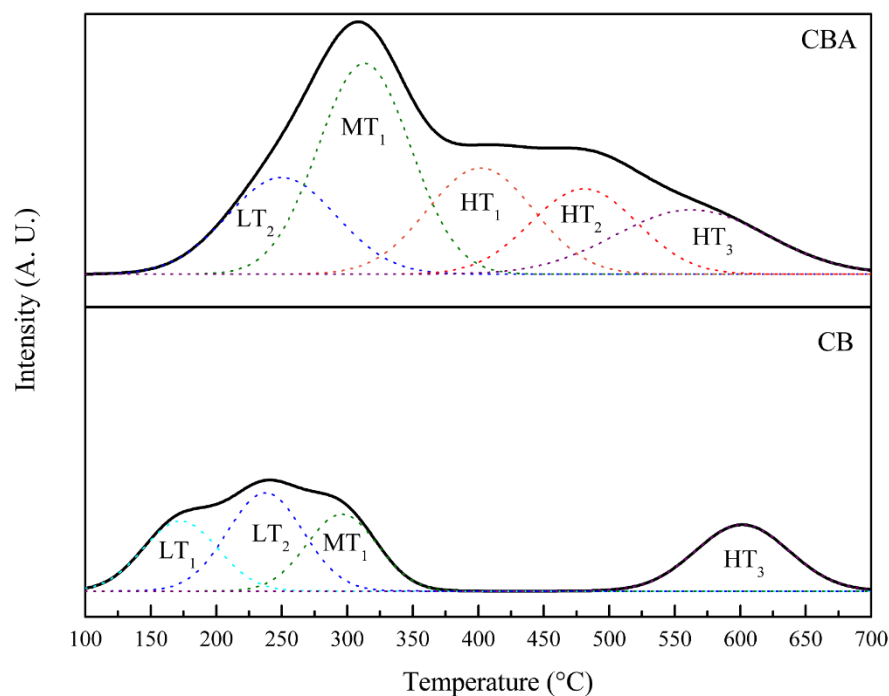


Figure 4. Ammonia desorption as a function of temperature for materials CB and CBA (solid lines) and individual components after deconvolution (dotted lines).

The CB solid presented two desorption peaks with maximums at 160 °C (denoted as “LT₁”) and 240 °C (denoted as “LT₂”), which corresponded to acid sites of weak strength that proceeded from Si–OH groups on the surface. Furthermore, it presented a peak with a maximum at 300 °C (denoted as “MT₁”), attributed to medium acid sites, which proceeded from the polarized water molecules in the interlayer space. The region at ~600 °C (HT₃) could be attributed to the desorption of NH_3 from the framework Al sites [41].

On the other hand, the CBA solid conserved the peaks at LT₂ and MT₁ and presented an increase in the desorption peaks in the region at temperatures higher than 400 °C, attributed to the generation of sites with strong acid strength. This solid presented a desorption peak with a maximum at 400 °C (denoted as “HT₁”), which corresponded to acid sites generated by the protonation of Si–OH groups, forming terminal Si–OH₂⁺ species. In addition, it presented a desorption peak with a maximum at 500 °C (denoted as “HT₂”) attributed to the presence of protons in the interlaminar space [42] as a result of the acid treatment with HNO_3 . This result is in agreement with the EDS results, which indicated the reduction in the Na^+ content due to the incorporation of protons from the acid solution.

The acid site density, obtained by NH_3 -TPD, was about 4 mmol per gram of bentonite for solids BA and CBA, and it was corroborated by the neutralization back titration method with NaOH. This result confirmed that the acid sites were generated on the clay and not on the silica–resin structure.

2.2. Catalytic Activity

2.2.1. Temperature Effect

The results shown in Table 3 confirm that solids B and CB did not present catalytic activity, which was expected due to the absence of sufficient acid sites. Furthermore,

the catalysts BA and CBA converted the same amount of glycerol per gram of activated bentonite. This confirms that the acidification process did not generate acid sites on the silica–resin structure of the composite, and the bentonite incorporated represented the active phase, which is in agreement with the acid characterization. Therefore, in order to reach conversions similar to bentonites, it is necessary to employ twice as much weight of the composite due to its content of 47 wt% of activated bentonite.

Table 3. Reaction tests for solids B, CB, BA, and CBA. Reaction conditions: $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 2\text{ MPa}$, $t = 30\text{ min}$, and acetone/glycerol molar ratio = 6:1 ($A/G = 6$).

Solid	Catalyst Amount (mg)	Converted Moles of Glycerol Per Gram of Bentonite	Solketal Selectivity (%)
B	50	0	0
BA	100	0	0
CB	10	1.304	96
CBA	20	1.348	97

The activity of composite CBA was evaluated at different temperatures, determining the reaction rate at 15 min, and comparing it with the glycerol conversion achieved at 240 min. As can be observed in Table 4, when the reaction was carried out at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, the reaction rate at 15 min and the glycerol conversion achieved at 240 min were significantly lower than the values obtained at 60, 80, and $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Table 4. Reaction tests for solid CBA at different temperatures. Reaction conditions: $p = 2\text{ MPa}$, Catalyst amount: 0.25%, and acetone/glycerol molar ratio = 6:1 ($A/G = 6$).

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reaction Rate at 15 min ($\text{mol L}^{-1}\text{ g}^{-1}\text{ min}^{-1}$)	Glycerol Conversion at 240 min	Solketal Selectivity at 240 min (%)
40	0.048	30	94
60	0.165	80	98
80	0.256	71	97
100	0.901	65	96

If the results of CBA are compared with those of other activated bentonites reported in the literature (commercial and prepared by other authors), it can easily be seen that the activity of CBA is good, as can be observed in Table 5.

Table 5. Comparison of the experimental results obtained by different authors.

Catalyst	Time	Initial Moles of Glycerol	T ($^{\circ}\text{C}$)	A/G	Catalyst Amount (% Wt.)	Glycerol Conversion	Ref.
K-10	30	0.0543	70	1.2	60	85	[43]
K-10	30	0.0543	70	1.2	60	85	[43]
K-10	30	0.0270	Room	2	5	25	[44]
K-10	30	NR	30	6	3	75	[45]
B0.5	30	0.0115	50	2.5	3	54	[21]
CBA	30	0.0217	60	6	0.25	21	This work
CBA	160	0.0217	60	6	0.25	74	This work

2.2.2. Catalytic Stability

The stability results of the CBA solid after 240 min of reaction employing a 0.25 wt% amount of catalyst with respect to glycerol are shown in Figure 3. After the reaction time, the reaction mixture was separated from the catalyst, fresh reactants were introduced into the reactor and the procedure was repeated. As observed in Figure 5, the catalyst preserved its activity at least after three uses at all of the temperatures studied.

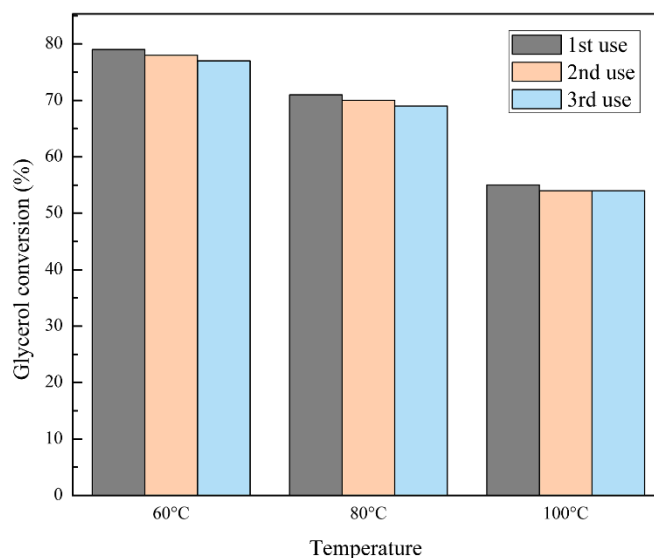


Figure 5. Catalyst reuse. Reaction conditions: Time = 240 min; A/G = 6; and mcat = 0.25% wt.

Potentiometric titration measurements were performed on the post-reaction samples, employed in reactions at 60, 80, and 100 °C, in order to determine any changes in comparison with fresh catalysts. The results show that the initial potentials E_i of the used samples were approximately the same as those of the fresh ones (~ 480–490 mV), indicating that the strength of the acid sites was not altered after the reaction.

2.2.3. Kinetic Model

Several models for the kinetics of the synthesis of solketal have been proposed in the literature, such as the Pseudo-Homogeneous model (PH) [16,46], the Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson model (LHHW) [22,23], and the Eley–Rideal model (ER) [47]. The main difference between them is the hypothesis of the adsorption of the reactants to the acid sites of the catalyst. In this work, a LHHW model was considered, involving the steps described in Table 6, as shown in Scheme 2. The first and second steps consisted of the adsorption of acetone and glycerol, respectively, to the acid sites. In the third step, the surface reaction led to hemiacetal formation. In step 4, the carbocation and water were formed, while in step 5, this short-lived carbocation formed solketal. Finally, in steps 6 and 7, solketal and water were desorbed, respectively. As reported by other authors, the reaction to form hemiacetal can be considered as the rate-determining step [22,23,46]. Therefore, in this work, we consider that step 3 (formation of the hemiacetal) is the controlling one.

Table 6. Steps involved in the kinetic model proposed.

Step	Reaction
1	$\text{Ac} + * \rightleftharpoons \text{Ac}^*$
2	$\text{Gly} + * \rightleftharpoons \text{Gly}^*$
3	$\text{Ac}^* + \text{Gly}^* \rightleftharpoons \text{HA}^* + *$
4	$\text{HA}^* + * \rightleftharpoons \text{C}^* + \text{W}^*$
5	$\text{C}^* \rightleftharpoons \text{Solk}^*$
6	$\text{Solk}^* \rightleftharpoons \text{Solk} + *$
7	$\text{W}^* \rightleftharpoons \text{W} + *$

In Table 6, Ac, Gly, HA, C, Solk, and W stand for acetone, glycerol, hemiacetal, carbocation, solketal, and water, respectively. The * symbol represents an active site of the catalyst, and the * superscript indicates that the compound is adsorbed on the catalyst's surface.

The steps proposed lead to the general kinetic expression shown in Equation (1).

$$r = k \frac{C_{\text{Gly}} \cdot C_{\text{Ac}} - \frac{C_{\text{Solk}} \cdot C_{\text{W}}}{K_{\text{eq}}}}{\left(1 + \sum_{i=1}^n K_i \cdot C_i\right)^2} \quad (1)$$

where r stands for the reaction rate and C_i is the molar concentration of compound i . In addition, k stands for the rate constant, K_{eq} is the equilibrium constant, and K_i is the adsorption constant of compound i . The experimental data were adjusted considering the adsorption of different compounds individually in the denominator of Equation (1), but the parameters obtained considering acetone, water, and solketal did not adjust the experimental data, except for glycerol. The results of this study are presented in the Supplementary Information. The expression finally employed is shown in Equation (2).

$$r = k \frac{C_{\text{Gly}} \cdot C_{\text{Ac}} - \frac{C_{\text{Solk}} \cdot C_{\text{W}}}{K_{\text{eq}}}}{\left(1 + K_{\text{Gly}} \cdot C_{\text{Gly}}\right)^2} \quad (2)$$

The parameters of Equation (2) were determined by employing the general reduced gradient (GRG) algorithm for non-linear optimization problems, and Table 7 shows the values obtained. It can be observed that, as expected, the kinetic parameter increased with temperature, while the equilibrium constant was lower. This result agreed with the exothermic behavior of the reaction. Furthermore, the adsorption constant of glycerol slightly decreased by increasing the temperature, as reported by other authors [47].

Table 7. Kinetic parameters.

Parameter	60 °C	80 °C	100 °C
k [mol g ⁻¹ L ⁻¹ sec ⁻¹]	0.0905 ± 0.0538	0.122 ± 0.0434	0.507 ± 0.161
K_{eq}	0.626 ± 0.0889	0.302 ± 0.0136	0.198 ± 0.00424
K_{Gly}	1.271 ± 0.630	1.157 ± 0.349	1.100 ± 0.3078

From the results shown in Table 7, the activation energy value (E_a) was estimated to be 50.3 ± 3.6 kJ.mol⁻¹ and the pre-exponential factor to be 6.4 × 10⁶ mol g⁻¹ L⁻¹ sec⁻¹. These results are within the range of values reported by other authors, as can be observed in Table 8. However, it is well known that this value depends on the type of catalyst employed and temperature range studied. Furthermore, the effect of temperature on the glycerol adsorption constant was negligible due to the narrow range of temperatures studied. This behavior was reported by other authors who studied different acetalization reactions [48,49].

Table 8. Comparison of the activation energy values obtained by different authors.

E_a (kJ mol ⁻¹)	Model	Catalyst	Reference
50.3 ± 3.6	LHHW	CBA	This Work
124.0 ± 12.9	Eley-Rideal	Sulphonic ion Exchange resin	[47]
55.6 ± 3.1	LHHW	Amberlyst -35	[23]
69.0 ± 6.6	LHHW	Amberlyst -35	[22]
44.8 ± 1.2	Pseudo-homogeneous	H-BEA	[50]
88.1 ± 8.9	Pseudo-homogeneous	Sulfated zirconia	[46]

Figure 6 shows the evolution of glycerol conversion with time at 60, 80, and 100 °C, where discrete points correspond to experimental data and the solid line represents the LHHW model obtained. As expected, when the temperature increased, the reaction rate became higher and the equilibrium conversion value decreased since this is an exothermic reaction, as previously stated [51]. It can also be observed that the model implemented and

the estimated parameters were able to accurately describe this behavior in terms of both the reaction kinetics and the reaction's thermodynamic equilibrium.

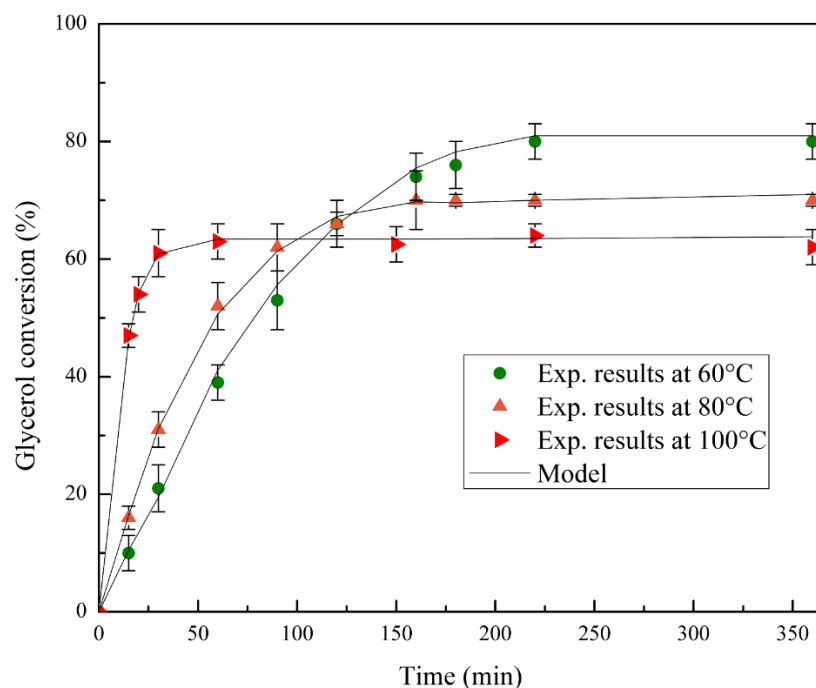


Figure 6. Glycerol conversion vs. time at different temperatures. Reaction conditions: A/G = 6, $m_{\text{cat}} = 0.25\%$ wt. The bars indicate the standard deviation of each point.

3. Materials and Methods

3.1. Preparation of an Activated Bentonite Nanocomposite (CBA)

The natural sodic bentonite employed (Bentonita del Lago) was extracted from the Lago Pellegrini deposit in Río Negro Province, Argentina. This material, named B, was used as received without further purification, avoiding the time-consuming processes of the purification and separation of the clay. As demonstrated in previous studies, this bentonite has a high purity level (97.4% of montmorillonite) and its main properties are as follows: a cation exchange capacity (CEC) of 105 meq/100 g, a specific surface area of $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $1187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (measured by nitrogen and water adsorption–desorption isotherms, respectively), $\text{pH} = 7.1$, and isoelectric point at $\text{pH} = 3.6$ [52].

The composite, named CB, was prepared from the sol-gel precursor mixture of the partially hydrolyzed tetraethyl orthosilicate TEOS (Evonik Industries, Hanau-Wolfgang, Germany) and a phenol-formaldehyde F-919 resin (Foundry Resins S.A, Florida, Buenos Aires, Argentina), mixing 12 mL of TEOS with 6 g of F-919 resin until an emulsion was obtained. Then, 12 mL of commercial ethyl alcohol (96%, purchased by Anedra, Los troncos del Talar, Buenos Aires, Argentina) was gradually added until a translucent amber liquid was obtained, and, finally, 6 mL of distilled water was added. When the gel was formed, bentonite B was added, which was previously thermally treated at $300 \text{ }^\circ\text{C}$ for 72 h in order to dehydrate the interlayer and thus limit TEOS penetration into the clay during mixing.

The pre-gelled liquids were placed in cylindrical jars and covered; then, they were left for 24 h at room temperature without the evaporation of the solvents (alcohol and water). After that, they were uncovered, allowing the evaporation of the solvents within 24–48 h. When the syneresis process was finished, the samples were ready to be removed from the mold. Once unmolded, they were aged at room temperature for another 24 h. After that, the curing process was carried out by thermal treatment with a heating rate of $0.5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ from 25 to $270 \text{ }^\circ\text{C}$, maintaining the final temperature for 60 min. Under these conditions, the resin polymerized and solidified, finally yielding the monolithic composite.

The bentonite mass added to the composite during preparation varied between 5 and 25 g, corresponding to 21 and 60% in weight of bentonite in the solid, respectively. Nevertheless, at bentonite contents higher than 47%, no homogeneity could be achieved in the preparation mixture. For this reason, the solid containing 47% bentonite in the composite was selected for activating and obtaining catalyst CBA. For activation, 0.5 M nitric acid (Anedra, Los troncos del Talar, Buenos Aires, Argentina) was mixed in a three-neck round bottom flask with the CB composite at an acid/solid ratio of 25 mL g⁻¹ under stirring for 1 h at 90 °C. Then, the solution was filtered and the solid was washed with distilled water until a neutral pH was reached. Finally, the catalyst denoted as CBA was dried at 120 °C for 24 h.

3.2. Characterization of Materials

The textural properties were determined by the nitrogen adsorption–desorption isotherms at the temperature of liquid nitrogen (−196 °C) in a Micromeritics ASAP 2020 instrument (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA). Before adsorption, the samples were evacuated by heating at 100 °C in a vacuum with a pressure lower than 4 Pa for 12 h. The specific surface area was calculated according to the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation in the 0.05–0.35 relative pressure range. The pore size distribution was obtained by the Barret–Joyner–Halenda (BJH) method using the adsorption branch and assuming a slit-shaped pore geometry. Since nitrogen is a nonpolar molecule, it cannot penetrate the clay mineral interlayers due to the charged surface. Therefore, the surface area calculated with the BET method represented the external specific surface area (ESSA) and underestimated the total area.

