



Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias
e Ingeniería Ambiental.

Presenta:

I.Q.I. Eduardo Santiago Vázquez.

**APROVECHAMIENTO DE LOS DESECHOS DE LA
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL (GLICEROL) A TRAVÉS DE
SU USO PARA LA SÍNTESIS DE ACROLEÍNA MEDIANTE
UNA CATÁLISIS POR DESHIDRATACIÓN.**

Asesores:

Dra. Julia Aguilar Pliego

Dr. Joaquín Pérez Pariente

Febrero/2018.

Dedicó éste trabajo a mis padres.

Alfonso y Josefina.

Gracias por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad: muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que se incluye este. Me formaron con reglas y con algunas libertades, pero al final de cuentas, me motivaron constantemente para alcanzar mis anhelos.

A mi hermano:

Edair.

Sin duda, la persona con la que he compartido cada momento de mi vida y me ayudado a ser la persona que soy.

A mis abuelos:

Severiano, Siria, Teresa, Juan.

Aunque no están físicamente con nosotros, fueron y serán parte integral de mis logros y derrotas. Me dieron lo más importante que el dinero no puedo dar, valores.

A mi familia.

Cuñada, Tíos, Primos, Sobrinos, Padrinos.

Parte de importante de mi desarrollo personal, profesional y social.

A mis amigos:

Gustavo, Diana, Fanny, Javier, Nancy, Rosa, Tenoch, Yos, Anahí, Esbeidi, Maricruz, Ilse.

Gracias por ser mi mano derecha en esos momentos difíciles y brindarme palabras de apoyo cuando las he necesitado.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	VIII
AGRADECIMIENTOS.....	IX
RESUMEN.....	X
Capítulo 1: Introducción.....	1
Introducción.	2
Capítulo 2: Justificación.....	3
Justificación.	4
Capítulo 3: Antecedentes.....	6
Antecedentes.	7
Capítulo 4: Hipótesis y Objetivos.....	14
Hipótesis.	15
Objetivo General.	15
Objetivos Específicos.	15
Capítulo 5: Marco Teórico.....	17
5.1 Producción de Glicerol.	18
5.2 Glicerol (glicerina).	20
5.2.1 Propiedades del glicerol.	21
5.2.2 Principales usos químicos del glicerol.	22
5.2.3 Reacciones del Glicerol.	23
5.3 Glicerol en el ambiente.	23
5.4 Toxicología e impacto ambiental.	24
5.4.1 Toxicología.	25

6.4.2 Impacto ambiental.	25
5.5 Principales aplicaciones para el glicerol como residuo.	25
5.6 Deshidratación del glicerol.	27
5.6.1 Productos de la deshidratación del glicerol.	28
5.3 Acroleína.	29
5.3.1 Propiedades de la acroleína.	31
5.3.2 Principales usos de la acroleína.	31
5.4 Catálisis Ambiental.	32
5.5 Aluminio.	33
5.5.1 Alúmina.	34
5.5.1.1 Alúminas mesoporosas.	35
5.6 Cerio.	36
Capítulo 6: Desarrollo Experimental.....	38
6.1 Síntesis de los catalizadores.	39
6.2 Síntesis de los catalizadores soportados Pt/CeO ₂ y Pt/Al ₂ O ₃ .	43
6.3 Técnicas de caracterización.	46
6.3.1 Difracción de Rayos-X (DRX).	46
6.3.2 Espectroscopia Infrarroja (IR).	48
6.3.3 Adsorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (BET).	49
6.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de energía (EDS).	50
6.3.5 Termogravimetría (TGA).	51
6.3.6 Desorción a temperatura programada (TPD-NH ₃).	52
6.4 Evaluación Catalítica.	55
6.4.1 Cuantificación de los productos de reacción.	57
6.4.1.1 Cálculo de la conversión de glicerol.	57
6.4.1.2 Cálculo de la selectividad de productos.	58

Capítulo 7: Resultados e Interpretación	59
7.1 Caracterización	60
7.1.1 Resultados de difracción de rayos-X (DRX).	60
7.1.2 Resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS).	63
7.1.3 Resultados de análisis termogravimétricos (TGA).	66
7.1.4. Resultados de fisisorción de N ₂ .	69
7.1.5 Resultados de espectroscopia infrarrojo (IR).	72
7.1.6 Resultados de desorción a temperatura programada (TPD).	74
7.2 Resultados de evaluación catalítica.	77
7.2.1 Conversión de glicerol de los catalizadores.	78
7.2.2 Selectividad de los catalizadores.	85
Capítulo 8: Conclusiones	86
Conclusiones	87
Capítulo 9: Referencias Bibliográficas	89
Referencias Bibliográficas	90

INDICE DE FIGURAS

Capítulo 2: Justificación	4
Figura 2.1 Glicerol como subproducto durante la producción de biodiesel	5
Capítulo 5: Marco Teórico	15
Figura 5.1 Proceso de Transesterificación para obtener biodiesel.	18
Figura 5.2 Estructura Molecular del Glicerol.	18
Figura 5.3 Principales usos del glicerol.	20
Figura 5.4 Reacciones Químicas del Glicerol.	21
Figura 5.5 Rombo de seguridad del anticongelante.	23
Figura 5.6 Principales productos de la deshidratación del glicerol.	27
Figura 5.7 Mecanismo de reacción de deshidratación de glicerol.	28
Figura 5.8. <i>Estructura Molecular de la acroleína.</i>	30
Figura 5.9 Reacciones para obtener acroleína.	30
Figura 5.10 Reacciones de la Acroleína.	32
Figura 5.11 Aplicaciones y Usos de la Bauxita.	34
Capítulo 6: Desarrollo Experimental	38
Figura 6.1 Diagrama de flujo para la síntesis de γ -Al ₂ O ₃ mesoporosa dopada con Ce.	39
Figura 6.2 Obtención del gel de alumina dopada con cerio.	41
Figura 6.3 Filtración del gel y lavado con etanol.	41
Figura 6.4 Extracción Soxhlet.	42
Figura 6.5 Rampa de temperatura para el calcinado para los soportes.	42
Figura 6.6 Diagrama de flujo de la impregnación húmeda incipiente.	43
Figura 6.7 Impregnación Húmeda Incipiente.	44
Figura 6.8 Rampa de temperatura de calcinado para la impregnación.	45
Figura 6.9 Rampa de temperatura para reducir el catalizador.	45
Figura 6.10 Equipo de difracción de Rayos X.	47
Figura 6.11 Equipo de espectroscopia de Infrarrojo.	49

Figura 6.12 Equipo de fisisorción de N ₂ .	50
Figura 6.13 Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido.	51
Figura 6.14 Termobalanza TGA.	52
Figura 6.15 Equipo de TPD-NH ₃ .	53
Figura 6.16 Condiciones del pretratamiento del catalizador para el TPD.	54
Figura 6.18 Condiciones de Desorción de Amoniaco a Temperatura Programada.	54
Figura 6.19 Sistema de reacción para la evaluación catalítica de la reacción de deshidratación de glicerol.	55
Figura 6.20 Cromatógrafo de gases y líquidos Perkin Elmer.	56
Figura 6.21 Rampa de corrida programada en el horno del cromatógrafo.	57
Capítulo 7: Resultados e Interpretación	59
Figura 7.1 Difractogramas patrón de γ -Alumina y Ceria.	60
Figura 7.2 Difractogramas de los catalizadores de Ceria y Alumina.	61
Figura 7.3 Microscopia electrónica de barrido de cada una de los catalizadores (x100).	64
Figura 7.4 Resultado del detector EDS acoplado a SEM.	65
Figura 7.5 Tipos de gráficas en un análisis en un TGA.	66
Figura 7.6 TGA y DTG del catalizador AC-15.	67
Figura 7.7 TGA y DTG de los catalizadores: AC-30, AC-50, AC-70 y AC-85.	68
Figura 7.8 TGA antes de la extracción Soxhlet (AC-50A y AC-50B) y TGA antes del calcinado (AC-50).	69
Figura 7.9 Isoterma de la muestra AC-15.	70
Figura 7.10 Isotermas de los catalizadores AC-30, AC-50, AC-70 y AC-85.	71
Figura 7.11 Espectro de IR de catalizador AC-15.	72
Figura 7.12 Espectro de IR de los catalizadores (AC-30, AC-50, AC-70 y AC-85).	73
Figura 7.13 Perfil de TPD con CO ₂ del catalizador AC-15.	74
Figura 7.14 Perfiles de TPD con CO ₂ de los catalizadores AC-30, AC-50, AC-70 y AC-85.	75

Figura 7.15 % de Conversión de los catalizadores AC-15 en la reacción.	78
Figura 7.16 % de Conversión de los catalizadores AC-30, AC-50, AC-70 y AC-85 en la reacción.	79
Figura 7.17 Selectividades de las reacciones del catalizador AC-15.	80
Figura 7.18 Selectividades de las reacciones del catalizador AC-30.	81
Figura 7.20 Selectividades de las reacciones del catalizador AC-50.	82
Figura 7.21 Selectividades de las reacciones del catalizador AC-70.	83
Figura 7.20 Selectividades de las reacciones del catalizador AC-85.	84

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 3: Antecedentes	7
Tabla 3.1 Estado del arte sobre usos del glicerol.	12
Tabla 3.2 Estado del arte de los estudios sobre síntesis de acroleína.	14
Capítulo 5: Marco Teórico	17
Tabla 5.1 Propiedades Físicoquímicas de la glicerol.	21
Tabla 5.2 Principales aplicaciones del glicerol.	28
Tabla 5.3 Productos de reacción en la reacción de deshidratación de glicerol.	30
Tabla 5.4 Precios de los principales productos de la reacción.	31
Tabla 5.5 Propiedades Físicoquímicas de la acroleína.	31
Capítulo 6: Desarrollo Experimental	38
Tabla 6.1 Relaciones molares Al/Ce.	40
Tabla 6.2 Técnicas de Caracterización.	46
Capítulo 7: Resultados e Interpretación	59
Tabla 7.1 Tamaños de cristales de cada catalizador.	63
Tabla 7.2 Composiciones molares de los catalizadores.	60
Tabla 7.3 Resultados arrojados por el método BET.	72
Tabla 7.4 Resultados de sitios ácidos de cada catalizador.	76
Tabla 7.5 Valores de W/F de las reacciones realizadas	77

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por su apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo de investigación y por otorgarme la beca mixta para la estancia en el ICP, Madrid.

A la UAM-Azcapotzalco por el uso de sus instalaciones, materiales y herramientas para la realización del proyecto.

A mis asesores: la Dra. Julia Aguilar Pliego y el Dr. Joaquín Pérez Pariente por todo el conocimiento y los medios proporcionados para la realización de la tesis; así como la confianza proporcionada para realizar la estancia en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid, España.

A todo el personal del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica por todo el apoyo proporcionado durante mi estancia para mi proyecto de investigación, por el excelente recibimiento y la disposición de compartir todos sus conocimientos para el desarrollo del mismo. En especial, darle las gracias al Dr. Joaquín Pérez Pariente por orientarme en el desarrollo del proyecto y abrirme las puertas del GRUPO DE TAMICES MOLECULARES en el ICP, gracias a cada uno de los miembros por el recibimiento y calidez: Dr. Manuel Sánchez, Dr. Vicente Cortés, Dra. Isabel Díaz, Dr. Enrique Sastre, Dra. Marisol Grande, Dr. Javier Agúndez. Loles, Martha, Gabriel, Raquel, Karen, Alejandra, Analía, Karina, Alba, Ángel y Rubén por ayudarme y hacer de mi estancia en ICP una experiencia única e inolvidable.

A la coordinadora del posgrado, la Dra. Violeta Mujica por su orientación, consejos y ayuda en cada etapa de la maestría.

A mis compañeros de maestría: Tenoch, Anahí, Esbeidi, Edgar, Gabriel, Dulce y Gabriela por el apoyo recibido para la terminación de mis estudios y por compartir tantos momentos de aprendizaje invaluable.

Al área de QUÍMICA APLICADA por brindarme las herramientas y material necesario para el desarrollo del proyecto, a la Dra. Mirella Gutiérrez y Dr. Miguel Torres por su ayuda para la culminación del proyecto, a Ilse por su ayuda con la técnica de caracterización de TPD y TPR, Dulce por su ayuda en el funcionamiento del cromatógrafo, a Ángel por su ayuda invaluable en todo el proyecto desde la armado del sistema para la evaluación catalítica hasta las curvas de calibración, y a todos mis compañeros: Dalia, Cecilia y Ivonne.