In order to estimate the total specific surface area (TSSA), water vapor adsorption was carried out by the adsorption of water molecules under a controlled humidity as an indicative measure of the interaction capacity of the composite with water. A sorption isotherm of a clay is a plot of the amount of gas that this solid adsorbs on its surface by changing the vapor pressure of the gas at a constant temperature. For the water vapor sorption isotherms, the gas is water vapor, and the changing pressure is represented by the changing relative humidity (RH) of the environment. Balwant Rai Puri et al. reported that an effective monolayer of water in the interlaminar space is completed when the clay is in equilibrium, with an atmosphere of 53% of RH, which can be generated by employing a saturated solution of Na₂Cr₂O₇ (Anedra, Los troncos del Talar, Buenos Aires, Argentina) [53]. Therefore, to determine the TSSA, the samples were previously dried at 60 °C until a constant weight was reached, and later exposed for 72 h to a controlled humidity of 53%, registering its weight until no changes were observed. The measurements were replicated three times, keeping the temperature constant at 25 °C. Then, the TSSA was calculated using Equation (3).

$$\text{TSSA (m}^2\text{g}^{-1}\text{)} = \frac{G_{\text{ads}} \cdot N \cdot A \cdot 10^{-18}}{G_{\text{clay}} \cdot \text{MW}} \quad (3)$$

where G_{ads} is the amount of adsorbed water in grams, N is the Avogadro number, A is the surface of a molecule (for water is 0.106 nm²), G_{clay} is the amount of clay employed in grams, and MW is the water's molar weight.

Powder X-ray diffraction patterns of the catalysts were recorded with Panalytical X'Pert PRO equipment (Malvern Panalytical Ltd, Malvern, United Kingdom), employing Cu K α radiation ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) and operating at a voltage of 40 kV and an amperage of 20 mA. The samples were scanned in the 2θ range of 2–70°, with a step size of 0.02°. The identification of the crystalline phases was carried out employing the PDF cards from the International Centre for Diffraction Data.

The strength of the acid sites was estimated by potentiometric titration. A known mass (0.05 g) of the solids was suspended in acetonitrile and kept under stirring for 3 h. The suspension was titrated with a solution of *n*-butylamine in acetonitrile (0.05 M) at 0.05 mL min⁻¹. The electrode's potential variation was obtained on a digital pH meter

(Metrohm 794 Basic Titrino apparatus with a double junction electrode, purchased by Metrohm, C.A.B.A, Buenos Aires, Argentina).

The temperature-programmed desorption (TPD) of NH_3 was performed to determine the solid acid strength distribution, employing Micromeritics AutoChem II equipment (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA). Firstly, 100 mg of the sample was treated at 100 °C under Ar flow (60 mL min^{-1}) for 1 h to eliminate the adsorbed water. Secondly, the NH_3 was adsorbed at 100 °C for 3 h under NH_3 flow $\text{NH}_3(1\%)/\text{Ar}$ (60 mL min^{-1}). Then, the physisorbed NH_3 was eliminated at 100 °C under Ar flow (60 mL min^{-1}) for 1 h. Finally, the sample was heated from 50 °C to 600 °C with a heating rate of 10 °C min^{-1} . The desorbed NH_3 was registered with a Thermo Star TM GSD 301 T (Pfeiffer Vacuum, Nashua, NH, USA) mass detector, monitoring signal $m/z=16$.

Scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) analyses were performed using SEM Philips 505 equipment (Philips Co, Amsterdam, The Netherlands). The energy dispersive X-ray analysis of the samples was performed using an EDAX DX PRIME 10 analyzer (EDAX, New Jersey, NJ, USA) at a working potential of 15 kV.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was performed using a Nicolet 380 spectrophotometer (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA USA), obtaining transmission spectra in the range of $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$; the samples were prepared in KBr-supported pellets.

The number of acid sites was measured by neutralization with the back-titration method [27]. In this procedure, 100 mg of the samples was mixed with a solution of NaOH 0.05 M and stirred at 600 rpm for 4 h. After that, the mixture was filtered, and the resultant solution was titrated with 0.05 M HCl. According to Equation (4), the number of moles consumed during neutralization indicates the number of acid sites in the catalyst.

$$C(\text{mmol g}^{-1}) = \frac{\text{total mmoles of NaOH} - \text{remaining mmoles of NaOH}}{\text{catalyst mass(g)}} \quad (4)$$

3.3. Catalytic Activity

The ketalization of glycerol was carried out in a 100 cm^3 BR-100 (Berghof, Eningen, Germany) high-pressure stainless-steel batch reactor. Before the catalytic evaluation, experiments were performed to verify the negligible contribution of the reaction in the absence of a catalyst and in the absence of external and internal diffusion limitations. In a typical experiment, acetone, glycerol, and the catalyst were loaded into the reactor. Then, the reactor was pressurized to 2 MPa with N_2 and heated to the desired temperature (40–100 °C) at a stirring rate of 1000 rpm in order to ensure the kinetic control conditions. Once the experiment was over, the reactor was cooled to 20 °C and the catalyst was separated by centrifugation and filtration. The identification and quantification of the reaction products were carried out by gas chromatography employing a Shimadzu GCMS QP5050A (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan) equipped with a PE-Elite-Wax capillary column ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.5 \text{ }\mu\text{m}$, purchased by Perkin Elmer, Bradford, PA, USA) and an FID detector (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan), using n-propanol (Anedra, Los troncos del Talar, Buenos Aires, Argentina) as an external standard. For the kinetic measurements, four reactions were carried out under each condition, and the average of these values was considered to adjust the kinetic model.

The glycerol conversion was determined by Equation (5), and the selectivity toward solketal was determined by Equation (6).

$$X\% = \frac{(\text{initial glycerol moles} - \text{final glycerol moles})}{\text{initial glycerol moles}} \quad (5)$$

$$S\% = \frac{\text{solketal moles}}{(\text{initial glycerol moles} - \text{final glycerol moles})} \quad (6)$$

4. Conclusions

A bentonite nanocomposite was successfully prepared from a sol-gel precursor mixture of the partially hydrolyzed tetraethyl orthosilicate and a phenol-formaldehyde resin, adding the sodic bentonite.

The catalyst activated with nitric acid, due to the inclusion of the silica-resin structure in the interlaminar spaces of the bentonites, had a total specific surface area of $\sim 360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Additionally, this catalyst exhibited a density of $\sim 4 \text{ mmol}$ of acid sites per gram of bentonite, mainly due to the presence of protons in the interlaminar space, which was responsible for the strong acidity. These characteristics helped the activated catalyst to become active and selective for solketal at reaction temperatures between 60 and 100 °C, reaching equilibrium conversions within a short reaction time. It was demonstrated that the catalyst was stable after three uses and the Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson kinetic model made it possible to adjust the experimental data. These results show that this catalyst is a promissory route to implement activated bentonites at an industrial scale for solketal production.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/catal12060673/s1>, Figure S1: Results of conversion vs. time considering the adsorption of different compounds; Table S1: Adsorption parameters' values.

Author Contributions: F.M.P. carried out all the experimental work, which was conceived and designed with G.F.S. and F.P.; C.L. and M.B.L. conducted the synthesis of the bentonite composite; N.N.N. wrote the paper. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by “Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas” (CONICET-PIP 0065) and “Universidad Nacional de La Plata” (UNLP-I248).

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: The doctoral fellowship granted by UNLP to Federico M. Perez is gratefully acknowledged as well as the doctoral fellowship granted by CONICET to Celeste Legarto.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

1. Gonçalves, V.L.C.; Pinto, B.P.; Silva, J.C.; Mota, C.J.A. Acetylation of Glycerol Catalyzed by Different Solid Acids. *Catal. Today* **2008**, *133–135*, 673–677. [[CrossRef](#)]
2. Gonçalves, M.; Rodrigues, R.; Galhardo, T.S.; Carvalho, W.A. Highly Selective Acetalization of Glycerol with Acetone to Solketal over Acidic Carbon-Based Catalysts from Biodiesel Waste. *Fuel* **2016**, *181*, 46–54. [[CrossRef](#)]
3. Rahaman, M.S.; Phung, T.K.; Hossain, M.A.; Chowdhury, E.; Tulaphol, S.; Lalvani, S.B.; O'Toole, M.; Willing, G.A.; Jasinski, J.B.; Crocker, M.; et al. Hydrophobic Functionalization of HY Zeolites for Efficient Conversion of Glycerol to Solketal. *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, *592*, 117369. [[CrossRef](#)]
4. Esposito, R.; Raucci, U.; Cucciolo, M.E.; Di Guida, R.; Scamardella, C.; Rega, N.; Ruffo, F. Iron(III) Complexes for Highly Efficient and Sustainable Ketalization of Glycerol: A Combined Experimental and Theoretical Study. *ACS Omega* **2019**, *4*, 688–698. [[CrossRef](#)]
5. Abdullah, A.; Zuhairi Abdullah, A.; Ahmed, M.; Khan, J.; Shahadat, M.; Umar, K.; Alim, M.A. A Review on Recent Developments and Progress in Sustainable Acrolein Production through Catalytic Dehydration of Bio-Renewable Glycerol. *J. Clean. Prod.* **2022**, *341*, 130876. [[CrossRef](#)]
6. Fatimah, I.; Sahroni, I.; Fadillah, G.; Musawwa, M.M.; Mahlia, T.M.I.; Muraza, O. Glycerol to Solketal for Fuel Additive: Recent. *Energies* **2019**, *12*, 2872. [[CrossRef](#)]
7. Corrêa, I.; Faria, R.P.V.; Rodrigues, A.E. Continuous Valorization of Glycerol into Solketal: Recent Advances on Catalysts, Processes, and Industrial Perspectives. *Sustain. Chem.* **2021**, *2*, 286–324. [[CrossRef](#)]
8. Hidalgo-Carrillo, J.; Estévez-Toledano, R.C.; López-Tenllado, F.J.; Bautista, F.M.; Urbano, F.J.; Marinas, A. Fourth Generation Synthesis of Solketal by Glycerol Acetalization with Acetone: A Solar-Light Photocatalytic Approach. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2021**, *125*, 297–303. [[CrossRef](#)]
9. Oliveira, P.A.; Souza, R.O.M.A.; Mota, C.J.A. Atmospheric Pressure Continuous Production of Solketal from the Acid-Catalyzed Reaction of Glycerol with Acetone. *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, *27*, 1832–1837. [[CrossRef](#)]

10. da Silva, M.J.; Teixeira, M.G.; Chaves, D.M.; Siqueira, L. An Efficient Process to Synthesize Solketal from Glycerol over Tin (II) Silicotungstate Catalyst. *Fuel* **2020**, *281*, 118724. [[CrossRef](#)]
11. Mota, C.J.A.; Da Silva, C.X.A.; Rosenbach, N.; Costa, J.; Da Silva, F. Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2733–2736. [[CrossRef](#)]
12. Ozorio, L.P.; Pianzoli, R.; Mota, M.B.S.; Mota, C.J.A. Reactivity of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) and Glycerol/Formaldehyde Acetals toward Acid-Catalyzed Hydrolysis. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 931–937. [[CrossRef](#)]
13. Nanda, M.R.; Zhang, Y.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H.S.; Xu, C. Catalytic Conversion of Glycerol for Sustainable Production of Solketal as a Fuel Additive: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *56*, 1022–1031. [[CrossRef](#)]
14. Zahid, I.; Ayoub, M.; Abdullah, B.B.; Nazir, M.H.; Ameen, M.; Zulqarnain; Mohd Yusoff, M.H.; Inayat, A.; Danish, M. Production of Fuel Additive Solketal via Catalytic Conversion of Biodiesel-Derived Glycerol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 20961–20978. [[CrossRef](#)]
15. Esteban, J.; Vorholt, A.J.; Behr, A.; Ladero, M.; Garcia-ochoa, F. Liquid – Liquid Equilibria for the System Acetone + Solketal +. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 2850–2855. [[CrossRef](#)]
16. Cornejo, A.; Campoy, M.; Barrio, I.; Navarrete, B.; Lázaro, J. Solketal Production in a Solvent-Free Continuous Flow Process: Scaling from Laboratory to Bench Size. *React. Chem. Eng.* **2019**, *4*, 1803–1813. [[CrossRef](#)]
17. Catuzo, G.L.; Santilli, C.V.; Martins, L. Hydrophobic-Hydrophilic Balance of ZSM-5 Zeolites on the Two-Phase Ketalization of Glycerol with Acetone. *Catal. Today* **2020**, *381*, 215–223. [[CrossRef](#)]
18. Rodrigues, R.; Santos, M.S.; Nunes, R.S.; Carvalho, W.A.; Labuto, G. Solvent-Free Solketal Production from Glycerol Promoted by Yeast Activated Carbons. *Fuel* **2021**, *299*, 120923. [[CrossRef](#)]
19. Fernández, P.; Fraile, J.M.; García-Bordejé, E.; Pires, E. Sulfonated Hydrothermal Carbons from Cellulose and Glucose as Catalysts for Glycerol Ketalization. *Catalysts* **2019**, *9*, 804. [[CrossRef](#)]
20. Huang, Y.; Zhang, G.; Zhang, Q. Preparation of the WOX/MCM-41 Solid Acid Catalyst and the Catalytic Performance for Solketal Synthesis. *ACS Omega* **2021**, *6*, 3875–3883. [[CrossRef](#)]
21. Timofeeva, M.N.; Panchenko, V.N.; Krupskaya, V.V.; Gil, A.; Vicente, M.A. Effect of Nitric Acid Modification of Montmorillonite Clay on Synthesis of Solketal from Glycerol and Acetone. *Catal. Commun.* **2017**, *90*, 65–69. [[CrossRef](#)]
22. Moreira, M.N.; Faria, R.P.V.; Ribeiro, A.M.; Rodrigues, A.E. Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone: Catalyst Selection and Thermodynamic and Kinetic Reaction Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 17746–17759. [[CrossRef](#)]
23. Nanda, M.R.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H.S.; Poirier, M.A.; Xu, C.C. Thermodynamic and Kinetic Studies of a Catalytic Process to Convert Glycerol into Solketal as an Oxygenated Fuel Additive. *Fuel* **2014**, *117*, 470–477. [[CrossRef](#)]
24. Komadel, P. Chemically Modified Smectites. *Clay Miner.* **2003**, *38*, 127–138. [[CrossRef](#)]
25. Komadel, P. Acid Activated Clays: Materials in Continuous Demand. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *131*, 84–99. [[CrossRef](#)]
26. Jeenpadiphat, S.; Tungasmita, D.N. Esterification of Oleic Acid and High Acid Content Palm Oil over an Acid-Activated Bentonite Catalyst. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *87*, 272–277. [[CrossRef](#)]
27. Tangestanifard, M.; Ghaziaskar, H.S. Arenesulfonic Acid-Functionalized Bentonite as Catalyst in Glycerol Esterification with Acetic Acid. *Catalysts* **2017**, *7*, 211. [[CrossRef](#)]
28. Rabie, A.M.; Mohammed, E.A.; Negm, N.A. Feasibility of Modified Bentonite as Acidic Heterogeneous Catalyst in Low Temperature Catalytic Cracking Process of Biofuel Production from Nonedible Vegetable Oils. *J. Mol. Liq.* **2018**, *254*, 260–266. [[CrossRef](#)]
29. Vilcoq, L.; Spinola, V.; Moniz, P.; Duarte, L.C.; Carvalheiro, F.; Fernandes, C.; Castilho, P. Acid-Modified Clays as Green Catalysts for the Hydrolysis of Hemicellulosic Oligosaccharides. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4072–4080. [[CrossRef](#)]
30. Elfadly, A.M.; Zeid, I.F.; Yehia, F.Z.; Abouelela, M.M.; Rabie, A.M. Production of Aromatic Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Lignin over Acid-Activated Bentonite Clay. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *163*, 663–669. [[CrossRef](#)]
31. Bendou, S.; Amrani, M. Effect of Hydrochloric Acid on the Structural of Sodic-Bentonite Clay. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* **2014**, *2*, 404–413. [[CrossRef](#)]
32. Legarto, C.M.; Scian, A.; Lombardi, M.B. Preparation and Characterization of Bentonite Nanocomposites via Sol–Gel Process. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1*, 770. [[CrossRef](#)]
33. Legarto, M.C.; Benito, D.; Scian, A.; Lombardi, M.B. Obtention and Characterization of a Hybrid Nanocomposite Monolith by Sol–Gel Process. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **2021**, 1–11, *in press*. [[CrossRef](#)]
34. Alabarse, F.G.; Conceição, R.V.; Balzaretto, N.M.; Schenato, F.; Xavier, A.M. In-Situ FTIR Analyses of Bentonite under High-Pressure. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *51*, 202–208. [[CrossRef](#)]
35. Andrini, L.; Moreira Toja, R.; Gauna, M.R.; Conconi, M.S.; Requejo, F.G.; Rendtorff, N.M. Extended and Local Structural Characterization of a Natural and 800 °C Fired Na-Montmorillonite–Patagonian Bentonite by XRD and Al/Si XANES. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *137*, 233–240. [[CrossRef](#)]
36. Fernández, M.; Alba, M.D.; Torres Sánchez, R.M. Effects of Thermal and Mechanical Treatments on Montmorillonite Homoionized with Mono- and Polyvalent Cations: Insight into the Surface and Structural Changes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *423*, 1–10. [[CrossRef](#)]
37. Kaufhold, S.; Dohrmann, R.; Klinkenberg, M.; Siegesmund, S.; Ufer, K. N₂-BET Specific Surface Area of Bentonites. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *349*, 275–282. [[CrossRef](#)]