RESUMEN

Debido a la problemática ambiental existente sobre el aprovechamiento, agotamiento y contaminación del petróleo, se ha dado a la búsqueda de nuevas fuentes de energía, las cuales puedan cubrir la demanda energética, la cual día a día se va incrementando; creciendo el interés por energías renovables, entre las cuales destacan las energías de biomasa para la producción de combustibles renovables, teniendo la ventaja de generar bajas emisiones de contaminantes; una de ellas es el biodiesel.

En la búsqueda de la mejor alternativa de biocombustibles, el biodiesel presentó una ventaja con respecto a las demás, la producción de glicerol (glicerina) como subproducto alrededor de un 10% peso. Con el inminente aumento en la industria del biodiesel, la producción de glicerol se incrementó, no siendo así, la demanda de ésta; lo que produjo un decremento en el precio del glicerol. Con dichas condiciones del mercado, se ha buscado el aprovechamiento del glicerol para la obtención de productos de valor agregado, como lo puede ser la conversión catalítica del mismo.

Como consecuencia del aumento de la producción de glicerol, éste ha sido usado como parte principal de la formulación de los anticongelantes, resultando en otra problemática ambiental, ya que en México, no existen normas ambientales sobre la disposición final de éste y el 98% es desechado al alcantarillado causando daños al ambiente.

La presente tesis se centró en la búsqueda del catalizador que nos proporcione una alta conversión y selectividad hacia la acroleína (material ampliamente usado en la industria como intermediario para pesticidas, colorantes, materiales de construcción), tomando como referencias investigaciones previas sobre el uso de catalizadores de ceria y alumina mesoporosos, se planteó el uso de un catalizador de alumina dopado con Cerio impregnados con Pt.

Se sintetizaron 5 catalizadores con diferentes relaciones molares de ceria/alumina por el método de sol-gel, los cuales fueron caracterizados y evaluados mediante la reacción de deshidratación del glicerol, variando las relaciones de catalizador/alimentación (W/F), obteniendo las conversiones más altas a mayor cantidad de catalizador. El catalizador AC-85 presentó la mayor área superficial y la mayor cantidad de sitios ácidos, con el cual se obtuvieron conversiones alrededor del 100% a un tiempo de 10 minutos. En el tiempo de reacción analizado, se observó una disminución en la conversión, obteniendo valores finales del 50 al 70%, esto nos confirma la estabilidad del soporte. Con lo que respecta a la selectividad, el catalizador AC-85 presentó mayor selectividad hacia el acetol (alrededor de un 40%) y el catalizador AC-15 presentó mayor selectividad hacia la acroleína.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.



INTRODUCCIÓN.

Debido a los problemas ambientales evidentes, se ha llevado a la búsqueda de nuevas tecnologías y productos amigables con el ambiente, uno de estos productos son los biocombustibles, dichos combustibles surgen al considerar el petróleo como un recurso no renovable y se obtienen de la biomasa (organismos vivos o desechos metabólicos). Uno de los procesos para la obtención de biocombustibles es la transesterificación de grasas y aceites, de dicha reacción se obtiene como subproducto el glicerol.

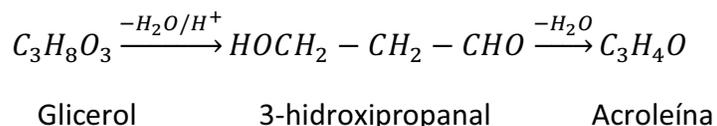
Por cada 100 m³ de biodiesel producido a partir de la transesterificación, aproximadamente 10 m³ de glicerol son generados. La producción mundial de glicerol creció significativamente de 1995 al 2013 y la tendencia va a alta, como consecuencia de la oferta-demanda, los precios de mercado del glicerol han ido disminuyendo, esto hace al glicerol una molécula particularmente atractiva para la síntesis de muchos productos, tales como surfactantes, emulsificantes, solventes, humectantes, lubricantes y cosméticos (Pinto, B., et al., 2015).

Algunas de las reacciones químicas que se pueden realizar para obtener productos de valor agregado son: oxidación selectiva, hidrogenolisis, deshidratación, acetilación, carboxilación, descomposición, deshidroxilación, oligomerización selectiva, esterificación y eterificación (Rahmat, N., et al., 2010).

Algunos productos de valor agregado son: Propanediol [CH₂(CH₂OH)₂], Hidrogeno, Ácido Propanoico [CH₃CH₂COOH], Acroleína, n-Butanol, Ácido Glicérico, Ácido Cítrico, Etanol, Ácidos Grasos Polinsaturados y Biopolímeros (PHA, PHB y Acrilatos), entre otros.

Una de estas alternativas es la conversión del glicerol a acroleína por medio de una reacción de deshidratación. La acroleína es un aldehído insaturado ampliamente usado en la industria debido a la conjugación del grupo carbonilo con un grupo vinilo, tiene diversos usos y aplicaciones, algunos ejemplos son: se usa como plaguicida para controlar algas, plantas acuáticas, bacterias y moluscos, como intermediario en la síntesis de colorantes o en la producción de materiales de construcción, sirve como materia prima básica para la producción del aminoácido DL-metionina etc.

La reacción se lleva a cabo de la siguiente manera:



Se sintetizará un catalizador de alúminas mesoporosas dopadas con cerio para la deshidratación del glicerol, esperando que la actividad de los sitios ácidos favorezca la conversión y selectividad hacia la acroleína.

El catalizador se preparará por el método de sol-gel para dopar la alumina con ceria y posteriormente se utilizará el método de impregnación de humedad para analizar el efecto de los metales de transición en el soporte; así obtener los catalizadores para la deshidratación del glicerol

Se procederá a la caracterización del catalizador para determinar distintas propiedades como lo son estructura, textura, composición, acidez o basicidad; con el fin de conocer las propiedades de los catalizadores. Para lo cual, se realizarán algunas técnicas físicas y químicas.

Con el catalizador caracterizado, se probará con la reacción antes mencionada, utilizando un reactor de lecho fijo de flujo continuo, donde se analizarán las condiciones de operación y la selectividad del catalizador a los productos.

CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN.



JUSTIFICACIÓN.

El agotamiento de los combustibles fósiles no renovables y sus impactos ambientales se encuentran entre los principales factores que han despertado una creciente atención hacia los biocombustibles, principalmente bioetanol y biodiesel. El biodiesel se produce principal por la transesterificación de grasas animales o aceites vegetales (triglicéridos) con un mono-alcohol (normalmente metanol) en presencia de álcalis como se muestra en la reacción (Nanda, R., et al., 2016):

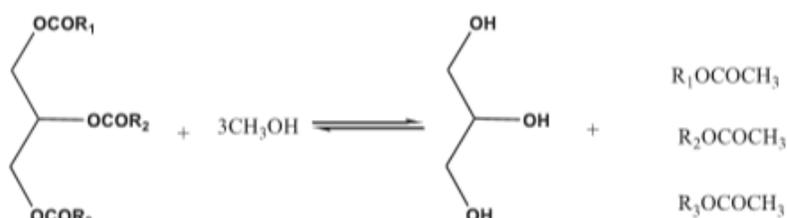


Figura 2.1 Glicerol como subproducto durante la producción de biodiesel.

El glicerol crudo en grandes cantidades puede plantear una amenaza para el ambiente. La producción de biodiesel se ha incrementado en los últimos años y directamente la producción de glicerol bruto como subproducto, se predice que para el 2020, la producción global de glicerol será 31.9 millones de litros. Los costos actuales del glicerol que han caído un 93% de 1995 al 2013 y si la problemática no se resuelve, esta tendencia continuará.

Como consecuencia de la alta producción de glicerol, éste ha sido empleado en la fabricación de anticongelantes, los cuales son desechados al ambiente de manera abrupta, siendo que en México no existen normas para la disposición final de éste.

Por lo tanto, hay una necesidad para convertir este glicerol crudo en productos de valor agregado usando procesos de biotecnológicos. El glicerol crudo puede servir como una materia prima para la producción de biopolímeros, ácidos grasos polinsaturados, etanol, hidrogeno y n-butanol y como una materia prima para diferentes productos industriales de valor agregado.

Una de las alternativas para el aprovechamiento del glicerol es la deshidratación del glicerol debido a esta reacción, empleando un catalizador con el fin de obtener alta conversiones y selectividad hacia algún producto de la reacción.

CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES.



ANTECEDENTES.

La producción de biodiesel se ha incrementado en los últimos años, en 2015 la producción de glicerol fue de alrededor de 4 mil millones de toneladas de los cuales la demanda oscila entre 2.2 mil millones de toneladas anuales, con lo que se tiene cerca de los 2 mil millones de toneladas de glicerol crudo que ^{se} encuentra almacenada. ()

Se han realizado numerosos estudios sobre las posibles aplicaciones que se le puede dar al glicerol proveniente de la producción de biodiesel, los cuales se mencionan en la siguiente tabla:

Autores Revista	Año	Título	Resumen
Hidrógeno.			
Slinn M., et al. Bioresour Technol	2008	Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen.	Condiciones: Catalizador de alumina con platino, temperatura: 880°C, flujo de entrada: 0.12 mol/min (33% glicerol puro); obteniendo 70% de conversión a partir del reformado de glicerol puro.
Sabourin- Provost G, et al. Bioresour Techno	2009	High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation.	La fotofermentación con 75% de glicerol y empleando enzima de la bacteria <i>R. palustris</i> y como fuente de luz una lámpara halógena 50 W a una temperatura de 30 °C. Obteniendo 6 mol H ₂ /mol glicerol.
Dou B, et al. Bioresour Technol	2010	Steam reforming of crude glycerol with in situ CO ₂ sorption	El glicerol crudo (70 al 90% de glicerol puro) se reform en un reactor de lecho fijo con una absorción de CO ₂ in situ a una temperatura de 600°C. Conversión: 100%, pureza: 88%.
Sarma SJ, et al. Bioprocess Biosyst Eng	2013	Bio-hydrogen production by biodiesel derived crude glycerol bioconversion: a	Proceso en 2 pasos: fermentación oscura y fotofermentación usando 85% de glicerol, enzima de la bacteria <i>R. palustris</i> , temperatura: 30°C, obteniendo 6.69 mol H ₂ / mol de

		techno-economic evaluation	glicerol.
Remón J., et al. 2015	Fuel Process Technol	Effect of acetic acid, methanol and potassium hydroxide on the catalytic steam reforming of glycerol: thermodynamic and experimental study.	Reformado de 2 pasos a 680°C usando 3 g de catalizador (Ni-Co/Al-Mg) min/g glicerol; con una conversión del 90%, selectividad: 78.5 al 92.9% hacia el H ₂ .
Pachapur V.L., et al. 2016	Renew Energy	Surfactant mediated enhanced glycerol uptake and hydrogen production from biodiesel waste using co-culture of <i>Enterobacter aerogenes</i> and <i>Clostridium butyricum</i>	Fermentación oscura (ausencia de luz) usando 17.5 g/L de glicerol y 15 mg/L Tween (surfactante) con un cultivo de <i>Enterobacter aerogenes</i> y <i>C butyricum</i> obteniendo 1-8mmol H ₂ por gramo de glicerol. Empleando una temperatura entre 30-40°C y con una solución nutritiva.
Alcoholes.			
Khanna S., et al. 2014	Waste Biomass Valoriz	Alcoholic biofuels production from biodiesel derived glycerol by <u><i>Clostridium pasteurianum</i></u> whole cells immobilized on silica	Con el empleo de células inmovilizadas en silica de <i>C. pasteurianum</i> MTCC 116 a una temperatura de 30 °C produce butanol y 1, 3-propanodiol (0.23 y 0.61 g/g glicerol crudo respectivamente).
Loaces I., et al. J 2016	Ind Microbiol Biotechnol	Improved glycerol to ethanol conversion by <i>E. coli</i> using a metagenomic fragment isolated from an anaerobic reactor.	Uso de glicerol como fuente de carbono (78.6%) para producir etanol mediante fermentación empleando <i>E. coli</i> con genes LY180. Una conversión de 75g/L.

Cofré O., et al. Biomass Bioenergy	2016	Pilot scale fed-batch fermentation in a closed loop mixed reactor for the biotransformation of crude glycerol into ethanol and hydrogen by <i>Escherichia coli</i> MG1655	Producción de etanol e hidrógeno (7.6 g/L de glicerol y 0.56 mol/mol de glicerol) mediante una fermentación con <i>Escherichia coli</i> MG1655 a partir de 37.7 g/L de glicerol.
Biogás.			
Usack JG., et al. Water Res	2015	Comparing the inhibitory thresholds of dairy manure codigesters after prolonged acclimation periods: part 1 – performance and operating limits	Co-digestión empleando glicerol crudo y abono láctico a 37°C en un reactor de 4.5 L por 900 días obteniendo 1.4 L de CH ₄ /L/d.
Fierro J., et al. Water Air Soil Pollut	2016	X. Co-digestion of swine manure and crude	Co-digestión empleando glicerol crudo y abono porcino a 34°C en un reactor de 25 L por 80 días obteniendo 1.4 L CH ₄ /L/d.
Productos de Valor Agregado.			
Athalye S.K., et al. Food Chem.	2009	Use of biodiesel-derived crude glycerol for producing eicosapentaenoic acid (EPA) by the fungus <i>Pythium irregulare</i> .	Obtención de ácido eicosapentaenoico (EPA) por fermentación por acción de un hongo <i>Pythium irregulare</i> obteniendo una productividad de 14.9 mg/L/día.
Rymowicz, W., et al. Biotechnol	2010	Citric acid production from glycerol-containing waste of biodiesel industry by <i>Yarrowia lipolytica</i> in	Obtención de ácido cítrico mediante <i>Clostridium butyricum</i> a partir de glicerol crudo; con una conversión del 78%.

		batch, repeated batch, and cell recycle regimes	
Vicente G., et al. Green Chem.	2010	Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas.	Acetalización (catalizador heterogéneo modificado con ácido sulfónico) para la obtención de solketal empleando una mezcla de acetona y glicerol crudo a una relación molar de 6/1. Conversión del 81%.
Sereshki B.R., et al. Ind. Eng. Chem. Res.	2010	Reactive vaporization of crude glycerol in a fluidized bed reactor.	Deshidratación de glicerol crudo usando un catalizador de tungsteno dopado con zirconia obteniendo una conversión del 21%.
Delgado R., et al. Fuel	2013	Energy valorisation of crude glycerol and corn straw by means of slow co-pyrolysis: production and characterisation of gas, char and bio-oil.	Obtención de bio aceites por medio de una co-pirolisis empleando glicerol crudo (56.2%) y bagazo de maíz como sustratos, con una conversión del 70%.
Cheng L., et al. J. Am. Oil Chem. Soc.	2013	Acrolein production from crude glycerol in sub- and super-critical water.	Proceso denominado agua subcritica usando ácido sulfúrico para obtener acroleína a partir de glicerol crudo. Conversión del 45.3%.
Din N.S., et al. J. Oil Palm Res.	2013	Preparation of polyglycerol from palm-biodiesel crude glycerin.	Polimerización del glicerol crudo para obtener poliglicerol con una conversión del 94.9%.
Hu S., et al. Bioresour Technol.	2014	Two-step sequential liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol for the production of polyols	Licuefacción de residuo de paja de soya, bambú (20 al 40% peso) y glicerol crudo mediante la adición de ácido sulfúrico para obtener hasta un 97.9% de conversión.

		and polyurethane foams.	
Biosurfactantes.			
Liu Y., et al. Bioresour. Technol.	2011	Bioconversion of crude glycerol to glycolipids in <i>Ustilago maydis</i> .	Conversión de glicerol crudo a un biosurfactante mediante un proceso denominado "Mannosylerythritol" empleando <i>Ustilago maydis</i> en un reactor "fed-batch". Conversión del 32.1%.
Ashby R.D., et al. Oil Chem Soc.	2005	Sophorolipid Biosynthesis from a Biodiesel co-product stream	Biosíntesis de soforolípidos a partir de glycerol mediante <i>C. bombicola</i> ATCC 22214 por medio de un reactor "Fed-batch" con una conversión del 40%.

Tabla 3.1 Estado del arte sobre usos del glicerol.

Por otra parte, se mencionan los estudios realizados sobre la síntesis de acroleína en la siguiente tabla:

Autores Revista	Año	Título	Resumen
Satterfield, C.N., et al.	1918	Compt. Rend.	Producción de acroleína a partir del glicerol la reacción se realizaba en fase gas a 350 y 360°C utilizando catalizadores de Al ₂ O ₃ y UO ₂ donde se obtenía un 10% de rendimiento.
Freund, E., et al. Patente 1672378	1928	Chemische Fabrik Auf Actien	Producción de Acroleína a partir de glicerol utilizando sílice de diatomeas a 180°C.
Schwenk, E. Patente 1916743	1933	Schering Kahlbaum AG	Patente de la deshidratación de glicerol en fase gas a 300 y 600°C sobre un catalizador de litio y fosfato de cobre alcanzando un rendimiento de

			acroleína del 75%.
Hoyt, H.E., et al.	1948	U.S. Industrial Chemicals	Método para producir acroleína a partir de glicerol con catalizadores de ácido fosfórico.
Patente 2558520			
Heinemann, H., et al.	1948	Ind. Eng. Chem.	La deshidratación del glicerol con catalizadores de bauxita activados en fase gaseosa a 430°C observando rendimientos de acroleína del 42%.
Neher, A. et al.	1993	Degussa Aktiengesellschaft	Proceso para producir acroleína por deshidratación de glicerol en fase líquida o gaseosa con catalizadores de Al_2O_3/PO_4^3 . Ellos afirmaron que las soluciones acuosas de 10 a 40% en peso de glicerol se podrían convertir a acroleína en la reacción en fase líquida a una temperatura de 180 a 340°C y en fase gas de 250 a 340°C dando rendimientos de acroleína de 65% y 70%
Patente 5387720			
Vaudry, F., et al.	1996	Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials.	La primera síntesis exitosa de alúmina mesoporosa organizada usando ácidos carboxílicos de cadena larga
Dubois, J.L., et al.	2006	Arkema SA	La deshidratación de glicerina en fase gaseosa, obteniendo un rendimiento a acroleína del 73-80%
Patente 2882053			
Chai, S.H., et al.	2007	Green Chem	Emplearon WO_3/ZrO_2 del 15% en peso obteniendo un rendimiento del 65%.
Matsunami, E., et al.	2007	Nippon Shokubai Co.	Utilizaba como catalizador un "composite" de Si, P, Cs alcanzándose un rendimiento a acroleína del 61.2%.
Patente			

119,528				
Li, X.Z.	2007	Acrylic Acid Co		Patentó la reacción de Nippon utilizando zeolitas ácidas obteniendo el rendimiento más alto, 82.1%, con ZSM-11 a 320 °C.
Patente 101,070,276				
Ulgen, A., et al.	2009	Catal. Lett.		Lograron un valor de rendimiento a acroleína del 75% con conversión total de glicerina en fase gaseosa.
Ulgen, A., et al.	2011	Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO ₃ /TiO ₂ catalysts		Se logró una selectividad máxima del 85% a acroleína mediante la deshidratación del glicerol.
Applied Catalysis A: General				
Shen, Lingqin, et al.	2013	Liquid phase catalytic dehydration of glycerol to acrolein over Brønsted acidic ionic liquid catalysts.		Los rendimientos de acroleína fueron 57,4% y 50,8%, respectivamente, a la conversión completa del glicerol. La acidez moderada favoreció la formación de acroleína en la deshidratación de glicerol en fase líquida.
Journal of Industrial and Engineering Chemistry.				
Martínez Mayra.	2014	Obtención de acroleína a partir del glicerol utilizando como catalizador pt/alúmina mesoporosa.		El catalizador de Pt/γ-Al ₂ O ₃ mesoporosa fluorada presentó una selectividad del 70% y una conversión del 99% a 320°C.
Cecilia, J.A., et al.	2016	WO ₃ supported on Zr doped mesoporous SBA-15 silica for glycerol dehydration to acrolein.		Se lograron los mejores resultados catalíticos de 20W catalizador que mostró valores de conversión de glicerol y el rendimiento de acroleína del 97% y 41%.
Applied Catalysis A: General				

Tabla 3.2 Estado del arte de estudios sobre síntesis de acroleína.

CAPÍTULO 4: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.



HIPÓTESIS.

Se aprovechará el glicerol proveniente de la producción de biodiesel para la obtención de la acroleína para la cual se sintetizará un catalizador de alumina mesoporosa dopada con cerio esperando que éste favorezca la selectividad a la acroleína.

OBJETIVOS:

4.2 Objetivo General.

Sintetizar acroleína a partir del subproducto de la producción del biodiesel (glicerol) empleando un catalizador de alumina mesoporosa dopada con cerio favoreciendo la selectividad de esta.

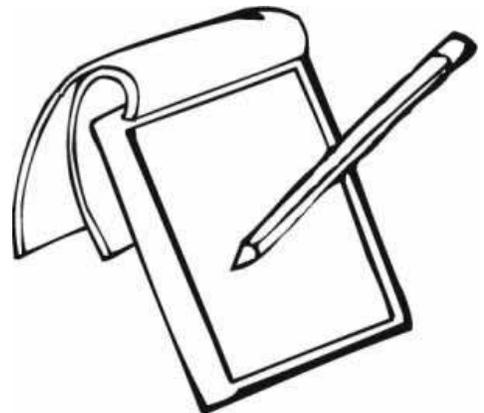
4.2.1 Objetivos Específicos.

- a. Sintetizar el catalizador de aluminas mesoporosas con cerio como dopante para la conversión de glicerol en acroleína proveniente del subproducto de la reacción de biodiesel.

- b. Caracterizar las propiedades del catalizador mediante técnicas fisicoquímicas como: DRX, IR, BET, MEB y TPR para evaluar texturas, estructuras, carácter ácido-base.

- c. Evaluar el catalizador para la deshidratación del glicerol.

CAPÍTULO 5: MARCO TEÓRICO.



MARCO TEÓRICO.

5.1 Producción de Glicerol.

En los últimos años, cuanto más aumenta la economía mundial, más aumenta el requisito sobre el combustible. Sin embargo, para los combustibles fósiles (carbón, petróleo) causan muchos problemas serios para el medio ambiente, el uso de recursos alternativos como el biocombustible es más recomendado. Los biocombustibles surgieron como una fuente de combustible sostenible en la búsqueda de nuevos recursos energéticos y se consideran una forma importante de progreso tecnológico para limitar las emisiones de gases de efecto invernadero y disminuir la contaminación, mejorando la calidad del aire. Entre los biocombustibles más comunes se encuentra el etanol generado a partir de maíz, remolacha y biodiesel de semillas oleaginosas o grasa animal. En la actualidad, los biocombustibles se utilizan como fuente de energía como sustituto de los combustibles fósiles porque son biodegradables, mucho más limpios y generan un nivel aceptable de emisiones de gases. (Quispe C., et al. 2013).

El mercado de glicerol es comparativamente pequeño en términos globales; la producción mundial de glicerol es de aproximadamente 2 mil millones de libras y su valor anual es de \$1 mil millones. El glicerol se produce predominantemente a partir de la fabricación de biodiesel, ácidos grasos y jabón, y la demanda de estos productos impulsa el precio del mercado de glicerol. En 1999, la mayoría del glicerol se producía a partir de la fabricación de ácidos grasos y jabón. A lo largo de las décadas, el suministro de glicerol se ha incrementado a medida que aumentaba el interés por la producción de biodiesel, donde, en 2011, más del 65% del glicerol se producía a partir de plantas de biodiesel y aproximadamente el 23% a partir de la producción de ácidos grasos.

En la última década, el rápido aumento en la industria del biodiesel debido al aumento en los precios del petróleo y la preocupación por la seguridad energética ha sido prominente; este problema contribuyó en gran medida al exceso de glicerol en el mercado mundial. Los primeros mecanismos sintéticos para la fabricación de glicerol se intercambiaron con el proceso de transesterificación en la producción de biodiesel. Cientos de toneladas de glicerol en bruto se dirigieron a un mercado ya saturado por cada millón de toneladas de biodiésel producido (Market R.A., et al, 2013).