38. Laird, D.A. Layer Charge Influences on the Hydration of Expandable 2:1 Phyllosilicates. *Clays Clay Miner.* **1999**, *47*, 630–636. [[CrossRef](#)]
39. Cid, R.; Pecchi, G. Potentiometric Method for Determining the Number and Relative Strength of Acid Sites in Colored Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **1985**, *14*, 15–21. [[CrossRef](#)]
40. Liu, D.; Yuan, P.; Liu, H.; Cai, J.; Tan, D.; He, H.; Zhu, J.; Chen, T. Quantitative Characterization of the Solid Acidity of Montmorillonite Using Combined FTIR and TPD Based on the NH₃ Adsorption System. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *80–81*, 407–412. [[CrossRef](#)]
41. Azzouz, A.; Nistor, D.; Miron, D.; Ursu, A.V.; Sajin, T.; Monette, F.; Niquette, P.; Hausler, R. Assessment of Acid-Base Strength Distribution of Ion-Exchanged Montmorillonites through NH₃ and CO₂-TPD Measurements. *Thermochim. Acta* **2006**, *449*, 27–34. [[CrossRef](#)]
42. Tong, D.S.; Zheng, Y.M.; Yu, W.H.; Wu, L.M.; Zhou, C.H. Catalytic Cracking of Rosin over Acid-Activated Montmorillonite Catalysts. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *100*, 123–128. [[CrossRef](#)]
43. da Silva, C.X.A.; Gonçalves, V.L.C.; Mota, C.J.A. Water-Tolerant Zeolite Catalyst for the Acetalisation of Glycerol. *Green Chem.* **2009**, *11*, 38–41. [[CrossRef](#)]
44. Manjunathan, P.; Maradur, S.P.; Halgeri, A.B.; Shanbhag, G.V. 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.* **2015**, *396*, 47–54. [[CrossRef](#)]
45. Sandesh, S.; Halgeri, A.B.; Shanbhag, G.V. Utilization of Renewable Resources: Condensation of Glycerol with Acetone at Room Temperature Catalyzed by Organic-Inorganic Hybrid Catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *401*, 73–80. [[CrossRef](#)]
46. Vannucci, J.A.; Nichio, N.N.; Pompeo, F. Solketal Synthesis from Ketalization of Glycerol with Acetone: A Kinetic Study over a Sulfated Zirconia Catalyst. *Catal. Today* **2020**, *372*, 238–245. [[CrossRef](#)]
47. Esteban, J.; Ladero, M.; García-Ochoa, F. Kinetic Modelling of the Solventless Synthesis of Solketal with a Sulphonic Ion Exchange Resin. *Chem. Eng. J.* **2015**, *269*, 194–202. [[CrossRef](#)]
48. Faria, R.P.V.; Pereira, C.S.M.; Silva, V.M.T.M.; Loureiro, J.M.; Rodrigues, A.E. Glycerol Valorisation as Biofuels: Selection of a Suitable Solvent for an Innovative Process for the Synthesis of GEA. *Chem. Eng. J.* **2013**, *233*, 159–167. [[CrossRef](#)]
49. Faria, R.P.V.; Pereira, C.S.M.; Silva, V.M.T.M.; Loureiro, J.M.; Rodrigues, A.E. Glycerol Valorization as Biofuel: Thermodynamic and Kinetic Study of the Acetalization of Glycerol with Acetaldehyde. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 1538–1547. [[CrossRef](#)]
50. Rossa, V.; Pessanha, Y.D.S.P.; Díaz, G.C.; Câmara, L.D.T.; Pergher, S.B.C.; Aranda, D.A.G. Reaction Kinetic Study of Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 479–488. [[CrossRef](#)]
51. Perez, F.M.; Nichio, N.; Pompeo, F. Thermodynamic Assessment of Chemical Equilibrium for the Synthesis of Solketal in the Liquid Phase. *Chem. Eng. Technol.* **2021**, *44*, 1356–1363. [[CrossRef](#)]
52. Lombardi, B.; Baschini, M.; Torres Sánchez, R.M. Bentonite Deposits of Northern Patagonia. *Appl. Clay Sci.* **2003**, *22*, 309–312. [[CrossRef](#)]
53. Carr, D.S.; Harris, B.L. Solutions for Maintaining Constant Relative Humidity Solubilities of Aliphatic Dicarboxylic Acids in Water. *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 2014–2015. [[CrossRef](#)]



Bio-additives from glycerol acetylation with acetic acid: Chemical equilibrium model

Federico M. Perez^{a,b}, Martín N. Gatti^{a,b}, Nora N. Nichio^{a,b}, Francisco Pompeo^{a,b,*}

^a CINDECA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. CCT La Plata- CONICET, 47 N.° 257, 1900, La Plata, Argentina

^b Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 1 Esq. 47, 1900, La Plata, Argentina

ARTICLE INFO

Keywords:

Biomass
Glycerol
Acetic acid
Esterification
Chemical equilibrium
Gibbs free energy minimization

ABSTRACT

In this work, the chemical equilibrium of glycerol (G) acetylation with acetic acid (AA) to form mono- (MAG), di- (DAG) and tri- (TAG) acetylglycerols has been studied. These compounds are biodegradable and renewable options as high-quality bio-additives to improve the antiknock properties and the viscosity of fuels and biofuels.

Due to the absence of thermodynamic data, the physicochemical and thermodynamic properties of the compounds were determined, such as the specific heat, and the enthalpy and entropy of formation, by employing a second-order group-additivity predictive method. The values obtained were validated with few experimental data available in the literature (298 K, 101.325 kPa), showing differences in the range 0.2–8.9%.

The compositions at equilibrium were calculated by minimizing the total Gibbs free energy of the system and considering the non-ideality of the liquid phase. For this purpose, different temperatures (350–500 K), reactant molar ratios (1–12) and initial water contents (0 and 40 wt%) were studied. The results revealed the global exothermicity of the system, showing that total glycerol conversion (~100%) and high yields to TAG (>90%) can be achieved in the 350–500 K range by employing AA:G molar ratios between 9 and 12. As the presence of water in the glycerol solution produces a decrease of the glycerol conversion and selectivity to TAG, its removal from the reaction medium should be considered. A comparison between our results with the reported data based on different catalytic systems indicates that this model could successfully describe the chemical equilibrium of the system.

Credit author statement

Federico M. Perez Methodology, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing original draft. Martín N. Gatti: Investigation, Formal analysis, Writing - Review & Editing. Nora N. Nichio: Conceptualization, Funding acquisition, Resources. Francisco Pompeo: Conceptualization, Methodology, Supervision, Validation, Project administration, Writing-Reviewing and Editing.

1. Introduction

Nowadays, the need to reduce the dependence on fossil fuels has led scientists to center their research on sustainable, economic chemical processes. In this context, biomass-derived products based on organic polyfunctional molecules have been employed to substitute fine products traditionally synthesized by the petrochemical industry. Glycerol obtained as a byproduct during the synthesis of biodiesel [1], has been

particularly considered as a useful platform molecule, due to its reactivity in different reactions, such as reforming [2], acetalization [3], hydrogenolysis [4], and so on, to produce valuable chemical products.

One of the promising methods to convert glycerol into high-value chemicals is the production of acetylglycerols from glycerol (G) acetylation with acetic acid (AA) or acetic anhydride (AAN). Since AAN is more expensive and harder to be handled in practice than AA, the latter is considered more suitable in terms of environmental and cost features [5].

Glycerol acetylation with acetic acid involves consecutive steps of reversible reactions, leading to the formation of monoacetyl glycerol (1-MAG and 2-MAG), diacetyl glycerol (1,2-DAG and 1,3-DAG) and triacetyl glycerol (TAG), employed in cosmetic, food and construction industries, as well as in the synthesis of biodegradable polymers (Scheme 1) [6,7]. In particular, 1,2-DAG, 1,3-DAG and TAG have been reported as high-quality bio-additives, which allow improving the antiknock properties of gasoline and the viscosity of biofuels, thus

* Corresponding author. CINDECA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. CCT La Plata- CONICET, 47 N.° 257, 1900, La Plata, Argentina.
E-mail address: fpompeo@quimica.unlp.edu.ar (F. Pompeo).

<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100502>

Received 20 April 2022; Received in revised form 3 June 2022; Accepted 14 June 2022

Available online 24 June 2022

2590-1230/© 2022 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

enabling the replacement of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) and ethyl *tert*-butyl ether (ETBE), which are obtained by the petrochemical route [8,9]. In this sense, the products of glycerol acetylation are a biodegradable and renewable option, being less toxic than MTBE and ETBE [10].

Glycerol acetylation with acetic acid is catalyzed by acids, in homogeneous and heterogeneous phase. In the former, organic and inorganic acids have been employed, such as *p*-toluene sulphonic acid [11] and H_2SO_4 [12,13], respectively, catalyzing the reaction by the Fischer esterification [14]. The employment of these acids, which are toxic and corrosive, has several drawbacks related to the design and operation [15,16]. On the one hand, reactor design requires accurate materials in order to resist corrosion. On the other hand, post-reaction treatments are needed, involving the neutralization with alkali, the elimination of the salt formed and the separation of the products of interest from the liquid effluent [17].

To overcome these limitations, acid solids with Brønsted acidity have been employed, which follow a mechanism similar to that of homogeneous catalysts, involving a first step in which the acid is adsorbed onto the solid, followed by the attack of the OH- group to the carboxylic group [18,19]. Several solids have been reported, such as cation exchange resins [20], supported heteropolyacids [21], functionalized mesoporous materials [22] and other acid solids [23,24].

Most of these reported catalysts have demonstrated high glycerol conversions (60–90%) with low selectivity to the desired products (1,2-DAG, 1,3-DAG and TAG), depending on the catalyst nature and concentration. Activity results employing these catalytic systems have revealed that both glycerol conversion and selectivity depend on the reaction conditions, such as temperature, reactants molar ratio (AA:G), water initial content and time of reaction [25]. These conditions must be optimized in order to maximize the desired products yield, but most publications are focused on the characterization of the catalyst and its relationship with the kinetic aspects of the reaction. From the point of view of the reaction, the species involved (G, AA, W, 1-MAG, 2-MAG, 1,2-DAG, 1,3-DAG, TAG) represent a complex system, whose chemical equilibrium can be determined by employing the Gibbs free energy minimization method, which allows determining the equilibrium compositions of all species of the system, using Lagrange multipliers to incorporate the element conservation constraints [26].

Due to the absence of thermodynamic data in handbooks or databases for some of the chemical species in liquid phase (1-MAG, 2-MAG, 1,2-DAG, 1,3-DAG), predictive methods should be employed to determine enthalpy, entropy and free energy of formation, based on the chemical groups that conform the molecules.

The objective of this work is to study the chemical equilibrium of glycerol acetylation with acetic acid to form acetylgllycerols. For this purpose, knowledge of thermodynamic properties is required, but they are not yet available in the literature. Because of that, the specific heat as

a function of the temperature and the enthalpy and entropy of formation of all compounds involved in the reaction were calculated by employing predictive methods. With this information, the expressions of enthalpy, free Gibbs energy and entropy of reaction as a function of the temperature were obtained. The glycerol conversion at equilibrium was calculated at different temperatures by varying the initial AA:G molar ratio and water initial content, considering the non-ideality of the liquid phase. The thermodynamic and physicochemical information calculated in this contribution is essential because it is not available in simulation software. To the best of our knowledge, this is the first theoretical study on the chemical equilibrium of acetylgllycerols synthesis.

2. Methodology

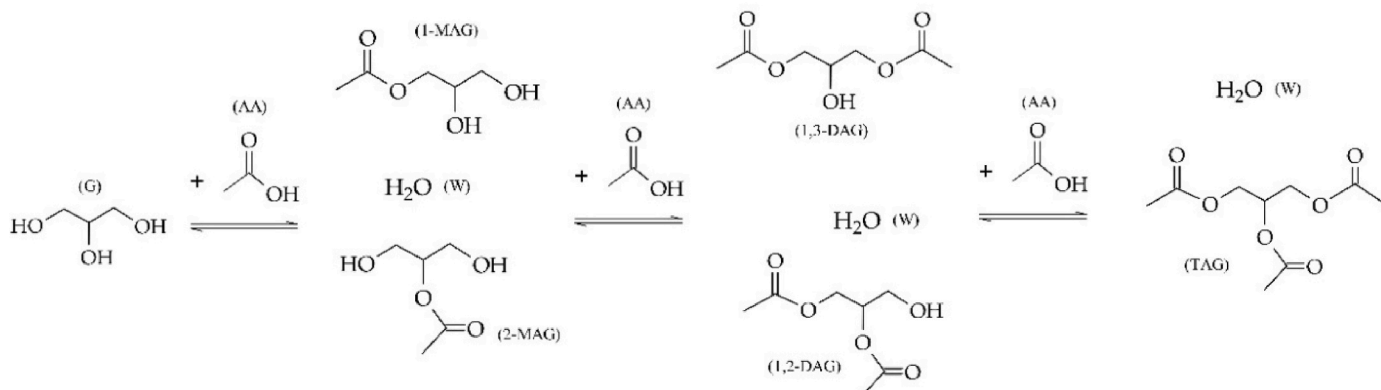
2.1. Definition of chemical species

In this method, chemical reactions are not specified in the traditional sense of stoichiometric equation, but present substances and their initial contents, pressure and temperature are defined. Then, the final composition was determined by employing the minimization of the total Gibbs free energy of the system, considering the mass balance of the elements. The following chemical species were considered for the thermodynamic calculus: glycerol (G), acetic acid (AA), water (W), 1-monoacetyl glycerol (1-MAG), 2-monoacetyl glycerol (2-MAG), 1,2-diacetyl glycerol (1,2-DAG), 1,3-diacetyl glycerol (1,3-DAG) and triacetyl glycerol (TAG).

2.2. Determination of the thermodynamic properties at the pressure and temperature of the system

In order to carry out the thermodynamic calculus, it is necessary to select a model for the standard chemical potential of each species, and here we use the standard molar Gibbs energy of formation. The calculation of this property involved determining the enthalpy and entropy of formation at standard conditions ($T^s = 298.15 \text{ K}$, $P^s = 101.325 \text{ kPa}$) and their correction with the specific heat expressions so as to obtain their values at the system conditions. The molar enthalpy of formation ($\Delta h_{f,i}^s$) and the molar entropy of formation ($\Delta s_{f,i}^s$) of each compound at standard conditions were determined by employing Equations (1) and (2), respectively, using the group contribution method developed by Domalski and Hearing, which is the most accurate and generally applicable procedure for liquids [27].

In order to determine $\Delta h_{f,i}^s$ (Eq. (1)), it was considered that each compound *i* was constituted by ν_j chemical groups ($j = 1 \dots J$) with molar enthalpy of formation $\Delta h_{f,j}^s$. In order to determine $\Delta s_{f,i}^s$ (Eq. (2)), it was considered that each compound *i* was constituted by ν_j chemical groups ($j = 1 \dots J$) with absolute molar entropy $s_{f,j}^s$, to which it was necessary to subtract the absolute molar entropy of the constituting



Scheme 1. Reactions involved in the glycerol acetylation with acetic acid.

elements of the compound. In this sense, s_m^s stands for the absolute molar entropy of element m , and coefficient α_m stands for the number of atoms of element m (C, H₂ and O₂) present in the compound i ($m = 1 \dots 3$). The values of $\Delta h_{f,i}^s$, $s_{f,i}^s$, $\Delta h_{f,i}^s$ and $s_{f,i}^s$ are presented in the Supplementary Information (Table S1).

$$\Delta h_{f,i}^s = \sum_{j=1}^J \nu_j \Delta h_{f,j}^s \quad (1)$$

$$\Delta s_{f,i}^s = \sum_{j=1}^J \nu_j s_{f,j}^s - \sum_{m=1}^3 \alpha_m s_m^s \quad (2)$$

In order to calculate the enthalpy and entropy of formation at the system conditions, specific heat expressions of the chemical species were determined as a function of temperature ($c_{p,i}^0(T)$). In this work, the group contribution method developed by Růžička and Domalski was employed [28], which allowed calculating the specific heat of the compounds in liquid phase, considering the interaction between an atom and its neighbor in a molecule. The specific heat expressions were determined by employing Eq. (3).

$$c_{p,i}^0(T) = R \left[B + D \frac{T}{100} + E \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (3)$$

$$B = \sum_{j=1}^J \nu_j b_j \quad (3a)$$

$$D = \sum_{j=1}^J \nu_j d_j \quad (3b)$$

$$E = \sum_{j=1}^J \nu_j e_j \quad (3c)$$

Parameters b_j , d_j and e_j were obtained from the handbook of Poling-Prausnitz-O'Connell [29] and are presented in the Supplementary Information (Table S2). For water, the specific heat expression was obtained from the literature [65].

The specific heat change was expressed for each compound ($\Delta c_{p,i}^0(T)$) with respect to the specific heat of the elements (C, H₂ and O₂) that constitute them ($c_{p,m}^0(T)$), considering the stoichiometric coefficients α_m , which indicate the number of C atoms and H₂ and O₂ molecules present in each compound (Eq. (4)). The specific heat of C, H₂ and O₂ were obtained from the National Institute of Standards and Technology (NIST) [30] and are reported in the Supplementary Information (Table S3).

$$\Delta c_{p,i}^0(T) = c_{p,i}^0(T) - \sum_{m=1}^3 \alpha_m c_{p,m}^0(T) \quad (4)$$

In order to obtain the molar Gibbs free energy of formation at the system conditions (operative P and T), the values of $\Delta h_{f,i}^s$ and $\Delta s_{f,i}^s$ calculated at standard conditions were corrected by employing Eqs. (5) and (6).

$$\Delta h_{f,i}^0 = \Delta h_{f,i}^s + \int_{T^s}^T \Delta c_{p,i}^0(T) dT \quad (5)$$

$$\Delta s_{f,i}^0 = \Delta s_{f,i}^s + \int_{T^s}^T \frac{\Delta c_{p,i}^0(T)}{T} dT \quad (6)$$

Finally, the molar Gibbs free energy of formation at the system conditions of each compound i ($\Delta g_{f,i}^0$) was calculated using Eq. (7).

$$\Delta g_{f,i}^0 = \Delta h_{f,i}^0 - T \Delta s_{f,i}^0 \quad (7)$$

2.3. Mathematical model: thermodynamic calculus for the chemical equilibrium

For a system at constant temperature and pressure, the equilibrium state can be calculated by minimizing the free Gibbs energy with respect to the number of moles of each compound. In this work, the equilibrium calculus was solved as an optimization problem, employing the Lagrange method of undetermined multipliers with suitable constraints, such as the non-negativity of the number of moles and mass balance.

The minimization problem must satisfy the following conditions:

i Mass conservation, given by the elemental mass balance (Eq. (8)):

$$\sum_{i=1}^N n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (8)$$

In Eq. (8), A_k stands for the number of moles of element k (defined by the initial moles of the compounds), n_i stands for the number of moles of compound i at equilibrium, and a_{ik} stands for the number of atoms of element k present in compound i . Also, N stands for the number of compounds in the system.

ii Non-negativity of the number of moles (Eq. (9)):

$$n_i \geq 0, \quad i = 1 \dots N \quad (9)$$

The temperature and pressure ranges studied in this work were selected to ensure that all species were in the liquid phase ($T = 350\text{--}500$ K and $P = 2$ MPa). For this reason, the phase equilibrium was omitted, and only the chemical equilibrium was considered.

Eq. (10) is obtained by defining the standard state of the compounds as pure liquids at the temperature of system (T) and a pressure of 1 atm (P^0) and expressing the partial fugacity of compound i (\tilde{f}_i) as a function of the activity coefficient (γ_i) and the molar fraction of compound i (x_i). Table S4 in the Supplementary Information lists the groups and group parameters of the UNIFAC method employed in the determination of the activity coefficients [64].

$$\Delta g_{f,i}^0 + RT \ln \left(\frac{\gamma_i(x_i, T) x_i f_i^L(P, T)}{f_i^L(P^0, T)} \right) + \sum_{k=1}^K \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (10)$$

Eq. (10) represents N equations at equilibrium (one per each compound i), and Eq. (8) represents K equations (one per each element k). If the sum of molar fractions is added, a total of $N + K + 1$ equations are obtained. The unknown variables of the system are the N molar fractions, the K Lagrange multipliers (λ_k) and the total amount of moles (n), being a total of $N + K + 1$ unknown variables. The system of equations was solved by applying the nonlinear conjugate gradient algorithm in Mathcad 14 Professional Software.

As the reactions occur in liquid phase, it can be assumed that the specific volumes of each compound (v_i^L) do not strongly depend on the pressure studied in this work, thus the fugacity coefficient (F_i) of Eq. (10) can be expressed as Eq. (11).

$$F_i = \frac{f_i^L(P, T)}{f_i^L(P^0, T)} = \exp \left(\int_{P^0}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \right) \cong \exp \left[\frac{v_i^L}{RT} (P - P^0) \right] \quad (11)$$

The Yamada and Gunn correlation (Eq. (12)) was employed to calculate the saturated molar liquid volume of the compounds (v_i^L), according to Poling-Prausnitz-O'Connell recommendations [29,31].

$$v_i^L = v_{ci} (0.29056 - 0.08775 \omega_i) \left(1 - \frac{P}{P_{ci}} \right)^{2/7} \quad (12)$$

The critical properties (T_{ci} , P_{ci} , v_{ci}) were calculated according to the Joback method [32] employing the group contribution values (t_{cj} , p_{cj} and v_{cj}) presented in the Supplementary Information (Table S5). The

normal boiling point was calculated according to Nannoolal method [33] employing the corrections for intramolecular group-group interactions reported in the Supplementary Information (Table S6). The acentric factor (ω) was calculated using the Ambrose and Walton expressions [34]. Results of physicochemical properties, normal boiling point and acentric factor of reagents and products are presented in the Supplementary Information (Table S7).