La demanda mundial de glicerol fue de 1995.5 kilotoneladas en 2011; los estudios de mercado esperan que la demanda aumente a 3.060,6 kilotoneladas en 2018. De 2012 a 2018, la demanda de glicerol se estima que aumentará en un 7,7%. Global Industry Analyst, Inc. había predicho que el mercado mundial de glicerol alcanzaría los 4.400 millones de libras para 2015; la región de Asia y el Pacífico es el mercado regional de

mayor consumo y desarrollo más rápido. Con base en la investigación económica realizada por LECG Inc., se espera que la industria del biodiesel en los Estados Unidos produzca 1.4 billones de libras de glicerol, por un valor de \$ 289 millones del año 2006-2015. Sin embargo, solo en 2006, la industria del biodiesel produjo 200 millones de libras de glicerol y, por lo tanto, provocó que el precio del glicerol en bruto colapsara a \$ 0.05 e inferior por libra de \$ 0.20 a 0.25 por libra en 2006. (Bournay L., 2005).

La sobreabundancia de glicerol de la fabricación de biodiesel dará lugar a la disponibilidad de glicerol a un costo menor, donde el precio del glicerol crudo puede caer tan bajo como a \$0.05 por libra; por lo tanto, crearía un gran valor de mercado para el glicerol crudo para aplicaciones tales como la reforma de vapor a gas hidrógeno, alimento para ganado y otros [30]. El precio promedio industrial para el glicerol refinado es de \$0.20 por libra, aunque no refinado, el glicerol crudo puede obtenerse a un costo más bajo. Sin embargo, si se supone que el costo del glicerol caerá al rango de \$0.20-0.50 por libra, entonces el glicerol puede convertirse potencialmente en una materia prima principal para biorrefinerías. Es probable que el crecimiento de las biorrefinerías de glicerol en bruto mejore la economía del biodiesel reduciendo los costes de eliminación de residuos de glicerol y mejorando los costes de producción mediante la producción de compuestos de alto valor añadido (Anitha, M., 2016).

En la siguiente imagen se muestra el proceso de producción del biodiesel.

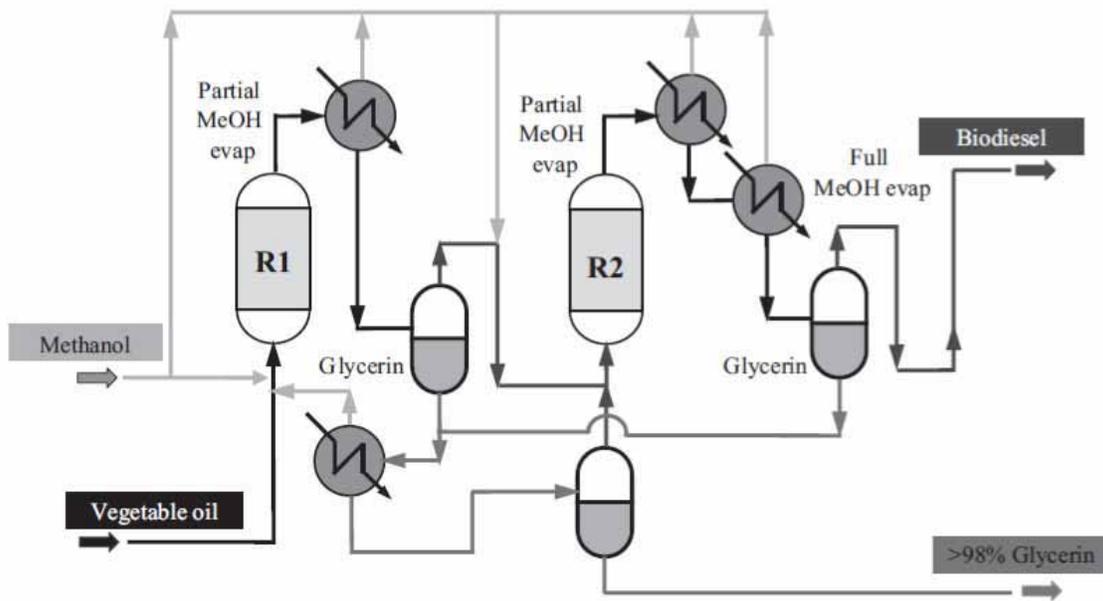


Figura 5.1 Proceso de Transesterificación para obtener biodiesel (Bournay L., 2005).

5.2 Glicerol (glicerina).

El glicerol es un alcohol simple trivalente que tiene el nombre de la IUPAC de propano-1,2,3-triol. Es también conocido comercialmente como glicerina, 1,2,3-propanetril, 1,2,3-trihidroxiopropano, alcohol glicil o gliceritol (ver figura 6.2). El glicerol puro es un líquido incoloro, inodoro y viscoso con sabor meloso y dulce. El glicerol tiene 3 grupos hidroxilo hidrófilos que son los responsables de su solubilidad en agua y su naturaleza higroscópica.

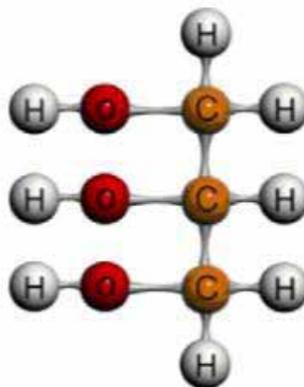


Figura 5.2. Estructura Molecular del Glicerol.

El glicerol es un líquido viscoso, incoloro y de sabor dulce. Sus propiedades solventes son similares a las del agua o alcoholes alifáticos simples, es insoluble en hidrocarburos, alcoholes de cadena larga, grasas, solventes halogenados y su solubilidad en gases u otros líquidos dependen de la temperatura y la presión.

El glicerol ha sido usado ampliamente en alimentos y bebidas, materia prima para productos químicos en bruto, el uso de la investigación y de laboratorio y aplicaciones farmacéuticas. El amplio ámbito de las aplicaciones de glicerol se sugiere aquí, que se transforman por cualquiera de las reacciones biológicas o químicas.

5.2.1 Propiedades del glicerol.

En la siguiente tabla se describen las principales propiedades del glicerol.

PROPIEDAD	VALOR
Densidad	1,261 Kg/m ³
Masa Molar	92.0938 g/mol
Punto de Ebullición	563 K
Punto de Fusión	290 K
Viscosidad	1.5 Pa s
Presión de Vapor @20°C	0.0025 mmHg
Densidad Relativa @20°C	1.25 g/cm ³
Solubilidad en agua	Soluble
Punto de Inflamabilidad	433 K
Temperatura de autoignición	623 K

Tabla 5.1. Propiedades Físicoquímicas de glicerol (Coronado C.R., 2014).

5.2.2 Principales usos químicos del glicerol.

Algunos de los usos más importantes son:

- ✓ En la industria petroquímica, se utiliza como aditivo para combustibles.
- ✓ Se emplea en la producción de explosivos como la nitroglicerina.
- ✓ Preparación de diversos medicamentos.
- ✓ Materia prima en la elaboración de cosméticos.
- ✓ Elaboración de resinas alquídicas y poliuretanos.
- ✓ Suavizador en Productos de limpieza.
- ✓ Formulación de enjuagues bucales.
- ✓ Preparación de plastificantes para celofán.
- ✓ Lubricantes para las maquinas procesadoras de alimentos,
- ✓ Anticongelantes y Solventes.
- ✓ Lociones Corporales.
- ✓ Para el cuidado de la piel como emoliente, humectante y lubricante.
- ✓ Agente estabilizador y humectante para pastelería, heladería y tabaquería.
- ✓ Protector para el congelamiento de glóbulos rojos, esperma, córneas y otros tejidos.
- ✓ Tintas de impresión y resinas de pinturas. (McNeil J.,2012).

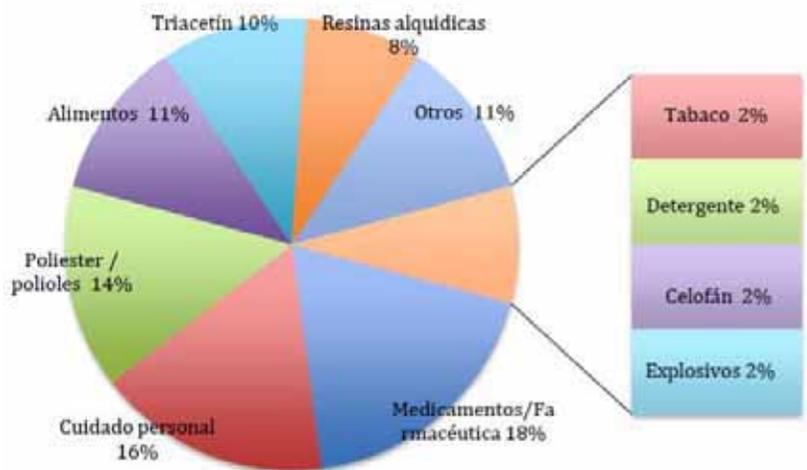


Figura 5.3. Principales usos del glicerol (Solarte C., 2012).

5.2.3 Reacciones del Glicerol.

Existen algunas reacciones químicas que se pueden realizar con el glicerol, entre las que destacan la producción de éteres de glicerol (eterificación del glicerol), deshidratación de glicerol (acroleína y ácido acrílico), hidrogenólisis de glicerol (formación de propanodiles - 1,2 PD y 1,3 PD), oxidación de glicerol (formación de 1,3 dihidroxiacetona), carbonización del glicerol con dióxido de carbono entre otros como se muestra en la figura 5.4.

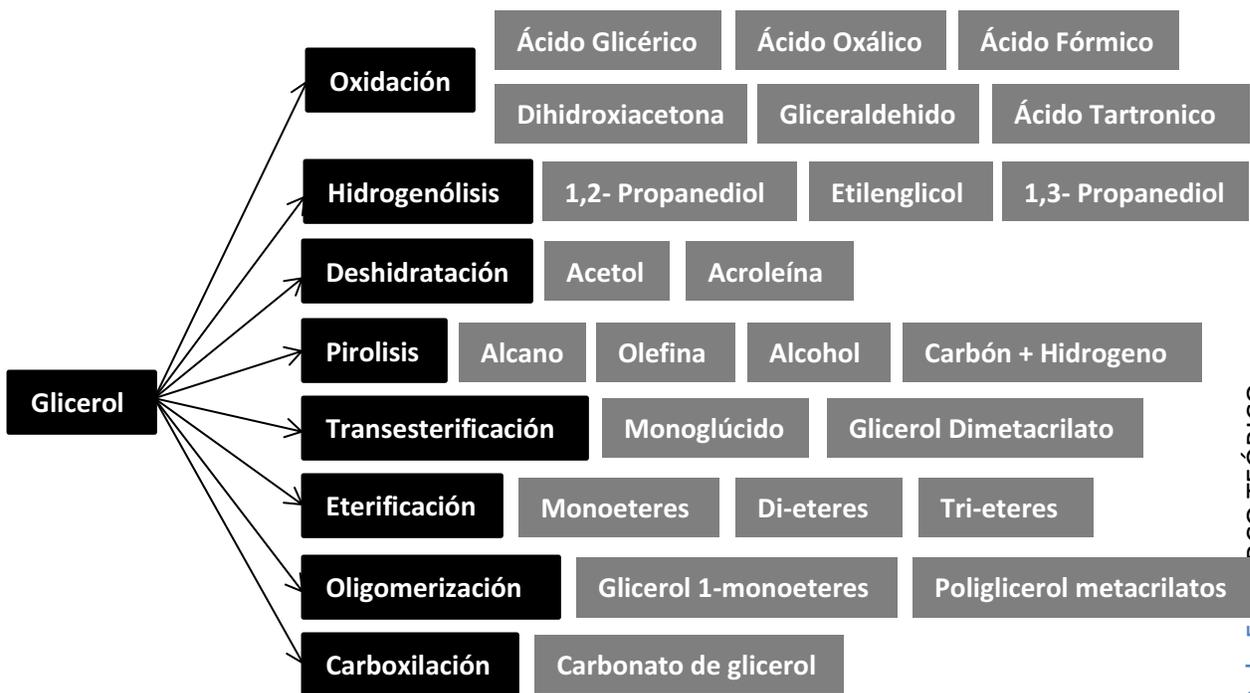


Figura 5.4. Reacciones Químicas del Glicerol.