Once the compositions at equilibrium and the number of moles were determined, glycerol conversion (X_G) was calculated employing Eq. (13), where n_G^0 are the initial moles of glycerol and n_G are the moles of glycerol at equilibrium.

$$X_G(\%) = \frac{(n_G^0 - n_G)}{n_G} \cdot 100 \quad (13)$$

The selectivity towards the different products (S_i) was calculated using Eq. (14), without considering the water formed during the reaction, where n_i stands for the moles of product i calculated at equilibrium and n_{H_2O} are the moles of water at equilibrium.

$$S_i(\%) = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i - n_{H_2O}} \cdot 100 \quad (14)$$

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical and thermodynamic properties

Fig. 1 shows the specific heat variation of each compound ($cp_i^0(T)$) as a function of temperature. Water is not shown here as it was obtained from the literature.

In Fig. 1, a slight dependence of the specific heat of the compounds on the temperature can be observed. It has been reported that the specific heat of liquids does not strongly depend on temperature, except at reduced temperatures (T_r) above 0.8 [35]. In this work, $0.3 < T_r < 0.7$, which would explain the results obtained.

It can also be observed that the specific heat variation for glycerol is slightly higher than that of the reaction products. Phillips and Mattarnal demonstrated that the addition of carboxylic groups to a saturated hydrocarbon chain of a compound reduces the specific heat proportionally to the number of added groups [36]. The results of Fig. 1 indicate that the variation of the specific heat with temperature decreases as an -OH group of glycerol is substituted by an acetyl group (-COCH₃), until becoming practically linear and constant. For example, for TAG, $R^2 =$

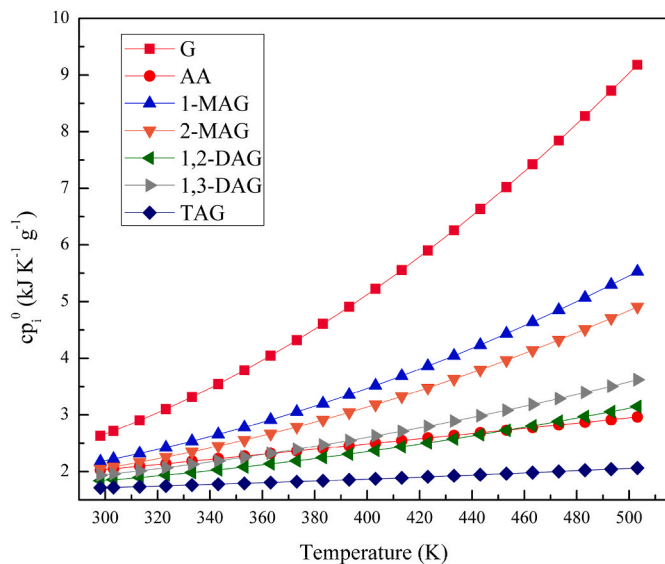


Fig. 1. Specific heat as a function of temperature for each compound involved in the reaction.

0.9961. Similar results have been reported by Zhu et al. who employed modulated differential scanning calorimetry to determine the specific heat of saturated liquid triacetyl glycerol and determined that it varies linearly with temperature [37].

After determining the specific heat expressions for the compounds, their thermodynamic properties of formation were calculated (Fig. 2). Fig. 2a and b presents the values obtained for molar enthalpy of formation ($\Delta h_{f,i}^0(T)$) and molar entropy of formation ($\Delta s_{f,i}^0(T)$) as a function of the temperature. As observed, molar enthalpy and entropy of formation show a slight variation with temperature, a fact that is expected as the specific heat does not vary too much with temperature. As a consequence of that, it can be seen that the Gibbs free energy of formation varies linearly with the temperature, which is in agreement with $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, the terms ΔH and ΔS being almost constant. Tables S8, S9 and S10 contain the data corresponding to Fig. 2a, b and 2c, respectively.

In order to evaluate the reliability of the procedure employed in this work, the calculated values for the physicochemical and thermodynamic properties were compared with the data available in the literature, which are summarized in Table 1. Unfortunately, there is very little information about the properties of most acetyl glycerols (1-MAG, 2-MAG, 1,2-DAG, 1,3-DAG), which allows comparing only the calculated values with the available data in the literature at standard conditions. Thus, the values calculated in this work may be useful for future work on this matter. As it can be observed, from Table 1, the agreement is remarkably good.

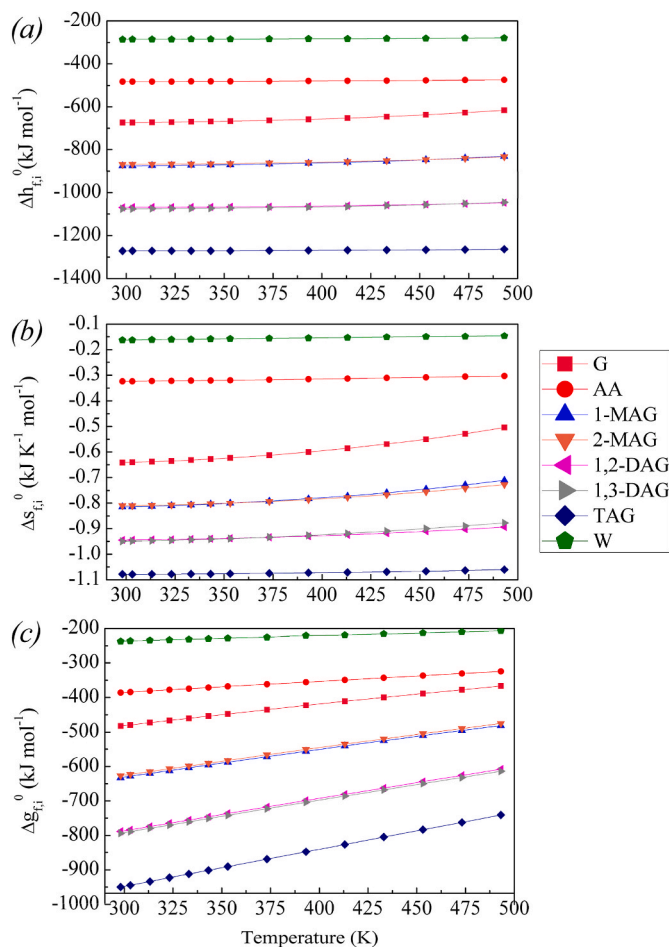


Fig. 2. Thermodynamic properties as a function of temperature for all the compounds involved in the reaction system: (a) molar enthalpy of formation ($\Delta h_{f,i}^0$) (b) molar entropy of formation ($\Delta s_{f,i}^0$) (c) molar free energy of formation ($\Delta g_{f,i}^0$).

Table 1

Comparison of the results obtained in this work with those reported in the literature. (*) NIST database; n.a: non available.

Compound	Predicted value (298.15 K)			Reported value (298.15 K) *			Difference (%)		
	cp^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	Δh_f^0 (kJ mol ⁻¹)	Δs_f^0 (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	cp^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	Δh_f^0 (kJ mol ⁻¹)	Δs_f^0 (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	cp^0	Δh_f^0	Δs_f^0
G	241.97	-673.7	-0.641	221.90	-669.6	-0.641	8.3	0.6	0.0
AA	121.60	-482.6	-0.324	123.10	-483.5	-0.319	1.2	0.2	1.6
1-MAG	291.36	-875.2	-0.815	n. a.	-903.5	n. a.	-	3.2	-
2-MAG	273.92	-868.6	-0.811	n. a.	n. a.	n. a.	-	-	-
1,2-DAG	323.54	-1070	-0.945	n. a.	-1121	n. a.	-	4.5	-
1,3-DAG	340.98	-1077	-0.949	n. a.	n. a.	n. a.	-	-	-
TAG	373.16	-1272	-1.088	384.70	-1331	-1.124	3.1	4.4	3.2

3.2. Acetylation reaction - Chemical equilibrium

The thermodynamic analysis of the chemical equilibrium was carried out in a temperature range of 350–500 K and AA:G molar ratios between 1 and 12. The pressure employed was 2 MPa, in order to make sure that all the compounds were in liquid phase. In these conditions, and for the specific volumes for each compound, coefficient $\frac{f_i^L(P,T)}{f_i^L(P^0,T)}$ was calculated. The results, shown in the Supplementary Information (Figure S1), indicate that this coefficient value is close to unity for all the compounds in the temperature range studied.

The acetylation reaction proceeds through the activation (protonation) of the carbonyl group of the acetic acid molecule, which is possible thanks to a strong acid catalyst (Brønsted acid generally). Then, the carbon atom of the activated carbonyl group is attacked by an -OH group of glycerol (nucleophilic attack), forming a C-O bond between the

carbon atom of the carbonyl group and the oxygen atom of the -OH group. After that, this intermediate loses a water molecule to form monoacetyl glycerol (1-MAG and 2-MAG). The following reaction of MAGs with an AA molecule leads to the formation of diacetyl glycerol (1,2-DAG and 1,3-DAG), and finally TAG [38,39]. Tonutti et al. reported that, from the perspective of G, MAG, DAG and TAG, it is a serial mechanism, and, from the perspective of AA and W, it consists of three parallel reactions [40]. A possible reaction mechanism is presented in Eqs. (15)–(21).

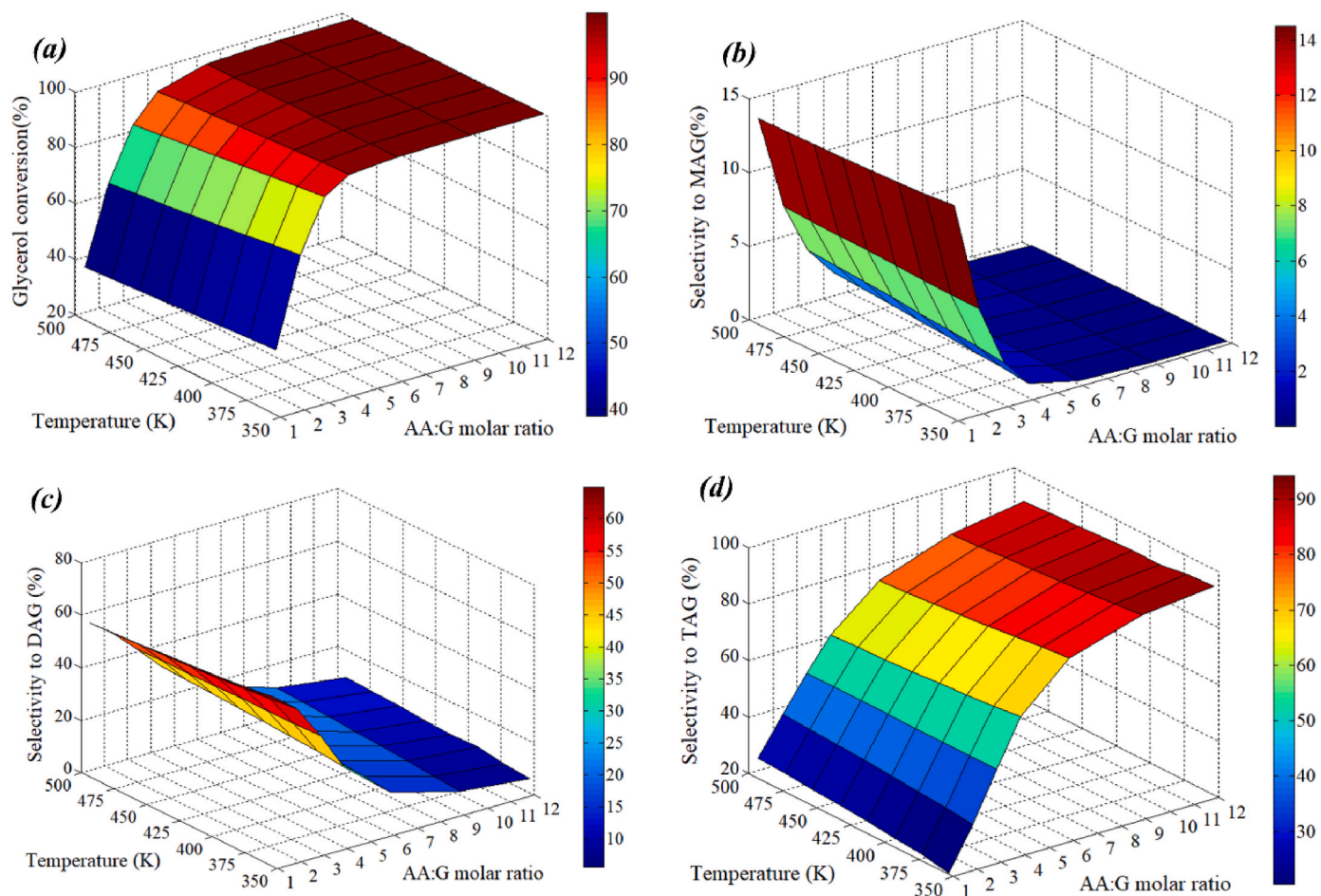


Fig. 3. Gibbs free energy minimization results as a function of temperature and the AA:G initial molar ratio: (a) Glycerol conversion; (b) Selectivity to MAG (1-MAG + 2-MAG); (c) Selectivity to DAG (1,2-DAG + 1,3-DAG); (d) Selectivity to TAG. P = 2 MPa.



Glycerol acetylation with acetic acid is an equilibrium reaction, so parameters such as temperature and reactants initial molar ratio can shift the equilibrium, favoring product formation. Fig. 3 shows the variation of glycerol conversion and selectivity to different products as a function of temperature and the AA:G initial molar ratio.

Regarding the thermal effect, the glycerol conversion decreases when the temperature is higher, revealing the global exothermicity of the system, as it has been reported by other authors in the literature [19, 23,41–43].

As the reactions involved are reversible, it is expected that an increment in the AA concentration produces a shift of the equilibrium to the product formation, which would explain the increment of glycerol conversion when the AA:G molar ratio is higher, with the consecutive formation of 1,2-DAG and 1,3-DAG from 1-MAG and 2-MAG, and TAG from 1,2-DAG and 1,3-DAG. This effect has been reported by several authors by employing different catalysts, such as polydivinylbenzene-based solid acids [25], sulphuric acid-functionalized siliceous zirconia [44], heteropolyacids supported on polymeric material polyvinylpyrrolidone [45], $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ [46] and SbCl_5 [47].

As it can be observed, the AA:G molar ratio affects glycerol conversion more sharply than the temperature, and the higher variation is observed at AA:G between 1 and 4. For example, at 353 K and 493 K, for a AA:G = 1, glycerol conversions of 43% and 39% are obtained,

respectively, while for the same temperatures and AA:G = 4, glycerol conversions of 98.6% and 94% are obtained, respectively.

In this range of AA:G molar ratios, a 68% of maximum selectivity to TAG is obtained, which is the product that has received special interest because of its potential as oxygenate fuel additive for diesel or gasoline [11].

The results in Fig. 3 show that the glycerol conversion and selectivity to TAG increase when higher AA:G values are employed (Fig. 3a and d), jointly with a decrease in the selectivity to 1-MAG, 2-MAG, 1,2-DAG and 1,3-DAG (Fig. 3b and c). This is a consequence of the reaction system: as TAG is produced from 1,2-DAG and 1,3-DAG, which are also produced from 1-MAG and 2-MAG, an increase in TAG selectivity must produce a decrease in MAG's and DAG's selectivity. For this reason, AA:G molar ratios between 9 and 12 in the 350–500 K range should be employed to obtain total glycerol conversion (~100%) and high yields to TAG (>90%).

As water is a byproduct of the acetylation reaction, its presence in crude glycerol could affect the glycerol conversion and selectivity. About this, glycerol coming from the biodiesel synthesis is diluted in water, with a glycerol concentration of 60–80 wt%. Thus, the water effect over those parameters as a function of the temperature and AA:G molar ratio was studied, considering a water content of 40 wt% (Fig. 4). As it can be observed, as the water content increases, the glycerol conversion and the selectivity to TAG decrease. This effect is more remarkable for low AA:G molar ratios and high temperatures (Fig. 4b and d). For example, at 353 K and 0 wt% of water, equilibrium conversions for AA:G = 1, 2, 3, 6 are 44, 75, 93 and 99.8%, respectively, while with 40 wt% of water and the same values of AA:G, glycerol

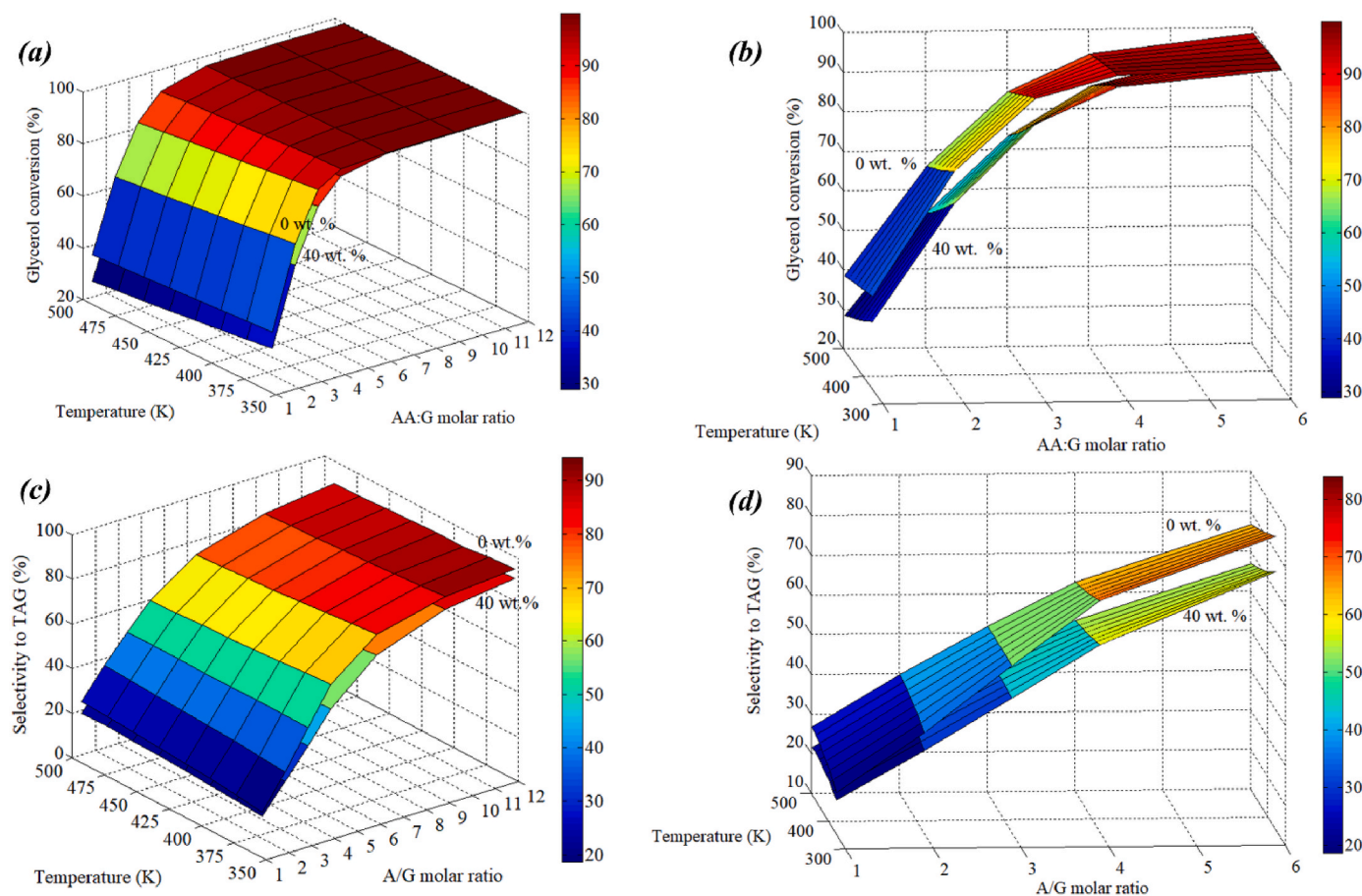


Fig. 4. Results of the Gibbs free energy minimization, considering the effect of the water initial content as a function of temperature and AA:G molar ratio. (a) Glycerol conversion; (b) Glycerol conversion: enlargement of the AA:G region between 1 and 6. (c) Selectivity to TAG and (d) Selectivity to TAG: enlargement of the AA:G region between 1 and 6. $P = 2$ MPa.

conversions are 37, 67, 87 and 99.4%, respectively. The figures of selectivity to MAG's and DAG's are shown in the Supplementary Information (Fig. S2).