5.3 Glicerol en el ambiente.

El glicerol es el componente principal de los triglicéridos, por lo cual se encuentra en las grasas animales y aceites vegetales; este compuesto también puede ser derivado de la industria petroquímica y de la producción de biodiesel. El glicerol es uno de los compuestos químicos conocidos más versátil y valioso (usado en su forma altamente refinada y pura) y con una gran variedad de aplicaciones, tal como se puede apreciar en la Figura 6.3, entre las cuales pueden encontrarse el uso como ingrediente o aditivo en la preparación de cosméticos, medicamentos y productos alimenticios. (Solarte C., et al., 2012).

Para el 11% mostrado en la Figura 6.3, se encuentra la producción de anticongelantes, que a pesar de haber sido reemplazado por el etilenglicol en la década de los 30's debido a cuestiones de costos, el aumento en la producción de biocombustibles desde 2004 ha ocasionado un excedente de glicerol en el mercado global, que ha presentado la posibilidad de obtener una mejor ganancia con el glicerol en los anticongelantes (Baldwin D., 2014).

5.4 Toxicología e impacto ambiental.

Aunque para el cuidado del medio ambiente hemos utilizado el reciclaje, en México el anticongelante gastado está catalogado como residuo peligroso según la norma NOM-052-SEMARNAT-2005. Debido a una falta de contenedores o servicios para su disposición final, las personas optan por desechar el anticongelante sobre el suelo, o al alcantarillado uniéndose al desagüe público, provocando la contaminación del agua, daños a la salud y ecosistemas. Sólo el 2% es recolectado y el 98% es desechado al alcantarillado (SAC, 2015).

El Glicerol prácticamente no es tóxico para la salud humana y el medio ambiente, aunque debido a su descomposición provoca irritación en ojos y piel (CITELAC, 2007).

El Anticongelante gastado puede contener metales pesados como cromo, plomo, cobre o zinc. Los cuales causan serios problemas a la calidad del agua y pueden afectar la salud de la gente, mascotas o vida silvestre, si son descargados en desagües, alcantarillado y suelo.

5.4.1 Toxicología

- Inhalación: Puede ser nocivo si se inhala. Provoca una irritación del tracto respiratorio y tos persistente.
- Piel: Nocivo si es absorbido por la piel. Provoca irritación y comezón.
- Ojos: Provoca irritación, enrojecimiento, inflamación y visión borrosa.
- Ingestión: Nocivo por ingestión. Daños al hígado.
- Dosis Letal: Rata DL50 12600 mg/Kg (ChemIDplus, 2015).

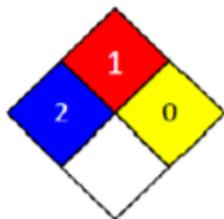


Figura 5.5 Rombo de seguridad del anticongelante (HDS, 2013).

Riesgo de inflamabilidad: 1.

Solido Inflamable, categoría 1.

Material combustible. Los vapores son más pesados que el aire y pueden expandirse por el suelo. En caso de calentamiento pueden producirse mezclas explosivas con el aire. En caso de incendio posible formación de gases de combustión o vapores peligrosos. El fuego puede provocar emanaciones de: Amoniaco, óxidos de nitrógeno, (DTSC, 2004).

5.4.2 Impacto ambiental.

Existe una falta de investigaciones sobre el impacto ambiental que los anticongelantes ocasionan, es decir, hoy en día los anticongelantes están hechos de etilenglicol y glicerol. Por ejemplo, en las plantas el anticongelante tiende a metabolizarse pero (al no ser regulada) en grandes dosis es mortal por lo cual resulta dañino para las plantas. Los efectos del anticongelante no afectan solamente a las plantas y al suelo también al ser vertidos en los arroyos pueden afectar a más organismos vivos. En primer lugar, reduce los niveles de oxígeno en el agua. Además, los animales que viven en esta área se sentirán atraídos por el sabor dulce del anticongelante (FAQ, 2012) con consecuencias mortales. En segundo lugar, el anticongelante se incluirá dentro del ciclo del agua lo que significa que podría terminar en el agua subterránea. Si no se trata, nadie podría beberla. Además, comienza a afectar las plantas que ocupan el agua con el anticongelante. El anticongelante primero impedirá el crecimiento de las plantas. Entonces, el anticongelante ralentizará o incluso podría detener el ciclo reproductivo de la planta. Por último, las plantas morirán (Kelly, 2012).

Otra razón por la que es tan mortal es porque se disuelve en el agua, afectando la solubilidad, esto hace que sea más difícil para las plantas obtener agua para el transporte de nutrientes (Kelly, 2012)

En México más del 90% de los residuos peligrosos que se producen al año se manejan inadecuadamente. Por consiguiente, el grueso de los residuos se dispone de manera anómala en el ambiente, contaminando ríos, cañadas, desiertos, etcétera.

En este sentido, es creciente la implementación de nuevos métodos y tecnologías mediante las cuales el tratamiento o disposición final de los residuos peligrosos tenga lugar tan cerca de la fuente generadora como sea posible y que sea factible técnica y económicamente.

Dentro de la lista reguladora de residuos peligrosos se encuentran los anticongelantes usados, ya que ha demostrado ser corrosivo y puede contener elevados niveles de metales pesados que exceden los límites regulados; estos metales son plomo, de la soldadura en el radiador, cadmio o cromo, de las piezas móviles internas en el motor, así como el zinc, también se ha detectado la presencia de benceno en el anticongelante debido a la cercanía de la junta al motor.

Aunque la Legislación Mexicana sólo contempla la disposición como residuo peligroso, la descarga al alcantarillado es la realizada con mayor frecuencia sin embargo la mejor opción es reciclar el anticongelante usado (Fonseca, et al., 2009).

5.5 Principales aplicaciones para el glicerol como residuo.

Productos	Procesos	Usos
Hidrógeno	Reformado de vapor, oxidación parcial, reformado autotérmico, reformado de fase acuosa y agua supercrítica, fotofermentación con una bacteria fotosintética	Nuevo portador de combustible y energía que podría usarse en el sector del transporte, generación de energía, industria química, células fotovoltaicas
Aditivos para combustibles	Reactivo de glicerol con acetic mediante acetilación o proceso de reterificación. Reacción de glicerol con sustrato de éter mediante proceso de eterificación. Reacción de glicerol con acetona y ácido e hidruro mediante proceso de acetalación. Fermentación de glicerol por <i>Clostridium pateurium</i>	Estos productos pueden tener propiedades adecuadas para usar como solventes o aditivos en motores de gasolina / petróleo sin cambios en el diseño. Se usan como líquidos de frenos, como base de perfume, como diluyente de pintura y fluido hidráulico.
Metanol	Vía síntesis de gas	Materia prima química, aplicación médica e industrial
Etanol	Bioconversión de glicerol como materia prima (fermentación de glicerol por <i>E. coli</i>).	Utilizado como combustible en el sector espacial, industrial y de transporte. Gran uso en bebidas alcohólicas, aplicaciones médicas y materias primas químicas.
Alimentos de animal.		Alimentos para vaca y otros animales, dieta para cerdos, alimento para aves de corral. Industria de nutrición animal.
Acroleína alimenticia.	Conversión del glicerol: - en agua comprimida caliente - por micro y mesoporous ZSM-5	Preservación, edulcorantes y agente espesante Detergente, súper absorbente, ácido acrílico, polímeros

	- Sobre carbón activado activado - Sobre heteropoliácido con soporte de sílice	
Productos químicos industriales.	Reacción en fase gaseosa glicerol / mezcla de agua por zeolita Acidos Silicotungsticos Fermentación de glicerol por klepsiella Pneumoniae. Deshidroxilación selectiva de glicerol. Hidrogenolisis de glicerol Glicerol con CO2 (carbonato de glicerol), glicerol con heteropoliácido (DCP), glicerol con ácido hidroclorico catalizado por ácido acético como catalizador ácido	- Industria de polímeros (uso como monómero en la síntesis de varios poliésteres y polímeros, poliéster insaturado). - Industria del plástico (metacrilatos de poliglicerol) - Industria textil (como sustituto del polipropeno a base de petróleo, tamaño y suavizado de hilo y tela) - Industria de explosivos (nitroglicerina), - Anticongelante líquido - - Aditivo para detergente líquido
Productos farmacéuticos.	Gliceroloxidación para producir dihidroxiacetona y glicerol crudo con cultivo de microalgas (DHA).	Utilizado como un agente de bronceado en las industrias cosméticas, aditivos en medicamentos, poción de amor, suplementos de salud y nutrientes
Biogas.	Co-digerido en digestores anaeróbicos, producción de gas de síntesis	Combustible.

Tabla 5.2 Principales aplicaciones del glicerol (Quispe C. et al. 2013).

5.6 Deshidratación del glicerol.

Una opción prometedora para la valorización de glicerol es mediante la reacción de deshidratación. Esta reacción se lleva a cabo, principalmente, por catalizadores ácidos, en donde se puede obtener principalmente acroleína y acetol (figura 5.6), los cuales son productos químicos importantes para las industrias químicas y agroquímicas principalmente, en la industria textil, de pinturas. El glicerol puede dar lugar a la formación de acroleína sobre una variedad de catalizadores ácidos, tales como sulfatos, fosfatos, óxidos metálicos, heteropoliácidos, y zeolitas (D. Stošić *et al.*, 2012).

A su vez el glicerol también se puede deshidratar en hidroxiacetona o acetol sobre catalizadores basados en óxidos metálicos con propiedades ácido-base (Vasconcelos S. J. *et al.*, 2011).

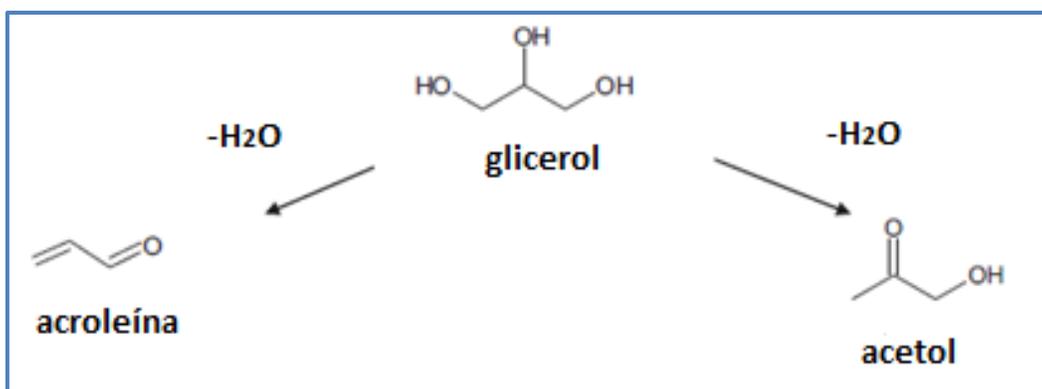


Figura 5.6 Principales productos de la deshidratación del glicerol (Dalla Costa B.O. *et al.*, 2014).

El mecanismo de reacción de deshidratación de glicerol para la obtención de acroleína se lleva a cabo a través de la protonación del grupo hidroxilo central del glicerol seguida de la eliminación consecutiva de una primera molécula de agua, lo que conduce a la formación de un enol intermedio, que isomeriza instantáneamente para producir 3-hidroxi-propanal. Sin embargo, éste nunca se observa, ya que posteriormente se somete a una segunda etapa de deshidratación que conduce a la formación de acroleína.