As it can be observed, water produces a negative effect over the glycerol conversion and selectivity to TAG, so it is necessary to remove it from the reaction media in order to shift the equilibrium, favoring product formation. In this sense, Liu et al. synthesized a HZSM-5/MCM-41 catalyst and reached complete conversion of glycerol, with a selectivity to TAG of 91.3% at 125 °C and AA:G = 8, after 48 h of reaction. Our results show that selectivity to TAG would be 87.3% under the same conditions, but this difference could be due to the fact that water was continuously removed, shifting equilibrium to product formation [48]. On the other hand, Li et al. simulated a reactive distillation process for TAG production. Their results indicated that it is possible to obtain a complete glycerol conversion with high selectivity to TAG at the bottom of the column, using an AA:G molar ratio of 4, 50 theoretical stages for the reactive section, a reflux ratio between 4 and 6 and a top pressure of 35 kPa [43].

With the aim of verifying the results, the values obtained in this work were compared with those reported in the literature and experimentally obtained by other authors (Table 2).

As it can be observed, the solid catalysts presented in Table 2 achieved the glycerol conversion values predicted in this work. However, despite using an excess of AA, most of them cannot achieve the selectivity to TAG obtained in the present study. This phenomenon can be attributed to the nature of the serial mechanism (Eqs. (15)–(21)) in combination with the properties of the catalysts employed to perform the reactions. It is worth mentioning that the esterification reaction between glycerol and acetic acid occurs even without employing any catalyst, due to the autocatalytic effect caused by the acetic acid. In fact, Tonutti et al. reported that, after 5 h of reaction without catalyst at 393 K and an AA:G = 6, the glycerol conversion obtained is 100% with a selectivity to MAG and DAG of 45% and a selectivity to TAG of 10%. This information is essential to objectively compare the catalytic performance of different solids [40]. In this sense, the results in Table 2 indicate that almost all catalysts can achieve total glycerol conversion, as the first step in the reaction mechanism is not the limiting one in

kinetic matter. However, most of them are limited to achieving high selectivity to TAG, indicating that the formation and consumption of 1, 2-DAG and 1,3-DAG are the slowest steps, as demonstrated by Tonutti et al. [40]. This could be attributed to the catalyst surface and their properties.

In this regard, Liu et al. demonstrated the importance of the acidity of the catalyst and the efficiency of diffusion of reactants and products in order to obtain high selectivity to TAG, because the size of this molecule (molecular diameter of ~4.5 nm) requires space to diffuse into the catalyst pores [48].

These requirements could explain some results shown in Table 2. For example, if the catalytic performance of the solid Sb₂O₅ (which presents a pore size of 18 nm and a Brønsted acid density of 0.035 mm g⁻¹) is compared with the blank test, it can be observed that the catalytic effect is almost negligible: 10% of glycerol conversion is achieved with the blank test, while 16.5% is obtained with this solid. This result can be attributed to the low acid density of the catalyst employed [53]. In addition, Ekinci and Oktar reported the hydrothermal synthesis of an MCM-41 catalyst, modified with silicotungstic acid (STA) and zirconia (ZrO₂) (Table 2). The results showed a complete glycerol conversion, with a selectivity to TAG of 21%. Even though the presence of STA guarantees the existence of strong Brønsted acid sites, this solid presents a pore diameter of 1.9 nm, making more difficult the diffusion of reactants and products, fact that would explain the results obtained [54].

Considering these aspects, the efforts related to the synthesis of better catalysts should be focused on the obtention of higher selectivity to TAG, instead of improving the activity of the solid.

Fig. 5 represents the yield to TAG, calculated as the product between selectivity and glycerol conversion, for different catalytic systems as a function of the average pore diameter and the density of acid sites. The data was obtained from Table 2 considering only the catalysts whose textural and acidic properties were properly reported in the literature, as they seem to be critical in the formation of TAG.

As it can be seen from Fig. 5, the distribution of the dots indicates that, in order to obtain high yields to TAG, a catalyst should present suitable acid and textural properties. Materials such as phenolic resins (Amberlyst-15, Amberlyst-70), acidic mesoporous carbons (-SO₃H/

Table 2

Comparison of the results of this work with those reported in the literature. m_c: catalyst mass referred to glycerol (wt%). NI: Non-Informed.

Catalyst	AA: G	T (°C)	m _c (%)	t (h)	X _G (%)		S _{TAG} (%)		Ref.
					Exp.	Theor.	Exp.	Theor.	
PDSA-treated montmorillonite	3	120	NI	1	96	90.9	56.0	52.1	[49]
SbCl ₅	4	80	5	0.25	100	95.7	22.0	57.2	[47]
BuSnCl ₃	4	80	5	3.0	100	95.7	30.8	57.2	[50]
Y/SBA-3	4	110	4	2.5	100	93.7	55.0	56.1	[51]
Sulfonated carbonized rice husk	4	150	5	5.0	90	96.5	37.0	64.8	[52]
Blank Test	6	120	-	1.0	50	98.9	5.00	72.3	[40]
Blank Test	6	120	-	5.0	98	98.9	10.0	72.3	[40]
Amberlyst-70	6	105	5	10	100	99.8	87.6	82.9	[20]
Amberlyst-15	6	105	5	10	100	99.8	83.9	82.9	[20]
C-glycerol	6	110	9	2.0	97.0	99.0	23.0	73.0	[41]
Sb ₂ O ₅	6	120	NI	3.5	96.3	98.9	12.6	72.3	[53]
Propyl-SO ₃ H-SBA-15	6	120	4	2.5	96	99.7	32.0	82.5	[22]
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ -ZrO ₂	6	120	5	1.0	100	98.9	16.5	72.3	[44]
STA-ZrO ₂ -MCM-41	6	200	4	4.0	100	96.9	21.0	68.1	[54]
Arenesulfonic acid functionalized bentonite	7	100	7	3.0	100	99.8	74.0	82.9	[55]
SSZ-550	9	80	3	0.7	100	99.9	93.0	85.7	[63]
SiO ₂ -H ₃ PO ₄	9	100	5	4.0	100	99.9	22.8	84.6	[56]
Amberlyst-35	9	105	5	4.0	100	99.9	35.0	84.6	[5]
HZSM-5	9	110	11	4.5	85.6	99.8	7.70	84.0	[57]
HUSY	9	110	11	4.5	78.4	99.8	5.60	84.0	[57]
CsPWA	9	110	7	2.0	98.2	99.8	17.0	84.0	[42]
Sucrose-SBA-15-BDS	9	110	9	6.0	95	99.9	22.0	89.7	[58]
SO ₄ ²⁻ /γ-Al ₂ O ₃	9	110	5	5.0	97.0	99.8	23.1	84.0	[59]
Dowex 650C	9	120	4	6.0	99.6	99.8	37.0	83.5	[60]
-SO ₃ H/C-Si-Zr	9	150	9	5.0	97.0	99.9	93.8	88.7	[61]
20 mol% MnO ₃ /SiO ₂	10	100	10	8.0	100	99.9	50.0	90.6	[62]
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	10	120	6	4.0	100	99.9	32.3	89.7	[39]

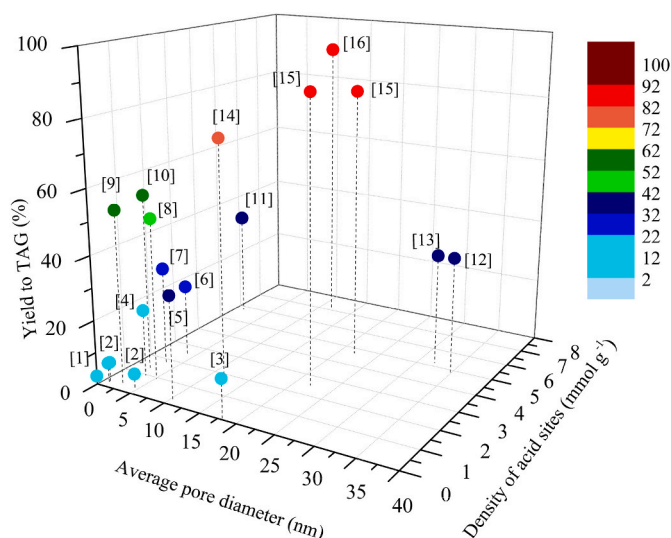


Fig. 5. Yield to TAG as a function of the average pore diameter and density of acid sites, extracted from reported data. [1]- [41]; [2]- [57]; [3]- [53]; [4]- [58]; [5]- [38]; [6]- [59]; [7]- [22]; [8]- [62]; [9]- [49]; [10]- [51]; [11]- [52]; [12]- [60]; [13]- [5]; [14]-[55]; [15]- [20]; [16]- [61].

C-Si-Zr) and sulphated siliceous zirconia catalysts (SSZ-550) combine a high density of acid sites with large average pore diameters, which allows obtaining high yields to TAG, similar to those predicted when the chemical equilibrium is reached [20,49,51,55,61].

As an example of this, yields to TAG of 88% and 84% can be obtained using Amberlyst-70 and Amberlyst-15, which are acidic ion-exchange resins with high density of Brønsted acid sites (2.55 and 4.70 mmol g⁻¹ respectively) and average pore diameters of 22 nm and 30 nm, respectively [20].

Other catalytic systems such as mesoporous carbon composites (-SO₃H/C-Si-Zr) with acid sites densities of 7 mmol g⁻¹ and pore sizes of 10–20 nm, were suitable for obtaining TAG, achieving a selectivity of ~94% under the experimental conditions shown in Table 2. This value is slightly higher than the selectivity predicted in this work (88.7%), fact that could be explained considering the hydrophilicity of the solid [61]. Finally, Abida et al. synthesized a mesoporous sulphated siliceous zirconia catalyst (SSZ-550), which displayed high glycerol conversion levels and high selectivity to TAG (93%), due to the presence of strong Brønsted acidic sites (~5 mmol g⁻¹) in the form of sulphate groups (SO₄-H⁺) [63].

4. Conclusions

In this work, the chemical equilibrium of the esterification reaction

List of symbols

T ^s	Standard temperature
P ^s	Standard pressure
T	Temperature
P	Pressure
Δh ^s _{f,i}	Molar enthalpy of formation of compound <i>i</i> at standard conditions
Δs ^s _{f,i}	Molar entropy of formation of compound <i>i</i> at standard conditions
ν _j	Number of chemical groups of type <i>j</i> in the molecule <i>i</i>
Δh ^s _{f,j}	Molar enthalpy of formation of the chemical group <i>j</i> at standard conditions
Δs ^s _{f,j}	Molar entropy of formation of the chemical group <i>j</i> at standard conditions
s ^s _{f,j}	Absolute molar entropy of chemical group <i>j</i>
s ^s _m	Absolute molar entropy of element <i>m</i>
c ⁰ _{p,i}	Specific heat of compound <i>i</i> at temperature T

of glycerol (G) with acetic acid (AA) to form mono- (MAG), di- (DAG) and tri- (TAG) acetylglycerols was studied. Physicochemical and thermodynamic properties as a function of temperature (c_p⁰, Δh_f⁰, Δs_f⁰ and Δg_f⁰) of the compounds involved in the reaction were successfully calculated by implementing a group contribution method. The specific heat of glycerol at standard conditions (298 K and 101.325 kPa) presents a difference of 8% with respect to the reported value, and, for the rest of the compounds, this difference is between 1 and 3%, demonstrating the validity of the results obtained.

The minimization of the Gibbs free energy method was employed to obtain the compositions at the equilibrium, considering the non-ideality of the liquid phase by employing the UNIFAC method. The results showed that the glycerol conversion decreases when the temperature is higher, revealing the global exothermicity of the system. However, this variation is not too significant, attributed to the slightly variation of the specific heat of all compounds with temperature. Furthermore, the AA:G molar ratio affects glycerol conversion more sharply than temperature, showing the highest variation for AA:G molar ratios between 1 and 4. Nevertheless, the selectivity to TAG is lower under these conditions, so higher AA:G molar ratios should be employed in order to obtain a higher selectivity to the most substituted product.

The presence of water in the glycerol solution was also studied, indicating that it produces a decrease of the glycerol conversion and selectivity to TAG, which demands adequate strategies to remove water from the reaction medium.

With the aim of maximizing the selectivity to TAG, high molar ratios of AA:G should be used as well as catalytic systems with a combination of high density of acid sites and adequate pore size that ensure the accessibility of products and reagents to the active sites.

Funding

This work was supported by the “Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas” (CONICET-PIP 0065), and the “Universidad Nacional de La Plata” (UNLP-I248).

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The doctoral fellowship granted by UNLP to Federico M. Perez is gratefully acknowledged.

$\Delta c_{p,i}^0$	Specific heat change of compound i with respect to the elements
$c_{p,m}^0$	Specific heat of the element m
α_m	Number of C atoms and H ₂ and O ₂ molecules present in compound i
$\Delta h_{f,i}^0$	Molar enthalpy of formation of compound i at temperature T
$\Delta s_{f,i}^0$	Molar entropy of formation of compound i at temperature T
$\Delta g_{f,i}^0$	Molar Gibbs free energy of formation of compound i at temperature T
n_i	Number of moles of compound i at equilibrium
k	Type of element (C, H, O)
K	Total number of elements in the system
A_k	Number of moles of element k
a_{ik}	Number of atoms of element k present in compound i
N	Number of compounds in the system
\tilde{f}_i	Partial fugacity of compound i
γ_i	Activity coefficient of compound i
x_i	Molar fraction of compound i
R	Gas constant
λ_k	Lagrange multiplier of element k
v_i^L	Specific volume of compound i in liquid phase
f_i^L	Fugacity of pure compound i in liquid phase
T_{ci}	Critical temperature of compound i
P_{ci}	Critical pressure of compound i
v_{ci}	Critical volume of compound i
ω_i	Acentric factor of compound i
X_G	Glycerol conversion
n_G^0	Initial number of moles of glycerol
n_G	Number of moles of glycerol at equilibrium
S_i	Selectivity to compound i
n_i	Number of moles of compound i at equilibrium
n_{H_2O}	Number of moles of water at equilibrium
T_r	Reduced temperature

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100502>.

References

- [1] A.O. Esan, A.D. Adeyemi, S. Ganesan, A review on the recent application of dimethyl carbonate in sustainable biodiesel production, *J. Clean. Prod.* 257 (2020), 120561, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120561>.
- [2] I.N. Buffoni, M.N. Gatti, G.F. Santori, F. Pompeo, N.N. Nichio, Hydrogen from glycerol steam reforming with a platinum catalyst supported on a SiO₂-C composite, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 12967–12977, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.047>.
- [3] J. Kowalska-Kuś, A. Held, K. Nowińska, Solketal formation in a continuous flow process over hierarchical zeolites, *ChemCatChem* 12 (2020) 510–519, <https://doi.org/10.1002/cctc.201901270>.
- [4] M.N. Gatti, J.L. Cerioni, F. Pompeo, G.F. Santori, N.N. Nichio, High yield to 1-propanol from crude glycerol using two reaction steps with Ni catalysts, *Catalysts* 10 (2020) 615, <https://doi.org/10.3390/catal10060615>.
- [5] X. Liao, Y.Z. Sheng-Guang, W.Y. Li, Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: esterification and acetylation, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 988–993, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.015>.
- [6] P.U. Okoye, A.Z. Abdullah, B.H. Hameed, A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol—a byproduct of biodiesel, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74 (2017) 387–401, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.017>.
- [7] X. Liao, Y. Zhu, S.G. Wang, H. Chen, Y. Li, Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride, *Appl. Catal., B* 94 (2010) 64–70, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.021>.
- [8] N. Rahmat, A. Zuhairi, A. Abdul, R. Mohamed, Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 987–1000, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.010>.
- [9] A. Casas, J.R. Ruiz, M.J. Ramos, A. Pérez, Effects of triacetin on biodiesel quality, *Energy Fuels* 24 (2010) 4481–4489, <https://doi.org/10.1021/ef100406b>.
- [10] U.I. Nda-Umar, I. Ramli, Y.H. Taufiq-Yap, E.N. Muhamad, An Overview of recent research in the conversion of glycerol into biofuels, fuel additives and other bio-based chemicals, *Catalysts* 9 (2018), <https://doi.org/10.3390/catal9010015>.
- [11] Y. Sun, J. Hu, S. An, Q. Zhang, Y. Guo, D. Song, Q. Shang, Selective esterification of glycerol with acetic acid or lauric acid over rod-like carbon-based sulfonic acid functionalized ionic liquids, *Fuel* 207 (2017) 136–145, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.073>.
- [12] C.E. Goncalves, L.O. Laier, M.J. da Silva, Novel esterification of glycerol catalysed by tin chloride (II): a recyclable and less corrosive process for production of bio-additives, *Catal. Lett.* 141 (2011) 1111–1117, <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0570-x>.
- [13] Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr., Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification, *J. Molec. Cat. A: Chem.* 245 (2006) 132–140, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.09.049>.
- [14] L.G. Wade, *Whitman College, Organic Chemistry, eighth ed., Pearson, México, 2011.*
- [15] B. Meireles, V.L.P. Pereira, Synthesis of bio-additives: transesterification of ethyl acetate with glycerol using homogeneous or heterogeneous acid catalysts, *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 17–25, <https://doi.org/10.1590/S0103-50532013000100004>.
- [16] M.S. Khayoon, B.H. Hameed, Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 9229–9235, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.035>.
- [17] P.S. Kong, M.K. Aroua, W.M.A.W. Daud, H.V. Lee, P. Cognec, Y. Peresc, Catalytic role of solid acid catalysts in glycerol acetylation for the production of bio-additives: a review, *RSC Adv.* 6 (2016), 68885, <https://doi.org/10.1039/C6RA10686B>.
- [18] J. Lilja, D.Y. Murzin, T. Salmi, J. Aumo, P. Mäki-Arvela, M. Sundell, Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation, *J. Molec. Cat. A: Chem.* 182–183 (2002) 555–563, [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00495-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00495-2).
- [19] Y. Jiang, X. Li, H. Zhao, Z. Hou, Esterification of glycerol with acetic acid over SO₃H-functionalized phenolic resin, *Fuel* 255 (2019), 115842, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115842>.
- [20] S. Kale, S.B. Umbarkar, M.K. Dongare, R. Eckelt, U. Armbruster, A. Martin, Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidic ion-exchange resins as catalyst and toluene as an entrainer, *Appl. Catal. A* 490 (2015) 10–16, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.059>.
- [21] A. Patel, S. Singh, A green and sustainable approach for esterification of glycerol using 12-tungstophosphoric acid anchored to different supports: kinetics and effect of support, *Fuel* 118 (2014) 358–364, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.005>.

- [22] B.O. Dalla Costa, H.P. Decolatti, M.S. Legnoverde, C.A. Querini, Influence of acidic properties of different solid acid catalysts for glycerol acetylation, *Catal. Today* 289 (2017) 222–230, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.015>.
- [23] P. Arun, S.M. Pudi, P. Biswas, Acetylation of glycerol over sulfated alumina: reaction parameter study and optimization using response surface methodology, *Energy Fuels* 20 (2016) 584, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01901>.
- [24] A. Neto, A. Oliveira, E. Rodriguez-Castellón, A. Campos, P. Freire, F. Sousa, J. Filho, J. Araujo, R. Lang, A comparative study on porous solid acid oxides as catalysts in the esterification of glycerol with acetic acid, *Catal. Today* 349 (2020) 57–67, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.057>.
- [25] R. Mou, X. Wang, Z. Wang, D. Zhang, Z. Yin, Y. Lv, Z. Wei, Synthesis of fuel bioadditive by esterification of glycerol with acetic acid over hydrophobic polymer-based solid acid, *Fuel* 302 (2021), 121175, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121175>.
- [26] W.R. Smith, R.W. Missen, *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*, Wiley, 1982.
- [27] E. Domalski, E. Hearing, Estimation of the thermodynamic properties of C-H-N-O-S-halogen compounds at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 805–1159, <https://doi.org/10.1063/1.555927>.
- [28] V. Růžička, E. 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>.
- [29] B. Poling, J. Prausnitz, J. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids, fifth ed.*, McGraw Hill, New York, 2001.
- [30] NIST database. <https://webbook.nist.gov/>. (Accessed March 2022).
- [31] T. Yamada, R.D. Gunn, Saturated liquid molar volumes. Rackett equation, *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 234–236, <https://doi.org/10.1021/jc60057a006>.
- [32] K.G. Joback, R.C. Reid, Estimation of pure-component properties from group-contributions, *Chem. Eng. Commun.* 157 (1987) 233–243, <https://doi.org/10.1080/00986448708960487>.
- [33] Y. Nannoolal, J. Rarey, D. Ramjugernath, W. Cordes, Estimation of pure component properties: Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions, *Fluid Phase Equil.* 226 (2004) 45–63, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.09.001>.
- [34] D. Ambrose, J. Walton, Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1395–1403, <https://doi.org/10.1351/pac198961081395>.
- [35] A.K. Coker, *Fortran Programs for Chemical Process Design, Analysis, and Simulation, first ed.*, Gulf Professional Publishing, 1995.
- [36] J.C. Phillips, M.M. Mattamal, Correlation of liquid heat-capacities for carboxylic esters, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 228–232, <https://doi.org/10.1021/jc60069a030>.
- [37] X. Zhu, D.M. Phinney, S. Paluri, D.R. Heldman, Prediction of liquid specific heat capacity of food lipids, *J. Food Sci.* 83 (2018) 992–997, <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14089>.
- [38] S. Zhu, X. Gao, F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid, *J. Catal.* 306 (2013) 155–163, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.026>.
- [39] S. Zhu, Y. Zhu, X. Gao, T. Mo, Y. Zhu, Y. Li, Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids, *Bioresour. Technol.* 130 (2013) 45–51, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.011>.
- [40] L.G. Tonutti, B.O. Dalla Costa, H.P. Decolatti, G. Mendow, C.A. Querini, Determination of kinetic constants for glycerol acetylation by particle swarm optimization algorithm, *Chem. Eng. J.* 424 (2021), 130408, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130408>.
- [41] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, M. Paniagua, Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel, *Energy Fuels* 21 (2007) 1782–1791, <https://doi.org/10.1021/ef060647q>.
- [42] G.A. Bedogni, C.L. Padró, N.B. Okulik, A combined experimental and computational study of the esterification reaction of glycerol with acetic acid, *J. Mol. Model.* 20 (2014) 2167, <https://doi.org/10.1007/s00894-014-2167-y>.
- [43] H. Li, J. Li, X. Li, X. Gao, Esterification of glycerol and acetic acid in a pilot-scale reactive distillation column: experimental investigation, model validation, and process analysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 89 (2018) 56–66, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.05.009>.
- [44] P.S. Reddy, P. Sudarsanam, G. Raju, B.M. Reddy, Selective acetylation of glycerol over CeO₂-M and SO₄²⁻/CeO₂-M (M = ZrO₂ and Al₂O₃) catalysts for synthesis of bio additives, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 648–654, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.063>.
- [45] S. Magar, G.T. Mohanraj, S.K. Jana, C.V. Rode, Synthesis and characterization of supported heteropoly acid: efficient solid acid catalyst for glycerol esterification to produce biofuel additives, *Inorg. Nano-Metal Chem.* 50 (2020) 1157–1165, <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1737817>.
- [46] K. Abida, B. Chudasama, A. Ali, Development and functionalization of magnetic nanoparticles as stable and reusable catalysts for triacetin synthesis, *New J. Chem.* 44 (2020) 9365–9376, <https://doi.org/10.1039/D0NJ00488J>.
- [47] F.M.R.S. Altino, D.S. da Silva, J.H. Bortoluzzi, S.M.P. Meneghetti, Investigation of Glycerol Acetylation in the Presence of Sb Catalysts, *Biomass Convers. and Biorefinery*, 2021, <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01318-y>.
- [48] J. Liu, Z. Wang, Y. Sun, R. Jian, P. Jian, D. Wang, Selective synthesis of triacetin from glycerol catalyzed by HZSM-5/MCM-41 micro/mesoporous molecular sieve, *Chin. J. Chem. Eng.* 27 (2019) 1073–1078, <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.09.013>.
- [49] N.J. Venkatesha, Y.S. Bhat, B.S.J. Prakash, Volume accessibility of acid sites in modified montmorillonite and triacetin selectivity in acetylation of glycerol, *RSC Adv.* 6 (2016) 45819–45828, <https://doi.org/10.1039/C6RA05720A>.
- [50] D.S. da Silva, F.M.R.S. Altino, J.H. Bortoluzzi, S.M.P. Meneghetti, Investigation of Sn (IV) catalysts in glycerol acetylation, *Mol. Catal.* 494 (2020), 111130, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111130>.
- [51] M.S. Khayoon, S. Triwahyono, B.H. Hameed, A.A. Jalil, Improved production of fuel oxygenates via glycerol acetylation with acetic acid, *Chem. Eng. J.* 243 (2014) 473–484, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.027>.
- [52] T.S. Galhardo, N. Simone, M. Goncalves, F.C.A. Figueiredo, D. Mandelli, W. A. Carvalho, Preparation of sulfonated carbons from rice husk and their application in catalytic conversion of glycerol, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 1 (2013) 1381–1389, <https://doi.org/10.1021/sc400117t>.
- [53] W. Hu, Y. Zhang, Y. Huang, J. Wang, J. Gao, J. Xu, Selective esterification of glycerol with acetic acid to diacetin using antimony pentoxide as reusable catalyst, *J. En. Chem.* 24 (2015) 632–636, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.08.001>.
- [54] E.K. Ekinci, N. Oktar, Production of value-added chemicals from esterification of waste glycerol over MCM-41 supported catalysts, *Green Process. Synth.* 8 (2019) 128–134, <https://doi.org/10.1515/gps-2018-0034>.
- [55] M. Tangestanifard, H.S. Ghaziaskar, Arenesulfonic acid-functionalized bentonite as catalyst in glycerol esterification with acetic acid, *Catalysts* 7 (2017) 211, <https://doi.org/10.3390/catal7070211>.
- [56] R. Manurung, M.D. Anggreawan, A.G. Siregar, Triacetin production using SiO₂-H₃PO₄ catalysts derived from bamboo leaf biomass waste for esterification reactions of glycerol and acetic acid, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 801 (2020), 012052, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/801/1/012052>.
- [57] L. Zhou, E. Al-Zaini, A.A. Adesina, Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts, *Fuel* 103 (2013) 617–625, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.042>.
- [58] J. Goscianska, A. Malaika, A facile post-synthetic modification of ordered mesoporous carbon to get efficient catalysts for the formation of acetins, *Catal. Today* 357 (2020) 84–93, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.049>.
- [59] S.A. Rane, S.M. Pudi, P. Biswas, Esterification of glycerol with acetic acid over active and stable Alumina-based catalysts: a reaction kinetics study, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 30 (2016) 33–45, <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2093>.
- [60] D.M. Reinoso, D.E. Boldrini, Kinetic study of fuel bio-additive synthesis from glycerol esterification with acetic acid over acid polymeric resin as catalyst, *Fuel* 264 (2020), 116879, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116879>.
- [61] S. Kumar, N. Viswanadham, S.K. Saxena, A. Selvamani, J. Diwakar, A.H. Al-Muhtaseb, Single-pot template-free synthesis of a glycerol-derived C-Si-Zr mesoporous composite catalyst for fuel additive production, *New J. Chem.* 44 (2020) 8254–8263, <https://doi.org/10.1039/D0NJ00523A>.
- [62] T.V. Kotbagi, S.L. Pandhare, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, In situ formed supported silicomolybdic heteropolyanions: efficient solid catalyst for acetylation of glycerol, *J. Environ. Anal. Chem.* 2 (2015), <https://doi.org/10.4172/2380-2391.1000160>.
- [63] K. Abida, A. Ali, Sulphuric acid-functionalized siliceous zirconia as an efficient and reusable catalyst for the synthesis of glycerol triacetate, *Chem. Pap.* 74 (2020) 3627–3639, <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01189-z>.
- [64] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.* 21 (1975) 1086–1099, <https://doi.org/10.1002/aic.690210607>.
- [65] D. Green, R. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eight edition*, McGraw Hill, New York, 2008.

Article

Silica-Resin-Bentonite Nanocomposite and Its Application in Catalysis

Federico M. Perez ^{1,2}, Gerardo F. Santori ^{1,2}, Francisco Pompeo ^{1,2} and Nora N. Nichio ^{1,2,*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP)—CONICET, Calle 47, 257, La Plata 1900, Argentina

² Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 1 esq. 47, La Plata 1900, Argentina

* Correspondence: nnichio@quimica.unlp.edu.ar

Abstract: Bentonites are natural clays found in abundance in deposits all over the planet and possess certain properties that make them interesting for various industrial applications. Through their activation or acid treatment, they can be used as catalysts in several reactions of interest. However, these materials form colloidal suspensions in water or in aqueous solutions, which makes their separation and recovery difficult and prevents their implementation on an industrial scale. To overcome these limitations, in the present work, a silica-resin-bentonite composite material was synthesized and activated with HNO₃. The activated solids were characterized and evaluated in the catalytic reaction of solketal synthesis from glycerol and acetone. The best results were obtained for a composite containing 47 wt.% acidified bentonite at 90 °C, with a HNO₃ concentration of 0.5 mol L⁻¹, which was attributed to both its acid site density—3.9 mmol per gram of bentonite—and the acidic strength of these sites.

Keywords: bentonite; acidification; nanocomposite; catalysis



Citation: Perez, F.M.; Santori, G.F.; Pompeo, F.; Nichio, N.N. Silica-Resin-Bentonite Nanocomposite and Its Application in Catalysis. *Minerals* **2022**, *12*, 1486. <https://doi.org/10.3390/min12121486>

Academic Editor: Luciana Sciascia

Received: 31 October 2022

Accepted: 21 November 2022

Published: 23 November 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Bentonites are natural clays found in abundance in deposits all over the world. The main clay mineral that constitutes them is montmorillonite, which ultimately determines their properties. Montmorillonite can be classified as a smectite, with a structure of two tetrahedral silica layers and one octahedral alumina layer. These layers have a net negative charge due to the substitution of ions of different valence or a vacancy of ions in the octahedral positions. For this reason, positive ions, usually sodium and calcium coordinated to water molecules, are present in the interlamellar space, balancing the charges. This structure confers bentonites a number of interesting properties for various industrial applications, such as their inclusion in drilling fluids, as an additive to improve adhesion and plasticity properties in the foundry industry as an adsorbent for organic compounds, among others [1]. In addition, these materials can be activated by treatment with inorganic acids, which gives them acidic properties. In this sense, bentonites have been used at a laboratory scale to catalyze certain reactions, such as pyrolysis [2], cracking [3], etc. However, these materials form colloidal suspensions in water or in aqueous solutions, which makes their separation and recovery difficult and prevents their implementation on an industrial scale.

The addition of bentonite to polymeric matrices has made it possible to obtain nanocomposites with improved mechanical, thermal, and hydrophobic properties for different applications in food technology, pharmaceuticals, the packaging industry, coatings, etc. [4–8]. Particularly, sol–gel silica/nanoclay composites generated from tetraethyl orthosilicate precursor (TEOS) and montmorillonite were reported as suitable materials for surface coatings, due to their hydrophobic properties [9], and for the removal of toxic contaminants from aqueous systems [10]. Recently, bentonite-silica-resin nanocomposites

from the gelation of TEOS were synthesized with the aim of achieving a porous composite, where bentonite retains its adsorption capacity to be applied in water treatments [11].

Considering this background, the present work aims to synthesize a composite material containing bentonite in a way that allows its separation, avoiding colloidal suspensions, both in the bentonite activation process and in the catalytic reaction. In particular, it is proposed to evaluate the solid in the reaction of glycerol ketalization with acetone, which represents a way of glycerol valorization for the synthesis of fuel additives.

2. Materials and Methods

2.1. Catalyst Preparation

2.1.1. Preparation of Activated Bentonites

The natural sodic bentonite (Bentonita del Lago) was extracted from the Lago Pellegrini deposit, in the Río Negro province, Argentina. This material, named B, was used as received without further purification, avoiding the time-consuming processes of purification and separation of the clay. The bentonite B has an average particle size of 0.053 mm (99.5% in the No. 200 sieve size).

For the activation of the bentonites, nitric acid 0.15–0.5 mol L⁻¹ was mixed in a three-neck, round-bottom flask with solid B at an acid/solid ratio of 25 mL g⁻¹, under stirring at a temperature of 30–90 °C for 1 h. Then, the solution was filtered, and the solid was washed with distilled water until neutral pH was reached. Finally, the solids were dried at 120 °C for 24 h. The catalysts were named BX-Y, where X stands for the acid concentration, while Y stands for the temperature employed during the activation process.

2.1.2. Preparation of the Activated Bentonite Nanocomposite

The silica-resin-bentonite nanocomposite, named CB, was prepared using the sol-gel precursor mixture of the partially hydrolyzed tetraethyl orthosilicate TEOS (Evonik Industries, Bitterfeld, Germany) and a phenol formaldehyde F-919 resin (Foundry Resins S.A, Buenos Aires, Argentina). An amount of 12 mL of TEOS with 6 g of F-919 resin was mixed until an emulsion was obtained. Then, 12 mL of commercial ethyl alcohol (96%) was gradually added until a translucent amber liquid was obtained, and finally, 6 mL of distilled water was added. When the gel was formed, bentonite B was added, which was previously thermally treated at 300 °C for 72 h, in order to dehydrate the interlayer and thus minimize the TEOS penetration into the clay during mixing.

The pre-gelled liquids were placed into cylindrical jars and covered; then, they were left at room temperature for 24 h without evaporation of the solvents (alcohol and water). After that time, they were uncovered to allow the evaporation of the solvents for 24–48 h. When the syneresis process was finished, the samples were ready to be removed from the jars. Once unmolded, they were aged at room temperature for another 24 h. After that, the curing process was carried out by a thermal treatment with a heating rate of 0.5 °C min⁻¹ from 25 to 270 °C, maintaining the final temperature for 60 min. Under these conditions, the resin polymerized and solidified, finally yielding the monolithic composite.

Since bentonite represents the component of interest in the composite, the largest possible amount of bentonite was included. In this way, it was possible to incorporate 47 wt.% of clay, and this material was selected for the subsequent activation with HNO₃.

2.2. Catalyst Characterization

Textural properties of the solids (B, CB, and activated solids) were determined by nitrogen adsorption-desorption isotherms at the temperature of liquid nitrogen (−196 °C) and by employing a Micrometrics ASAP 2020 instrument (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA). The samples were heated at 100 °C in a vacuum for 12 h before adsorption, at a pressure lower than 4 Pa. The specific surface area was calculated according to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation, in the 0.05–0.35 relative pressure range.

Powder X-ray diffraction patterns were obtained by employing a Panalytical X'Pert PRO equipment (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK) and the Cu K α radiation ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$), in the range of $2\theta = 2\text{--}70^\circ$, with a step size of 0.02° . The operating voltage was 40 kV, with an amperage of 20 mA. The PDF cards from the International Centre for Diffraction Data were used for the identification of the crystalline phases. Samples B, CB, and activated solids were previously dried at 100°C .

The potentiometric titration technique was employed to determine the strength of the acid sites in the solids (B, CB, and activated solids). In a typical measurement, 0.05 g of the solids were suspended in acetonitrile and stirred for 3 h. Then, the suspension was titrated with a solution of n-butylamine in acetonitrile (0.05 mol L^{-1}) at 0.05 mL min^{-1} . A digital pH meter (Metrohm 794 Basic Titrimo apparatus with a double junction electrode, purchased by Metrohm, C.A.B.A, Buenos Aires, Argentina) was employed to register the electrode potential variation.

The energy-dispersive X-ray analysis of the samples was performed to determine the quantity of different species present in B, CB, and activated solids, using an EDAX DX PRIME 10 analyzer (EDAX, New Jersey, NJ, USA) at a working potential of 15 kV, coupled to a SEM Philips 505 equipment (Philips Co., Amsterdam, The Netherlands).

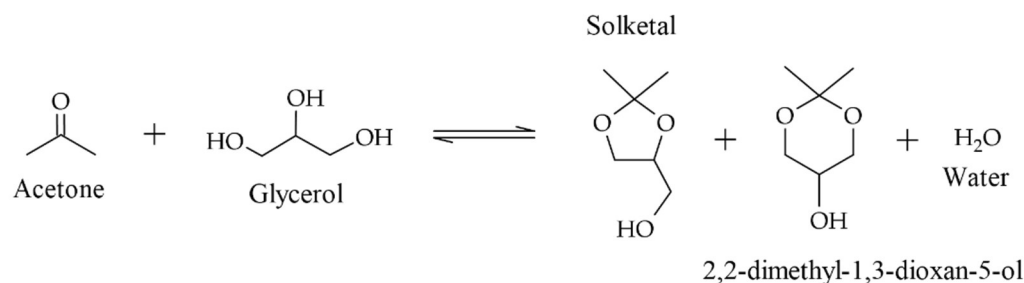
The functional groups present in B, CB, and activated solids were determined by performing the Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) technique, using a Nicolet 380 spectrophotometer (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA USA) and obtaining transmission spectra in the range of $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. The samples were prepared in KBr-supported pellets.