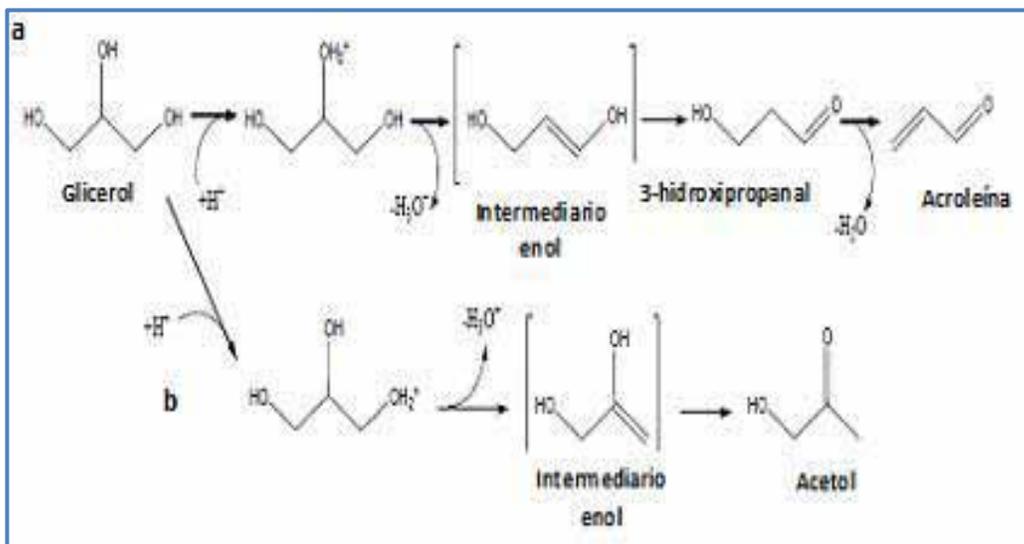


Figura 5.7 Mecanismo de reacción de deshidratación de glicerol a) Acroleína y b) Acetol. (Katryniok B. et al., 2013).

5.6.1 Productos de la deshidratación del glicerol.

En la reacción de deshidratación del glicerol se obtienen varios productos, los cuales se muestran en la tabla 5.3. Estos productos de reacción que se obtienen dependiendo de la temperatura de reacción, características del catalizador, tipo de acidez, etc.:

COMPUESTO	FORMULA	PESO MOLECULAR (g/mol)	DENSIDAD (g/mL)	PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)
Acetaldehído	C ₂ H ₄ O	44.05	0.785	21
Acetol	C ₃ H ₆ O ₂	74.08	1.082	56
Alcohol Alílico	C ₃ H ₆ O	58.08	0.854	96-98
Acroleína	C ₃ H ₄ O	56.06	0.839	52.5
Acetona	C ₃ H ₆ O	58.08	0.791	55
Ácido Acético	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	1.05	118
Propanal	C ₃ H ₆ O	58.08	0.805	46-50
Ácido Acrílico	C ₃ H ₄ O ₂	72.06	1.05	141
1,2 Propanodiol	C ₃ H ₈ O ₂	76.09	1.036	187

Tabla 5.3 Productos de reacción en la reacción de deshidratación de glicerol.

Con la búsqueda de productos de valor agregado, en la siguiente tabla se muestran los precios de cada subproducto.

COMPUESTO	FORMULA	Precio (Dólar/ton)
Acetaldehído	C_2H_4O	3000
Acetol	$C_3H_6O_2$	100
Alcohol Alílico	C_3H_6O	3000
Acroleína	C_3H_4O	2800
Acetona	C_3H_6O	1000
Ácido Acético	$C_2H_4O_2$	600
Propanal	C_3H_6O	1100
Ácido Acrílico	$C_3H_4O_2$	2100
1,2 Propanodiol	$C_3H_8O_2$	1200

Tabla 5.4 Precios de los principales productos de la reacción (Quiminet.com, (2017)).

5.3 Acroleína.

La acroleína conocida como aldehído acrílico o 2-propenal, es el compuesto más simple en la serie de los aldehídos insaturados, con un alto potencial sintético y técnico debido a la conjugación del grupo carbonilo con un grupo vinilo, su estructura $CH_2=CH-CHO$ (C_3H_4O) como se muestra en la figura 4 la define como un aldehído de bajo peso molecular. Es un líquido incoloro, altamente volátil, es bastante soluble en agua y en disolventes orgánicos tales como el etanol y el dietiléter. Es sumamente reactivo y en ausencia de un inhibidor ocurre una polimerización altamente exotérmica a temperatura ambiente, catalizada por la luz y el aire, uno de los inhibidores muy utilizados para prevenir su polimerización es la hidroquinona.

La acroleína en su comportamiento químico se asemeja al butadieno, pero sus dobles enlaces muestran una diferente reactividad, con lo que incrementan las posibilidades de reacción. La acroleína se forma del glicerol procedente del sobrecalentamiento de la grasa (acer = picante, óleum = aceite).

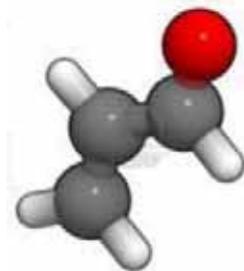


Figura 5.8 Estructura Molecular de la acroleína.

En la siguiente figura se muestran las reacciones para obtener acroleína.

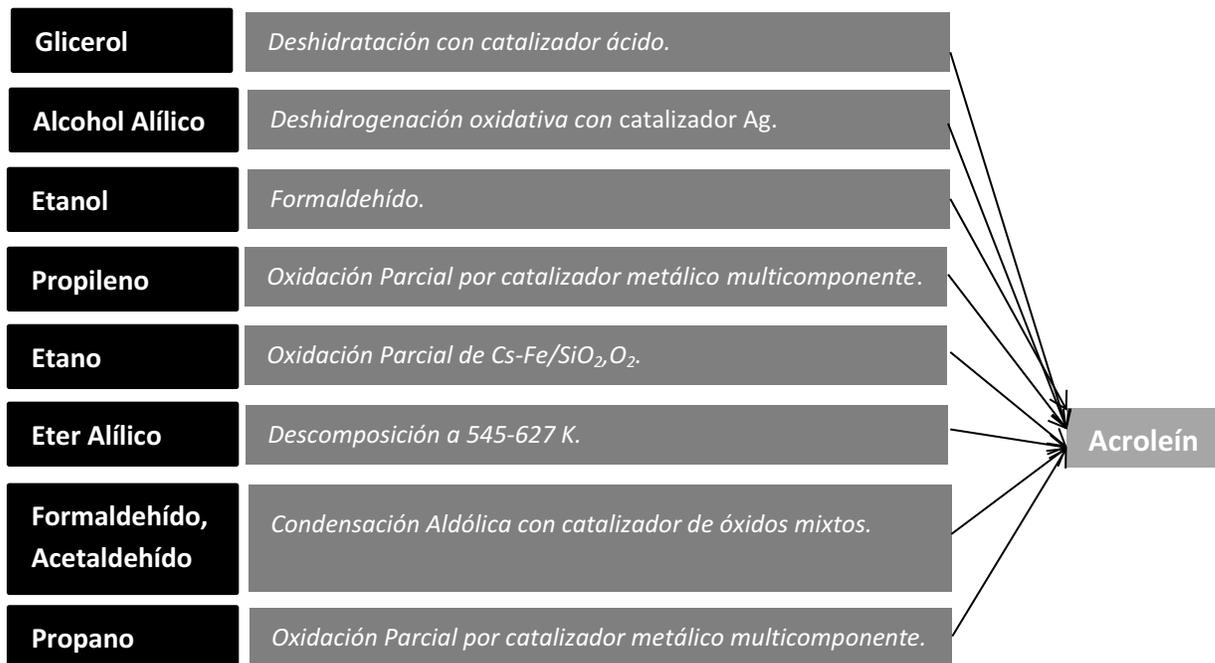


Figura 5.9 Reacciones para obtener acroleína (Talebian-Kiakalaieh A. et al. 2014).

5.3.1 Propiedades de la acroleína.

Algunas propiedades físicas y químicas de la acroleína son:

PROPIEDAD	VALOR	
Peso Molecular	56.06	g/mol
Densidad@20°C	0.842	g/cm ³
Coefficiente de Expansión	0.0014	
Punto de Ebullición	53	°C
Punto de Fusión	-87	°C
Presión de Vapor	29.3	kPa
Calor de Vaporización	93	J/Kg
Temperatura Crítica	233	°C
Presión Crítica	5.07	MPa
Viscosidad	0.35	Pa s
Solubilidad en agua	20.6	% peso

Tabla 5.5 Propiedades Fisicoquímicas de la acroleína.

5.3.2 Principales usos de la acroleína.

Algunos usos de la acroleína son:

- ✓ Se usa como plaguicida para controlar algas, plantas acuáticas, bacterias y moluscos.
- ✓ Se utiliza como intermediario en la producción de materiales de construcción y en la síntesis de colorantes.
- ✓ En bajas concentraciones, se usa en la protección de combustibles líquidos contra los microorganismos.
- ✓ Principalmente es usado como materia prima para enumerarle reacciones, como son:

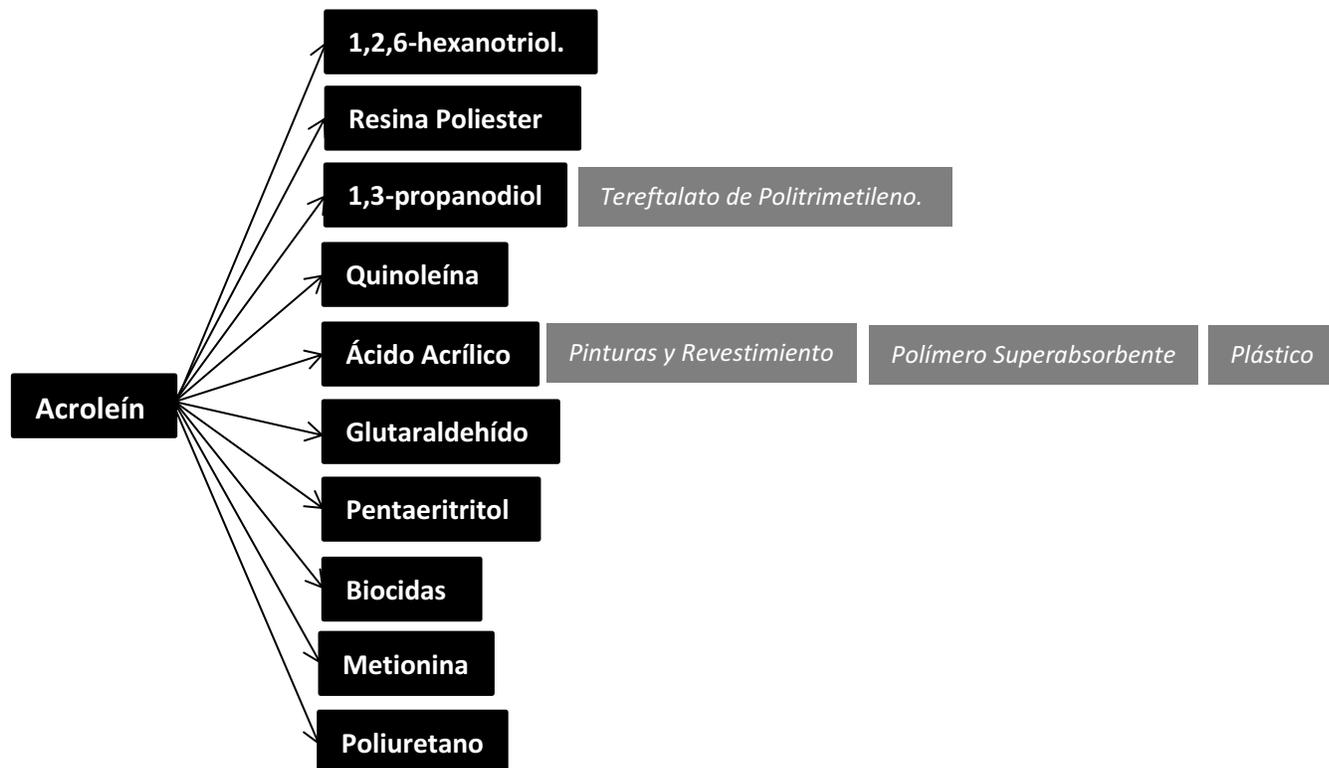


Figura 5.10 Reacciones de la Acroleína (Talebian-Kiakalaieh A. et al. 2014).

5.4 Catálisis Ambiental.

La catálisis ambiental ha crecido continuamente en importancia en las últimas 2 décadas no solo en términos del mercado mundial de catalizadores, sino también como un impulsor de avances en toda el área de la catálisis. El desarrollo de catalizadores innovadores "ambientales" es también el factor crucial hacia el objetivo de desarrollar una nueva química industrial sostenible. En la última década, también se ha producido una expansión considerable del área tradicional de catálisis ambiental (principalmente la eliminación de NOx de fuentes fijas y móviles, y la conversión de COV). Las nuevas áreas incluyen: (i) tecnologías catalíticas para la reducción o purificación de desechos líquidos o sólidos; (ii) uso de catalizadores en tecnologías y procesos catalíticos energéticamente eficientes; (iii) reducción del impacto ambiental en el uso o eliminación de catalizadores; (iv) nuevos procesos catalíticos refinados eco-compatibles, químicos o no químicos; (v) catálisis para el control de gases de efecto invernadero; (vi) uso de catalizadores para tecnologías fáciles de usar y reducción de la contaminación en interiores; (vii) procesos catalíticos para la química sostenible; (viii) reducción del impacto ambiental del transporte. Por lo tanto, se ha producido un cambio significativo en la última década en las áreas de interés con respecto a los catalizadores ambientales y en la modalidad de abordar la investigación.

Principales Objetivos:

- Diseñar, preparar, caracterizar y evaluar catalizadores con los cuales se minimicen o eliminen los impactos negativos que se generen de los procesos sobre el ambiente.
- Proponer procesos amigables con el ambiente que permitan la obtención de productos de alto valor agregado para la industria de la química fina y farmacéutica a partir de recursos naturales renovables.
- Desarrollar métodos de análisis de trazas de compuestos organoclorados en diferentes matrices.
- Identificar y evaluar estrategias de mejoramiento energético y ambiental de procesos con énfasis en aprovechamiento de residuos.
- Desarrollar estrategias para minimizar las emisiones contaminantes que involucran procesos de combustión en fuentes fijas y móviles. (Centi G. et al, 2002).

Tomando como referencia los puntos expuestos, el empleo de una estructura basada en óxidos metálicos para la obtención de productos de valor agregado a partir de un compuesto tal como el glicerol, minimiza la problemática ambiental sobre dicho compuesto, ya que la disposición final no sería formar parte de un anticongelante o un residuo de la industria del biodiesel.

5.5. Alúmina.

La alúmina es el óxido de aluminio (Al_2O_3), existe en la naturaleza en forma de corindón y de esmeril. La alúmina se halla también en forma de óxidos hidratados que son los componentes de la bauxita y de la laterita.

El óxido de aluminio presenta diversas fases cristalinas siendo todas ellas meta estables a excepción de su fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que es estable a alta temperatura. Las más importantes en la catálisis heterogénea es la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por su estabilidad y su acidez. Las diversas estructuras de la alúmina se pueden clasificar en dos categorías atendiendo al empaquetamiento de sus átomos: la cúbica centrada en las caras o el empaquetamiento hexagonal compacto de aniones oxígeno.

Entre los soportes utilizados en la catálisis heterogénea la alúmina es el más ampliamente usado, principalmente en su forma gamma (γ), debido a su bajo costo, buena estabilidad térmica, área superficial grande y su significativa interacción con los metales de transición depositados.

5.5.1.1 Alúminas mesoporosas.

Las alúminas mesoporosas tienen características de propiedades texturales como una alta área superficial que es necesaria para tener una alta concentración de centros activos a las moléculas que van a reaccionar y para facilitar la dispersión de algún metal de transición como el platino cuando se usa como soporte catalítico (Marquez, A.C. *et al.*, 2008).

Otra característica es que posee una distribución de tamaño de poro adecuada para una mejor difusión de reactivos y productos. Y por último tiene un volumen de poro grande, buena estabilidad térmica, mecánica y propiedades anfóteras (Ren, Y. *et al.*, 2012).

Las principales ventajas de alúminas mesoporosas ordenadas pueden resumirse como sigue (Landau, M.V. *et al.*, 2001):

- Grandes superficies, que dependiendo de la síntesis puede llegar a más de 700 m²/g;
- Tamaño de poro de diámetro de 2 a 10 nm.
- Posibilidad de cambiar las propiedades de superficie por procedimiento de síntesis adecuadamente elegido.

El rendimiento de los catalizadores basados en alúmina está influenciado por su estructura de poro, la coordinación de aluminio, que determina la acidez superficial y su estabilidad térmica y química (Misra, C., 1986).

5.6 Ceria.

El óxido de cerio o también llamado Ceria (CeO₂) es un sólido de color amarillo debido a la transferencia de carga de la especie Ce⁺⁴ a O⁻² y es sabido que cristaliza bajo la estructura de la fluorita (CaF₂) que consiste de un paquete cúbico cerrado formado de átomos metálicos.

La celda unidad de este óxido es un sistema cúbico centrado en las caras (FCC), en donde los iones Ce⁺⁴ forman un empaquetamiento cúbico cerrado y todos los sitios tetraédricos son ocupados por los iones óxidos mientras que los sitios octaédricos permanecen vacantes.

Es conocido que los óxidos pueden ser hidrotérmicamente más estables que las zeolitas. Existen óxidos estables por arriba de 1000°C como la alúmina estabilizada. Por tanto el interés en el desarrollo de óxidos para la conversión de NO_x parece ser un campo muy promisorio.

Avances recientes en la composición del convertidor catalítico es la incorporación del óxido de cerio (CeO_2), cuya función es la de estabilizar térmicamente al catalizador así como la de ser un almacenador de oxígeno. El CeO_2 , tiene además potenciales aplicaciones en áreas como: electrolitos en celdas de combustible, sensor de gases, como soporte catalítico o aditivo en catalizadores industriales. Recientemente el CeO_2 está siendo estudiado en catalizadores a base de cobre para reacciones de combustión de metano y monóxido de carbono a bajas temperaturas.

El papel del óxido de cerio está propuesto a involucrar múltiples procesos, como la mejora de la dispersión del metal noble y la estabilización del soporte evitando la sinterización por efectos térmicos (Trovarelli A., 2002).

CAPÍTULO 6: DESARROLLO EXPERIMENTAL.



DESARROLLO EXPERIMENTAL.

6.1 Síntesis de los catalizadores.

Tomando como referencia trabajos previos sobre el uso de catalizadores de ceria y alumina mesoporosas para la obtención de productos de valor agregado a partir del glicerol, se planteó el uso de alumina dopada con cerio mediante el método de sol-gel.

Con el fin de poder comparar los resultados de este proyecto con trabajos previos, se empleó el procedimiento para sintetizar una alumina mesoporosa incorporando el precursor de cerio para obtener el óxido mixto correspondiente.

Se sintetizó el catalizador de alúmina/ceria mesoporosa, mediante el siguiente procedimiento.

MÉTODO SOL-GEL.

De acuerdo a la composición molar:



Dónde:

- Nitrato de Cerio hexahidratado como precursor del cerio.
- Sec-butóxido de aluminio, (97%, Acros) se utilizó como fuente de aluminio.
- S es el surfactante que es Tergitol 15-S-9, (Sigma Aldrich),
- Sec-butanol, (99%, Sigma Aldrich) como disolvente.

Con el fin de determinar la influencia de cerio dentro del catalizador de alumina, se propusieron relaciones molares desde el 15% hasta el 85% mol de Cerio, como se muestra en la tabla:

Muestras	Relaciones Molares	
	Alumina	Ceria
AC-15	0.85	0.15
AC-30	0.7	0.3
AC-50	0.5	0.5
AC-70	0.3	0.7
AC-85	0.15	0.85

Tabla 6.1 Relaciones molares Al/Ce.

Teniendo las relaciones molares, se sintetizó siguiendo el procedimiento:

1. Se preparó una solución de surfactante disuelto en sec-butanol.
2. Se añadió el sec-butóxido de aluminio (de acuerdo a la relación molar) a la solución anterior.
3. La solución se sometió a una agitación constante durante 30 minutos.
4. Se preparó otra solución de agua destilada y sec-butanol.
5. Se le agregó la solución de sec-butanol lentamente (1ml/min) a la solución.
6. Se agregó nitrato de cerio al gel resultante.



Figura 6.1 Obtención del gel de alumina dopada con cerio.

7. Dicho gel se dejó 24 horas a 55°C, para posteriormente filtrar el gel.
8. Se lavó 3 veces con etanol para después dejar secar a temperatura ambiente.



Figura 6.2 Filtración del gel y lavado con etanol.

9. Se eliminó el surfactante mediante una extracción Soxhlet con etanol a 100 °C por 24 horas, posteriormente se secará a temperatura ambiente.



Figura 6.3 Extracción Soxhlet.

9. Se calcinó con flujo de aire a 550°C durante 4 h a 2 °C/min.

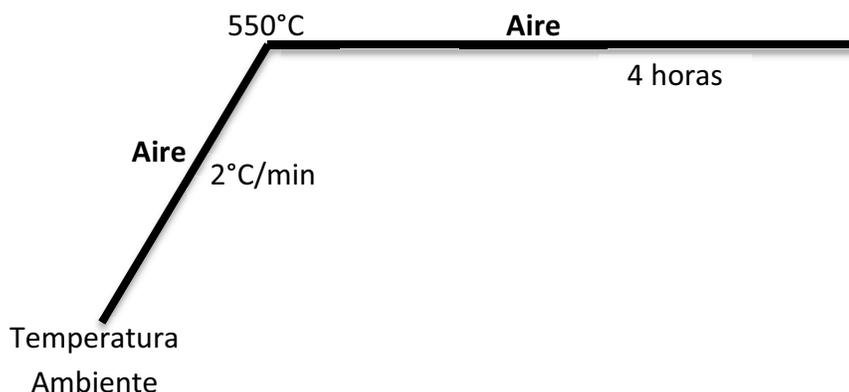


Figura 6.4 Rampa de temperatura para el calcinado para los soportes.

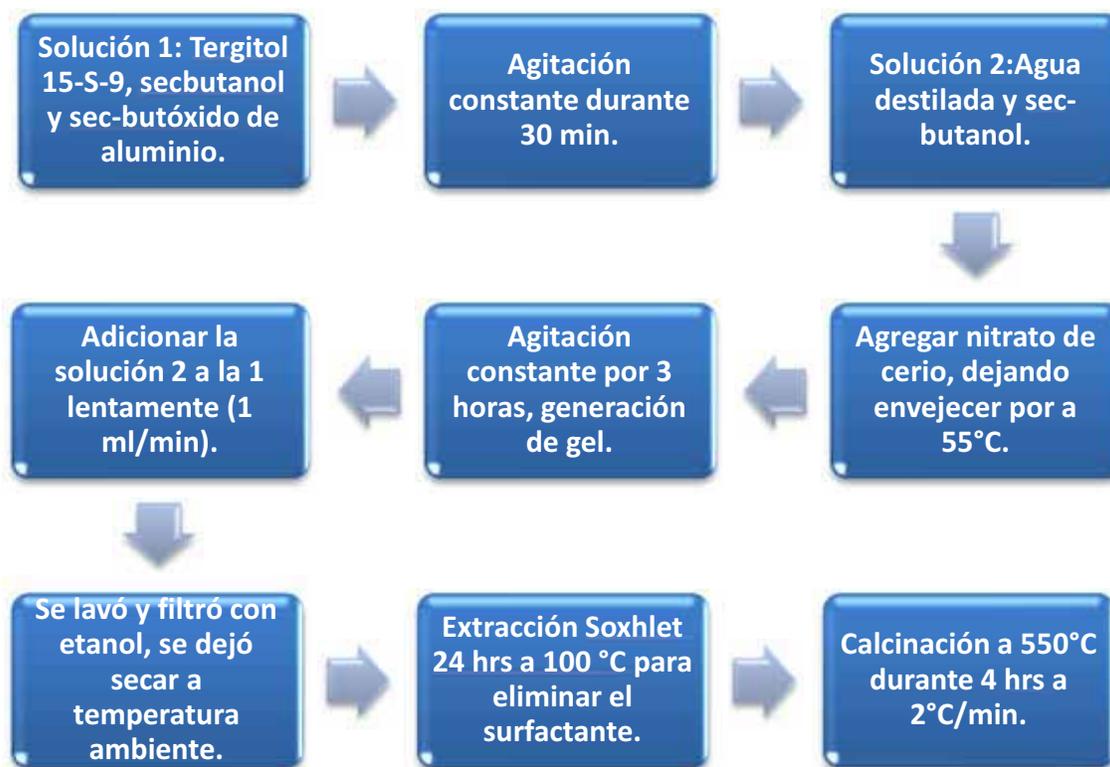


Figura 6.5. Diagrama de flujo para la síntesis de γ -Al₂O₃ mesoporosa dopada con Ce.

6.2 Impregnación de platino a los catalizadores.

El método consiste en que el volumen de disolución es igual al volumen de poros del soporte. En este caso la disolución es embebida por los poros debido a las fuerzas capilares. Posteriormente se seca para eliminar el agua retenida en los poros y la sal precursora se deposita sobre el soporte (Pernicone N., et al., 1984).