The back titration method with NaOH was employed to measure the amount of acid sites present in B, CB, and activated solids [12]. In a typical procedure, 100 mg of solid was suspended in an NaOH solution (0.05 mol L^{-1}) and stirred at 600 rpm for 4 h. Then, the mixture was filtered, and the solution was titrated with HCl 0.05 M. The moles consumed during the neutralization indicated the amount of acid sites in the catalysts and were determined using Equation (1).

$$C \text{ (mmol g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{total mmoles of NaOH} - \text{remaining mmoles of NaOH}}{\text{catalyst mass (g)}} \quad (1)$$

2.3. Activity Test

The activated nanocomposites were evaluated as catalysts in the glycerol ketalization reaction in order to determine the effects of the activation conditions over the activity and selectivity of the solids. The reaction between glycerol and acetone led to the formation of 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-yl methanol, known as solketal, a novel compound with interesting applications, such as fuel additives. Furthermore, 2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol and water were also obtained as byproducts of this reaction (Scheme 1).



Scheme 1. Ketalization reaction between glycerol and acetone.

The reactions were carried out in a 100 cm³ BR-100 (Berghof, Eningen, Germany) high-pressure, stainless-steel batch reactor. The reaction product mixture was composed of water, solketal, and unreacted glycerol and acetone, and its composition was determined by gas chromatography with flame ionization detector (CG/FID). The glycerol conversion was determined by Equation (2) and the selectivity toward solketal by Equation (3).

$$X\% = \frac{(\text{initial glycerol moles} - \text{final glycerol moles})}{\text{initial glycerol moles}} \quad (2)$$

$$S\% = \frac{\text{solketal moles}}{(\text{initial glycerol moles} - \text{final glycerol moles})} \quad (3)$$

3. Results and Discussions

3.1. Precipitation Properties

The natural sodium bentonite used for this purpose (denoted B) was extracted from the Pellegrini Lake deposit in the province of Rio Negro, Argentina. The nanocomposite (denoted CB) was prepared by mixing TEOS sol-gel precursors and a phenol formaldehyde resin F-919. For the activation of B and CB, nitric acid solutions were employed, varying their concentrations between 0.15 and 0.5 mol L⁻¹, at temperatures between 30 °C and 90 °C. Activated bentonites were referred to as BX-Y, while the solids prepared from the CB compound were referred to as CBX-Y, where X represents the acid concentration and Y the temperature used during activation.

These activation processes require contact between the bentonite and water during the washing steps of the solid, carried out to eliminate the residual HNO₃ until a neutral pH is reached. Nevertheless, this type of clay forms colloidal suspensions in aqueous media, complexifying its separation and implementation in different processes where water is present.

The formation of suspensions is due to the ability of bentonites to retain a large amount of water in their structure; they can contain up to four layers of water molecules in the interlaminal space, depending on the moisture of the medium and the surface charges of the layers [13]. The amount of water molecules in the interlaminal space also depends on the valences of the ions: Na⁺ and Ca²⁺ can lead to the formation of up to four layers of water, while K⁺ can induce the formation of a monolayer. This generates a stable suspension in aqueous media and generally occurs at pH values above 5–6. Figure 1b shows the appearance of natural bentonite in aqueous media under these conditions. However, when the pH of the medium is below 5, an interaction occurs between the positive charges on the edges with the permanent negative charges of the layers, causing the bentonite to coagulate spontaneously, due to its “house of cards” conformation, as seen in Scheme 2a. This situation occurs because the alumina becomes more positively charged at low pH values, resulting in an “edge-face” interaction between Al-edge and Si-surface. As the pH increases, the edge charge shifts from positive to negative, causing the edge-face electrostatic interaction to weaken and leading to a collapse of the “house of cards” structure, recovering the original form of a pile of plates [13]. H. Seher et al. determined the pH values of the isoelectric points for some bentonites, an important parameter which determines the occurrence of edge-face interactions. In their study, they demonstrated that for electrolytes containing Na⁺ ions in low concentrations, at pH values of 5–6, the edge charge was still negative, which favors the formation of stable colloids [14]. These results reinforce the behavior observed in Figure 1.

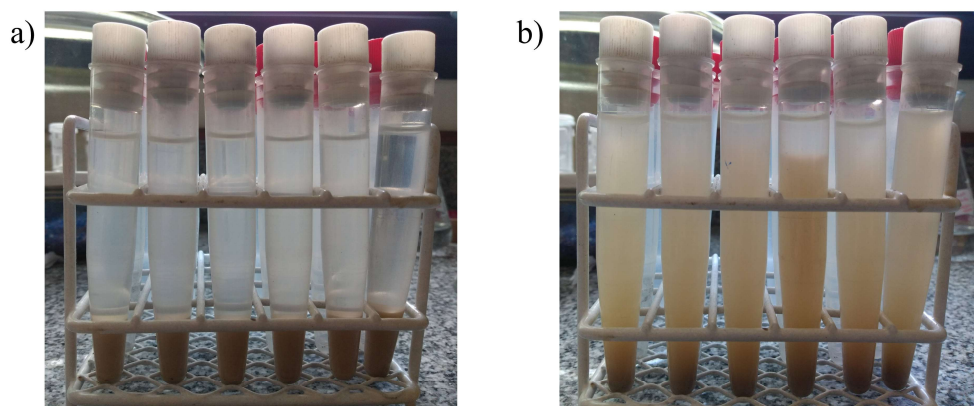
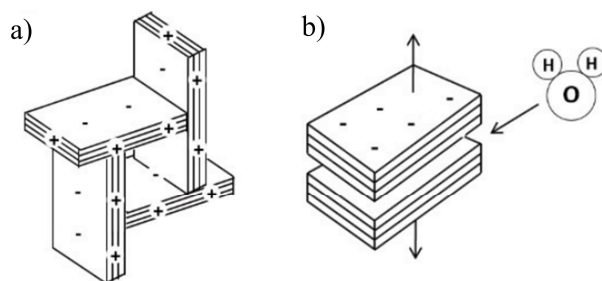


Figure 1. Bentonite B in contact with an aqueous solution of HNO₃; (a) pH = 3; (b) pH = 5. All the vials contain bentonite B.



Scheme 2. (a) “House of cards” conformation of bentonites at pH < 5 due to the interaction between positively charged edges and Si-surface; (b) original conformation of bentonites at pH near 7, due to the negative edge charge that generates a collapse of the “house of cards” structure. Extracted from [15].

Since several washing steps are required during the bentonite activation process (until pH 7 is reached), the higher the pH, the more difficult it becomes to separate the solid from the medium.

On the contrary, the CB nanocomposite did not form colloidal suspensions for the whole pH range (1–7). In Figure 2a,b, the solid-free liquid phase can be clearly observed, which would indicate that the composite did not present the same lamellar structure and avoided the formation of stable suspensions in aqueous solutions.

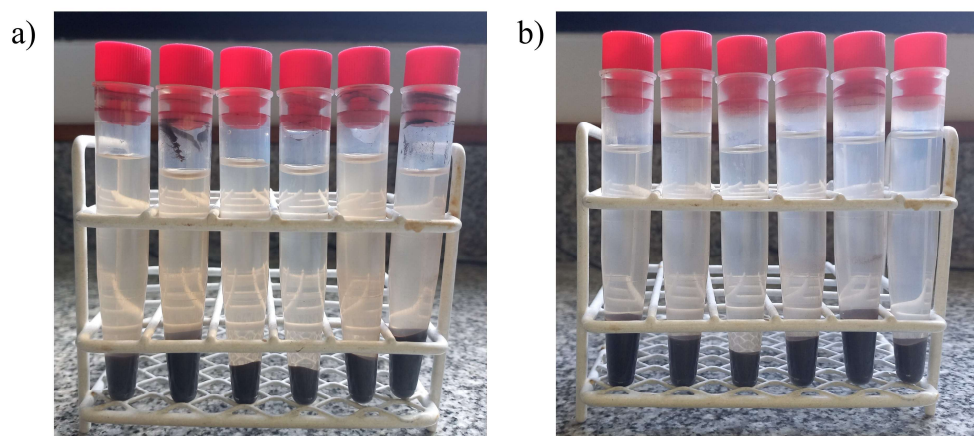


Figure 2. Silica-resin-bentonite nanocomposite CB in contact with the water solution of HNO₃; (a) pH = 3; (b) pH = 5. All the vials contain solid CB.

3.2. Characterization Results

Figure 3a shows that the N_2 adsorption–desorption isotherm of natural bentonite was of type II, according to the IUPAC classification. With respect to the hysteresis loop, it was of type H3, characteristic of porous materials consisting of agglomerates of particles in the form of plates [16,17]. The low adsorption of N_2 at low values of $P(P^0)^{-1}$ suggests that the contribution of micropores is low, while the abrupt growth of the amount of adsorbed N_2 at high relative pressures suggests that there is a higher contribution of meso/macro pores.

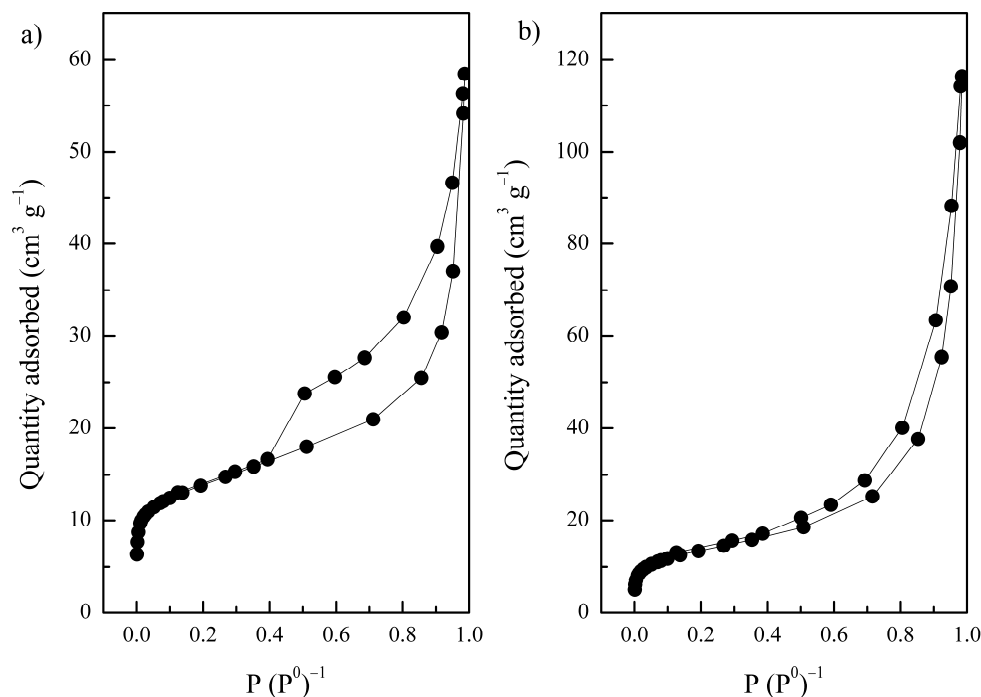


Figure 3. N_2 adsorption–desorption isotherms for: (a) natural bentonite; (b) silica-resin-bentonite nanocomposite.

On the other hand, Figure 3b shows the N_2 adsorption–desorption isotherms for the nanocomposite CB, indicating that the adsorption curve was of type II, similar to that of natural bentonite. However, an H4-type hysteresis loop was observed, characteristic of slit pores. This fact indicates that the porosity of the silica-resin-bentonite nanocomposite is different from that of the natural bentonites.

The pore diameter distribution for sample B was determined using the BJH method in the desorption isotherm, assuming pores of cylindrical geometry [17], and it presented a unimodal character, with an average pore diameter of 4.18 Å. However, nanocomposite CB presented a uniform distribution in the mesopores range, so it was not possible to report an average diameter [18]. On the other hand, with the activation of both solids, the adsorption and desorption curves did not present changes, and neither did the pore size distribution (not shown in Figure 3).

Table 1 summarizes the textural property values of B, CB, and activated samples. The total pore volume was calculated using the N_2 adsorption data at a relative pressure of 0.98, while the total specific surface area was calculated using the Brunauer–Emmett–Teller method [19]. It can be observed that solid B presented a large contribution of mesopores, while micropores represented 5.5% of the total volume. In the CB solid, a decrease in the contribution of micropores to the total volume was observed, representing 2% of the total volume. This fact could be due to the inclusion of the silica-resin structure in the bentonite. In addition, the activation of solids B and CB with HNO_3 did not generate significant changes, neither in the specific surface area nor in the volume or pore size, with respect to the non-activated samples.

Table 1. Textural properties of the solids.

Solid	S_{BET}^1	V_{pore}^2	Micropores		Mesopores	
			S_{micro}^3	V_{micro}^3	S_{meso}^4	V_{meso}^4
B	38.60	0.0823	10.42	0.00454	28.18	0.0778
B0.15-30	46.98	0.0713	15.92	0.00686	31.06	0.0644
B0.5-30	38.60	0.0598	12.57	0.00544	26.03	0.0544
B0.5-90	40.10	0.0607	11.37	0.00425	28.73	0.0565
CB	45.07	0.1576	4.26	0.00314	40.81	0.1545
CB0.5-90	42.28	0.1468	4.78	0.00356	37.50	0.1442

¹ Total specific area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). ² Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$). ³ Micropore area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) and micropore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$). ⁴ Mesopore area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) and mesopore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).

Table 2 shows the percentages of oxides that constitute the natural bentonite (B), the nanocomposite (CB), and the activated solids, obtained from the scanning electron microscopy analysis with EDS. As it can be observed, silicon and aluminum were the main elements in all the samples, since these elements are part of the structures of the bentonite layers. In CB, a higher percentage of Si was observed due to the contribution of Si present in TEOS. In addition, all solids presented a lower percentage of sodium, an element that is present in the interlamellar space of the bentonites, balancing the net negative charges of the layers.

Table 2. Approximate composition of the solids.

Element in Oxide Form	Solid					
	B	B0.15-30	B0.5-30	B0.5-90	CB	CB0.5-90
SiO ₂	68.41	73.57	76.29	76.07	83.4	84.1
Al ₂ O ₃	23.26	21.29	18.99	20.11	12.2	13.0
Na ₂ O	4.50	2.39	2.72	1.52	2.6	0.9
MgO	3.84	2.75	1.99	2.30	1.8	2.0

The activation treatment of B and CB did not modify the compositions of Si and Al. However, in both materials, a slight decrease in the percentage of Na⁺ ions was observed when the severity of the acid treatment increased, which could be due to the partial substitution of Na⁺ ions by protons from HNO₃ [20].

The XRD results are shown in Figure 4. Natural bentonite consisted mainly of montmorillonite (Mt), with some impurities of gypsum (g), quartz (q) and feldspar (f). The peaks were assigned by comparison with PDF charts from the International Diffraction Data Center, whose references are given in Table 3.

A quantitative analysis by Rietveld indicated that the bentonite consisted of 97.4% montmorillonite, the main mineral present and the most important one from the catalytic point of view. The peak observed at $2\theta = 7.1^\circ$ corresponded to the d_{001} diffraction of the montmorillonite interlamellar space, whose position depends on the degree of broadening, which generally changes when hydration conditions are changed. For sample B, the interlaminar space had a length of 12.41 Å, typical of a hydrated montmorillonite [13]. The rest of the peaks corresponded to diffractions belonging to the layer structure and remained invariant, regardless of the degree of hydration.

On the other hand, in the activated bentonites, the positions of the peaks corresponding to the layer structure were not modified, indicating that the levels of acid concentration (0.01–0.5 M) and temperatures (30–90 °C) used in the activation did not generate significant changes in the crystalline structure. However, a shift of the peak corresponding to the basal space from $2\theta = 7.08^\circ$ to 7.4° was observed when bentonite was acidified with 0.5 M HNO₃ (samples B0.5-30 and B0.5-90), implying a reduction of this space from 12.41 Å to 11.94 Å (Figure 4). This may be due to the partial substitution of the cations present in the

interlaminar space by protons coming from nitric acid, which are smaller and therefore present a smaller hydration sphere as well [21].

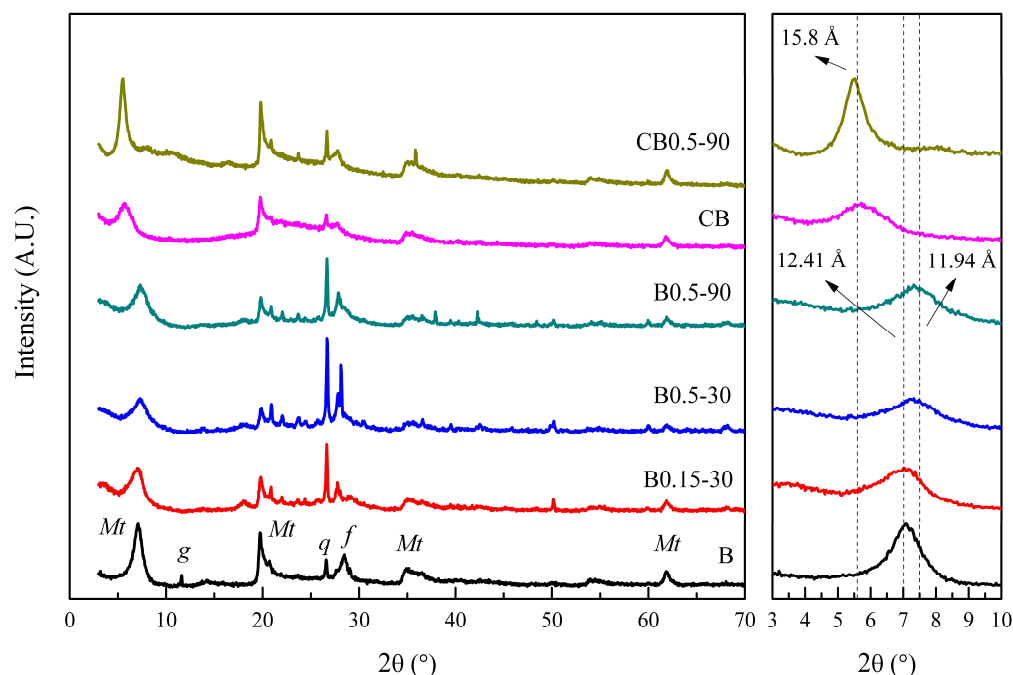


Figure 4. X-ray diffractions of solids.

Table 3. Phase assignment to the diffractogram peaks.

Phase	2θ (°)	PDF Card
Montmorillonite	7.1; 19.7; 34.8; 54.2; 61.7	00-029-1498
Gypsum	11.4	00-021-0816
Quartz	20.8; 26.6	00-046-1045
Feldspar	28.4	00-020-0548

In the case of the CB nanocomposite, although it retained the peaks of natural bentonite, it showed changes in the laminar structure due to the shift of the d_{001} peak towards a lower value of 2θ , from 7.08° to 5.72° , indicating a widening of the interlaminar space from 12.41 Å to 15.17 Å (Figure 4). The shift of the d_{001} peak for the activated composite samples could be visualized because the interlaminar space was already widened by the incorporation of the silica-resin structure into the bentonite.

Figure 5a shows the FTIR spectra of natural bentonite and the activated sample under the most severe conditions (solid B0.5-90). The signals at 465 and 520 cm^{-1} correspond to Si-O vibrations in the tetrahedral sheets, while the signal observed at 798 cm^{-1} is characteristic of the Si-O vibration present in quartz [18]. In addition, the signals at 919 cm^{-1} and 3629 cm^{-1} are attributed to the Al-OH vibrations of the octahedral layers [20]. On the other hand, the bands observed at 1641 and 3460 cm^{-1} are attributed to the H-OH vibrations of the water adsorbed in the interlamellar space [22].

As it can be observed, the spectra of the activated bentonites indicate that the acid treatment did not affect the structures of the solids, as the bands observed in both solids are the same.

Figure 5b shows the infrared spectra of the CB and CB0.5-90 solids. The CB solid presents the same bands as B, and it also presents two bands at 808 and 1100 cm^{-1} , which can be attributed to Si-O-Si bonds coming from the condensation of TEOS [18]. The bands observed in both solids remain unchanged, indicating that the acid treatment did not generate important changes in the structure of the solid.

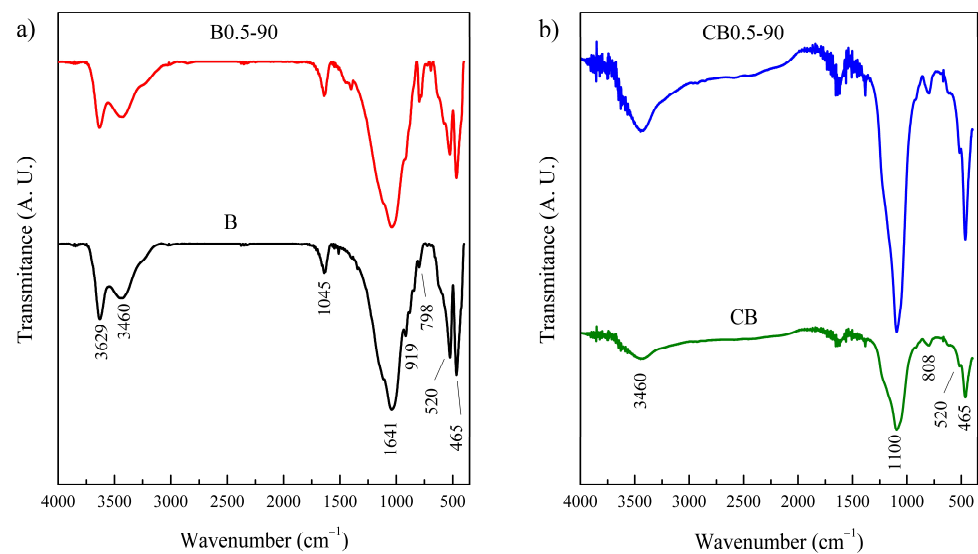
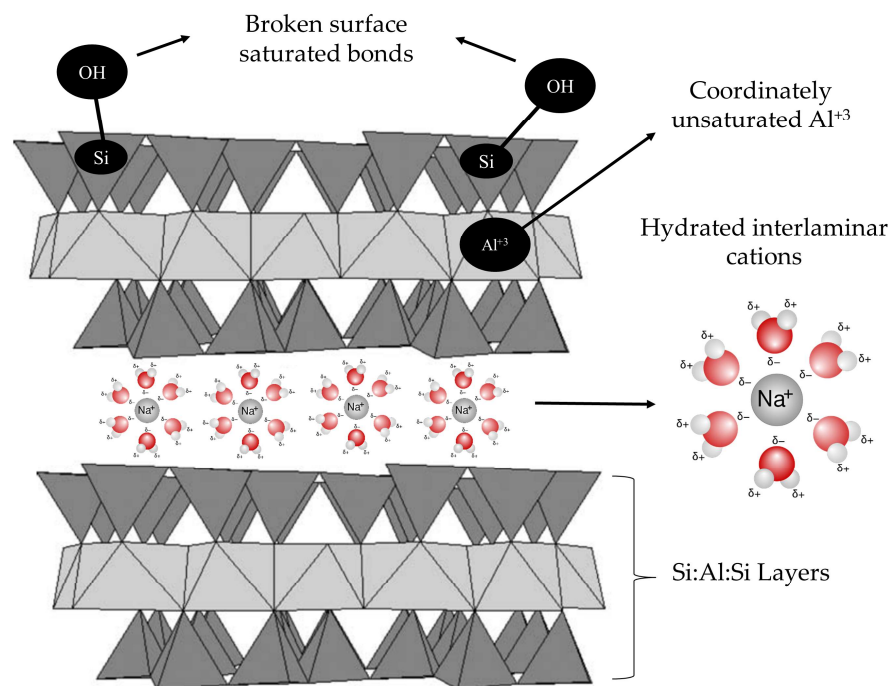


Figure 5. FTIR spectra of the solids. (a) Spectra of the bentonite B and the acidified solid B0.5-90; (b) spectra of the silica-resin-bentonite nanocomposite CB and the acidified solid CB0.5-90.

The potentiometric titration technique was carried out to determine the average strength of the acid sites of the solids. The acid sites present in natural bentonite came from two main sources [23]. On the one hand, the cations were present in the interlaminal space, which had a strong polarization effect on the water molecules that were part of the hydration sphere. On the other hand, there were sites located at the edges of the layers, resulting from the breaking of saturated bonds. The latter can be compensated by hydroxyl groups, constituting Brønsted-type acid sites. For example, the cleavage of the $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ bond in the tetrahedral layer can generate an $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ site. Additionally, coordinately unsaturated Al^{+3} and Mg^{+2} cations can behave as Lewis-type acid sites, due to their capacities to accept electrons. This has been schematized in Scheme 3, where the locations of acid sites in natural bentonites are shown.



Scheme 3. Location of acid sites in natural bentonites.

As observed in Figure 6 and Table 4, the initial potential of natural bentonite presented a value of -62.7 mV, indicating that the average strength of the acid sites was weak. However, even at the mildest acidification conditions (0.15 mol L $^{-1}$ and 30 °C), sites of higher strength were generated. As the nitric acid concentration and temperature increased, the initial potential increased (Table 4), indicating that the average strength of the acid sites increased. Furthermore, it can be observed that the effect of increasing temperature was stronger than increasing acid concentration. This behavior was reported by H. Babaki, who established that the activation energy of the acidification process of solids decreases if the temperature is increased, accelerating the acidification process [24]. For this reason, the condition of 90 °C and an HNO $_3$ concentration of 0.5 mol L $^{-1}$ led to the generation of sites with higher strength.

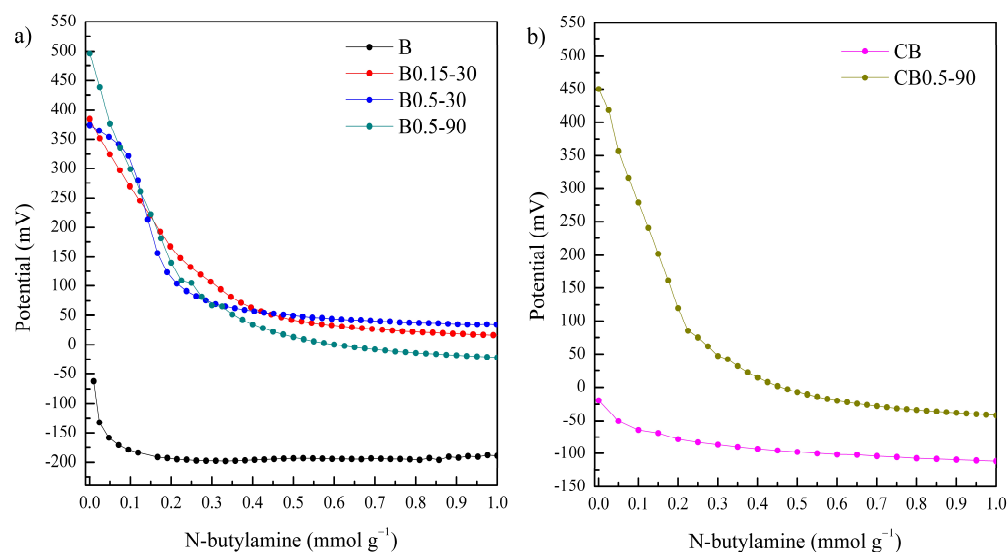


Figure 6. Potentiometric titration of the solids: (a) natural and activated bentonites; (b) silica-resin-bentonite nanocomposite.

Table 4. Initial potential of the solids.

Solid	Initial Potential (mV)
B	-62.7
B0.15-30	384.5
B0.5-30	374.1
B0.5-90	496.3
CB	-25.2
CB0.5-90	450.1

To determine the amount of acid sites (without discriminating their strength) of natural bentonite, a titration with sodium hydroxide was performed as reported by Maryam Tangestanifard et al. [12]. The results in Table 5 show that the amount of acid sites was approximately 3 times higher in sample B0.5-90, with respect to B. It was also observed that there were smaller differences in the amount of acid sites in samples B0.15-30 and B0.5-30. This can be explained by the fact that protonation starts from the Si-OH sites located at the edges, which present the lowest acidic strength. When the HNO $_3$ concentration is increased, protonation occurs in the interlaminal spaces [25], giving higher acidic strength, as determined by potentiometric titration. Moreover, these results are in agreement with the EDS observations: the increase in HNO $_3$ concentration and temperature favors the exchange of interlaminal ions for protons, increasing the strength of the acid sites.

Table 5. Determination of the number of acid sites present in solids and catalytic activity in the solketal synthesis reaction. * Reaction conditions: T = 50 °C; t = 30 min; A/G = 6; bentonite to glycerol mass ratio = 0.05.

Result	Solid					
	B	B0.15-30	B0.5-30	B0.5-90	CB	CB0.5-90
Acid sites concentrations (mmol per gram of bentonite)	1.44	2.38	2.93	4.1	1.40	3.9
Glycerol conversion (1st use) *	0	45.3	53.6	72	0	70.5
Glycerol conversion (2nd use) *	0	29.4	32.1	40.2	0	66.4

The results obtained with the CB0.5-90-activated composite show that the concentrations of the acid sites were similar to those in the B0.5-90 sample, (3.9 mmol per gram of bentonite), indicating that the acidity of CB0.5-90 was provided by the bentonite fraction of the nanocomposite.

To test the effectiveness of the activated material as a catalyst, the activity in the reaction of solketal synthesis from glycerol and acetone was evaluated. The tests were performed at 50 °C, with an acetone/glycerol molar ratio (A/G) of 6, and a bentonite mass to glycerol mass ratio of 0.05.

Solids B and CB showed no activity during the reaction, while the acidified solids turned out to be active. In addition, it is worth mentioning that the activated silica-resin structure by itself did not exhibit any activity, so the presence of bentonite in the nanocomposite was necessary to generate activity. This was in agreement with the results obtained for the number of moles, which indicated that the acid sites were generated on the bentonite and not on the silica-resin structure.

In addition, the activity of the solids was higher for the acidified samples with higher acid concentrations and temperatures in the same direction of the determined surface acidity.

With respect to the solketal selectivity observed, in all cases, a selectivity higher than 80% was obtained, results that agree with those reported by all authors [26–29].

The difference in the results obtained in the second use for both solids is remarkable, mainly due to the loss of solid material (35–45 wt.%) during the process of separating the bentonites from the aqueous solution of reaction products. As the silica-resin-bentonite nanocomposite does not form colloidal suspensions, its recovery from reaction media allows it to be reused, preserving its activity without losing material.

4. Conclusions

In the present work, it was possible to synthesize a silica-resin-bentonite nanocomposite material, which does not form colloidal suspensions typical of natural bentonites, and facilitate the process of separation of aqueous media, both in the activation medium and in the catalytic reaction. This is indispensable for the acidification of the material on a larger scale and the reuse of the solid in catalytic applications.

The solids were activated with HNO₃, varying the acid concentrations (0.15–0.5 mol L⁻¹) and acidification temperatures (30–90 °C), in order to provide acid sites capable of catalyzing reactions, such as the glycerol ketalization, with acetone.

The inclusion of the silica-resin structure to the bentonite generated a widening of the interlaminar space of the bentonite due to condensation reactions between the silica-resin and the -OH groups of the clay layers, with the consequent modification of the porosity. In addition, the properties of the bentonite in the composite were not modified by the activation process, reaching a concentration of acid sites and catalytic activity similar to that of the activated natural bentonite.

Author Contributions: Conceptualization, N.N.N., G.F.S. and F.M.P.; methodology, F.P.; investigation, F.M.P. and F.P.; writing—original draft preparation, F.M.P. and F.P.; writing—review and editing, N.N.N. and G.F.S.; supervision, N.N.N.; project administration, G.F.S.; funding acquisition, N.N.N. and G.F.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by “Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas” (CONICET-PIP 0065) and “Universidad Nacional de La Plata” (UNLP-I248).

Acknowledgments: The doctoral fellowship granted by UNLP to F.M.P. is gratefully acknowledged.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no roles in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

References

1. Murray, H.H. *Applied Clay Mineralogy*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2007.
2. Elfadly, A.M.; Zeid, I.F.; Yehia, F.Z.; Abouelela, M.M.; Rabie, A.M. Production of Aromatic Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Lignin over Acid-Activated Bentonite Clay. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *163*, 1–7. [[CrossRef](#)]
3. Rabie, A.M.; Mohammed, E.A.; Negm, N.A. Feasibility of Modified Bentonite as Acidic Heterogeneous Catalyst in Low Temperature Catalytic Cracking Process of Biofuel Production from Nonedible Vegetable Oils. *J. Mol. Liq.* **2018**, *254*, 260–266. [[CrossRef](#)]
4. Nones, J.; Riella, H.G.; Trentin, A.G.; Nones, J. Effects of Bentonite on Different Cell Types: A Brief Review. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *105*, 225–230. [[CrossRef](#)]
5. Jlassi, K.; Chandran, S.; Poothanari, M.A.; Benna-Zayani, M.; Thomas, S.; Chehimi, M.M. Clay/Polyaniline Hybrid through Diazonium Chemistry: Conductive Nanofiller with Unusual Effects on Interfacial Properties of Epoxy Nanocomposites. *Langmuir* **2016**, *32*, 3514–3524. [[CrossRef](#)]
6. Heydari, A.; Sheibani, H. Fabrication of Poly(β -Cyclodextrin-Co-Citric Acid)/Bentonite Clay Nanocomposite Hydrogel: Thermal and Absorption Properties. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 82438–82449. [[CrossRef](#)]
7. Ollier, R.; Rodriguez, E.; Alvarez, V. Unsaturated Polyester/Bentonite Nanocomposites: Influence of Clay Modification on Final Performance. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2013**, *48*, 137–143. [[CrossRef](#)]
8. Rivas-Rojas, P.C.; Ollier, R.P.; Alvarez, V.A.; Huck-Iriart, C. Enhancing the Integration of Bentonite Clay with Polycaprolactone by Intercalation with a Cationic Surfactant: Effects on Clay Orientation and Composite Tensile Properties. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 5595–5608. [[CrossRef](#)]
9. Seeni Meera, K.M.; Murali Sankar, R.; Murali, A.; Jaisankar, S.N.; Mandal, A.B. Sol-Gel Network Silica/Modified Montmorillonite Clay Hybrid Nanocomposites for Hydrophobic Surface Coatings. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2012**, *90*, 204–210. [[CrossRef](#)]
10. Choudhury, P.R.; Mondal, P.; Majumdar, S. Synthesis of Bentonite Clay Based Hydroxyapatite Nanocomposites Cross-Linked by Glutaraldehyde and Optimization by Response Surface Methodology for Lead Removal from Aqueous Solution. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 100838–100848. [[CrossRef](#)]
11. Legarto, C.M.; Scian, A.; Lombardi, M.B. Preparation and Characterization of Bentonite Nanocomposites via Sol-Gel Process. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1*, 1–7. [[CrossRef](#)]
12. Tangestanifard, M.; Ghaziaskar, H.S. Arenesulfonic Acid-Functionalized Bentonite as Catalyst in Glycerol Esterification with Acetic Acid. *Catalysts* **2017**, *7*, 211. [[CrossRef](#)]
13. Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2006.
14. Seher, H.; Geckeis, H.; Fanghänel, T.; Schäfer, T. Bentonite Nanoparticle Stability and the Effect of Fulvic Acids: Experiments and Modelling. *Colloids Interfaces* **2020**, *4*, 16. [[CrossRef](#)]
15. Shamsuddin, R.M.; Verbeek, C.J.R.; Lay, M.C. Settling of Bentonite Particles in Gelatin Solutions for Stickwater Treatment. *Procedia Eng.* **2016**, *148*, 194–200. [[CrossRef](#)]
16. Rutherford, D.W.; Chiou, C.T.; Eberl, D.D. Effects of Exchanged Cation on the Microporosity of Montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 534–543. [[CrossRef](#)]
17. Torres, D.; Villarroel-Rocha, J.; Barrera, D.; Gutarra, A.; Sapag, K.; Citar, C. Effects of the Calcination Temperature and the Load of Sodium Carboxymethyl Cellulose in the Synthesis of Novel Bentonite Ceramic Foams. *Rev. Av. Investig. Ing.* **2017**, *14*, 133–144.
18. Legarto, M.C.; Benito, D.; Scian, A.; Lombardi, M.B. Obtention and Characterization of a Hybrid Nanocomposite Monolith by Sol-Gel Process. *Boletín Soc. Española Cerámica Vidr.* **2021**, 1–11. [[CrossRef](#)]
19. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. In Multimolecular. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319. [[CrossRef](#)]
20. Alexander, J.A.; Ahmad Zaini, M.A.; Surajudeen, A.; Aliyu, E.N.U.; Omeiza, A.U. Surface Modification of Low-Cost Bentonite Adsorbents—A Review. *Part. Sci. Technol.* **2019**, *37*, 534–545. [[CrossRef](#)]
21. Timofeeva, M.N.; Panchenko, V.N.; Krupskaya, V.V.; Gil, A.; Vicente, M.A. Effect of Nitric Acid Modification of Montmorillonite Clay on Synthesis of Solketal from Glycerol and Acetone. *Catal. Commun.* **2017**, *90*, 65–69. [[CrossRef](#)]
22. Alabarse, F.G.; Conceição, R.V.; Balzaretto, N.M.; Schenato, F.; Xavier, A.M. In-Situ FTIR Analyses of Bentonite under High-Pressure. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *51*, 202–208. [[CrossRef](#)]

23. Lambert, J.F.; Poncelet, G. Acidity in Pillared Clays: Origin and Catalytic Manifestations. *Top. Catal.* **1997**, *4*, 43–56. [[CrossRef](#)]
24. Babaki, H.; Salem, A.; Jafarizad, A. Kinetic Model for the Isothermal Activation of Bentonite by Sulfuric Acid. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *108*, 263–268. [[CrossRef](#)]
25. Komadel, P. Chemically Modified Smectites. *Clay Miner.* **2003**, *38*, 127–138. [[CrossRef](#)]
26. Nanda, M.R.; Zhang, Y.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H.S.; Xu, C. Catalytic Conversion of Glycerol for Sustainable Production of Solketal as a Fuel Additive: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *56*, 1022–1031. [[CrossRef](#)]
27. Perez, F.M.; Nichio, N.; Pompeo, F. Thermodynamic Assessment of Chemical Equilibrium for the Synthesis of Solketal in the Liquid Phase. *Chem. Eng. Technol.* **2021**, *44*, 1356–1363. [[CrossRef](#)]
28. Perez, F.M.; Legarto, C.; Lombardi, M.B.; Santori, G.F.; Pompeo, F.; Nichio, N.N. Activated Bentonite Nanocomposite for the Synthesis of Solketal from Glycerol in the Liquid Phase. *Catalysts* **2022**, *12*, 673. [[CrossRef](#)]
29. Moreira, M.N.; Faria, R.P.V.; Ribeiro, A.M.; Rodrigues, A.E. Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone: Catalyst Selection and Thermodynamic and Kinetic Reaction Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 17746–17759. [[CrossRef](#)]