El objetivo de impregnar un metal de transición tal como el Pt, Pd, Cu, Ru, Ir o Au; al soporte es para evitar la formación o deposición de coque en el catalizador y la formación de subproductos provocando la desactivación del catalizador (Miller. J., et al., 2004).

Se realizó una impregnación de platino a los catalizadores de ceria/alumina mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente con 1% W de Pt usando como sal precursora $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (99%, Aldrich).

El procedimiento usado fue la siguiente:

1. Se realizaron los cálculos para dispersar 1%W de platino en 1 g de soporte.
2. Se pesó 1 g del catalizador (secado a 70°C para eliminar la humedad).
3. Se mojó gota a gota el soporte con agua desionizada, hasta que el soporte quedara bien dispersado por el agua.
4. Se pesó el soporte mojado y se determinó por diferencia de pesos la cantidad de agua con la que se moja todo el soporte.
5. Se secó nuevamente el soporte a 70 °C.
6. Se disolvió la cantidad calculada de platino en la cantidad de agua exacta con la que se mojó el soporte.
7. Se impregnó gota a gota el soporte con la sal de platino.



Figura 6.7 Impregnación Húmeda Incipiente.

8. Se dejó una noche el soporte mojado para que difunda completamente el platino

9. Se calcinó el soporte impregnado con una rampa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a 400°C por 4 horas.

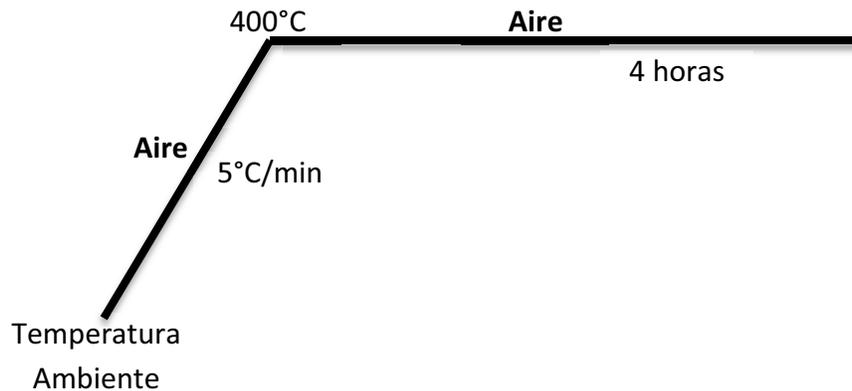


Figura 6.8 Rampa de temperatura de calcinado para la impregnación.

10. Se redujeron con flujo de H_2 en las siguientes condiciones:

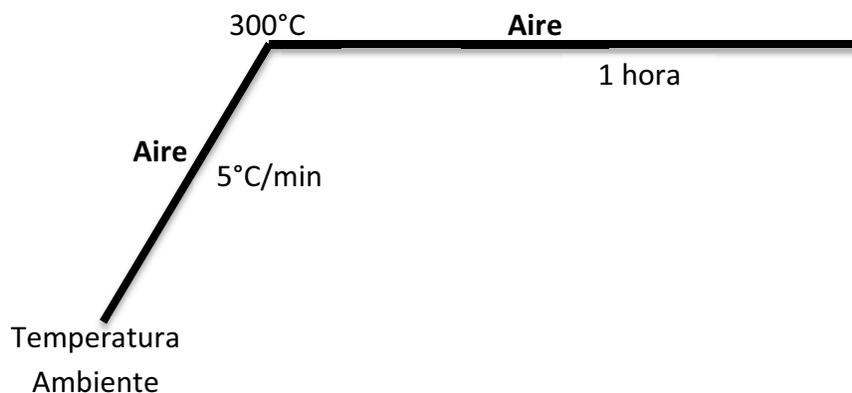


Figura 6.9 Rampa de temperatura para reducir el catalizador.

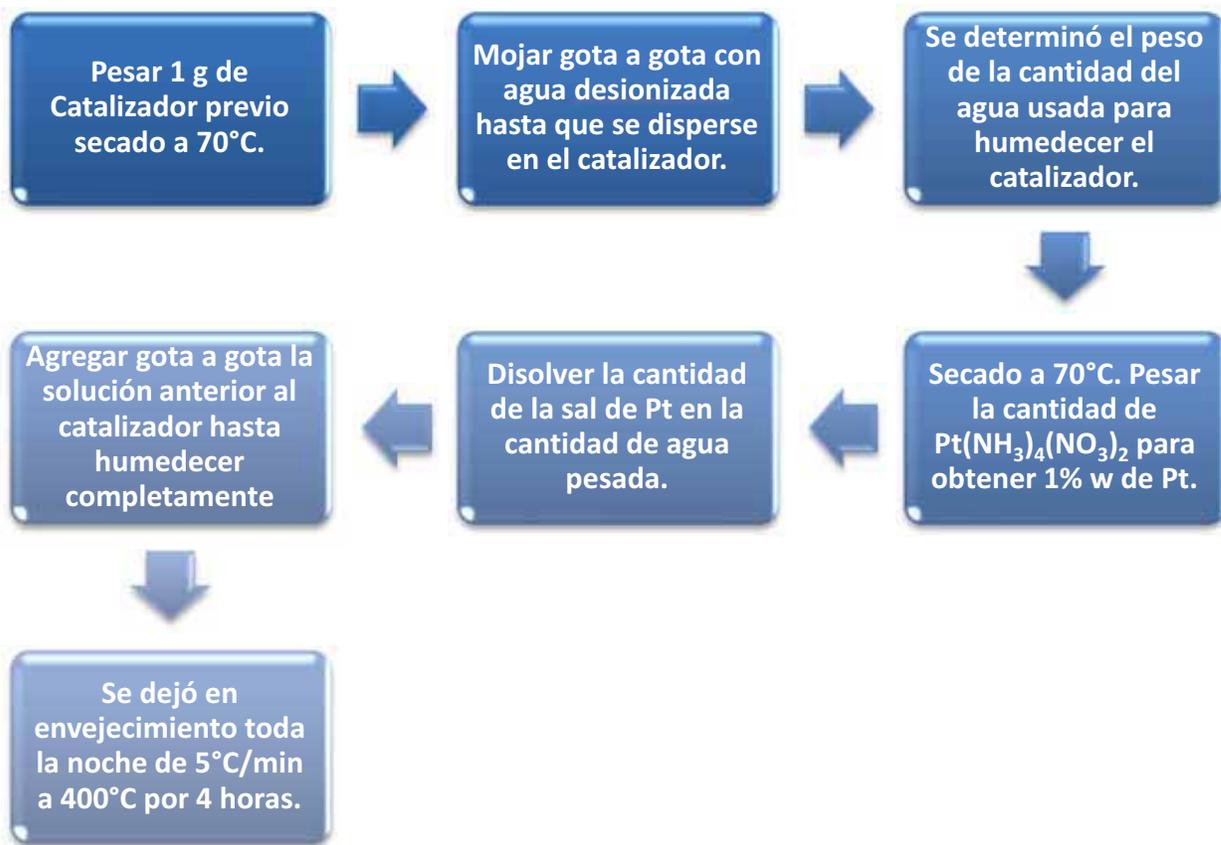


Figura 6.6 Diagrama de flujo de la impregnación húmeda incipiente.

6.3 Técnicas de caracterización.

Para determinar las características texturas, estructuras, carácter ácido-base y químicas de los catalizadores sintetizados, se emplean técnicas de caracterización tales como las siguientes:

TÉCNICA	INFORMACIÓN
<i>Difracción de Rayos-X (DRX).</i>	Las características estructurales (cristalinidad y fases presentes) de los materiales.
<i>Espectroscopia Infrarroja (IR).</i>	Caracterización estructural de los sólidos, impurezas, estructura.
<i>Adsorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (BET).</i>	El área superficial de un sólido, distribución de poro, tamaño de poro, descripción de forma de poro.
<i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de energía (EDS).</i>	Proveen información morfológica, estructural y de la composición química de los materiales.
<i>Termogravimetría (TGA).</i>	Provee información sobre temperatura de estabilidad, impurezas.
<i>Desorción a temperatura programada (TPD).</i>	Provee información sobre sitios ácidos del catalizador.

Tabla 6.2 Técnicas de Caracterización.

6.3.1 Difracción de Rayos-X (DRX).

Esta técnica se utiliza normalmente para determinar la estructura de las fases cristalinas contenidas en el seno del catalizador. Mediante esta técnica es posible identificar las fases que presenten planos cristalinos capaces de difractar los rayos X de manera constructiva de acuerdo a la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ecuación 7.1}$$

Donde d es el espaciamiento interplanar, θ es el ángulo incidente de la radiación, n es un número entero y λ es la longitud de onda de la radiación.

La difracción de rayos X también se utiliza para estimar el tamaño de cristal de las fases presentes en los catalizadores mediante el análisis del ensanchamiento de las bandas de difracción y en particular, aplicando la ecuación de Scherrer que relaciona el tamaño de cristal con las propiedades de las líneas de difracción.

Mediante esta técnica solo se pueden detectar fases cristalinas y por ello no resulta útil en la detección de las fases activas del catalizador son fases amorfas altamente dispersas. Por otro lado, la sensibilidad de la técnica es baja y por ello resulta complicado analizar fases que se encuentren presentes en baja cantidad. Para el caso de catalizadores soportados, la técnica solo provee información sobre el soporte pero no de las fases metálicas superficiales, a menos que sean suficientemente cristalinas y se encuentren en concentraciones altas (>3% peso) (Hernández M.L., 2014).

Equipo Usado: Difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro PANalytical con una configuración θ - 2θ . El equipo permite realizar análisis cualitativo, cuantitativo y ángulo bajo, empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA).



Figura 6.10 Equipo de difracción de Rayos X (X'Pert Pro PANalytical).

6.3.2 Espectroscopia Infrarroja (IR).

Aporta información sobre la naturaleza de los enlaces existentes en las moléculas adsorbidas en la superficie, ya que precisamente esta técnica detecta la absorción de energía por la vibración de los enlaces presentes en la molécula. En particular, puede detectar los modos de vibración de enlaces que produzcan un desbalance en el momento dipolo de la molécula (Hernández M.L., 2014).

Su principal utilización ha sido la identificación de compuestos orgánicos, que por lo general presentan espectros complejos en el infrarrojo medio. Como es habitual en estos gráficos, la ordenada corresponde a una escala lineal de transmitancia y la abscisa mide linealmente los números de onda en unidades de cm^{-1} (Douglas A., 1994).

La espectroscopia IR es sensible a la presencia de grupos funcionales, es decir, a fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes, en una molécula (p.e un carbonilo C=O en una cetona). La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la posición (número de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de estas especies en la muestra. Por otra parte, mediante la comparación de los espectros IR de dos muestras se puede determinar si ambas tienen o no la misma composición (Akitt J.W., *et al.*, 1988).

Equipo Usado: Espectrómetro FTIR Nicolet 5ZDX, provisto de un detector MCT (de las siglas en inglés Telururo de Mercurio y Cadmio) empleado para llevar a cabo los estudios de acidez. Modo transmisión, en el intervalo comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} ,



Figura 6.11 Equipo de espectroscopia de Infrarrojo.

6.3.3 Adsorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (BET).

El área específica y la estructura porosa del mismo es de gran importancia ya que es en la superficie donde se distribuye la fase activa y donde se da la interacción entre el sitio activo y la especie reaccionante. La mayoría de los sólidos catalíticos son materiales porosos con áreas específicas que pueden ir desde 1 hasta $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. La mayor parte del área específica se encuentra en las paredes de los poros, los cuales se clasifican de acuerdo con su diámetro (d) en microporos ($d < 2 \text{ nm}$), mesoporos ($2 < d < 50 \text{ nm}$) y macroporos ($d > 50 \text{ nm}$) (Hernández M.L., 2014).

La magnitud del área específica se obtiene aplicando la isoterma de BET. Las técnicas de se basa en los fenómenos de adsorción de gases y líquidos en la interfase entre el sólido objeto de estudio o adsorbente y el fluido que se adsorbe o adsorbato. El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa, cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido (Sing, K.S.W. et al., 1985).

Equipo Usado: La caracterización textural se realizó en un equipo ASAP 2020 Micromeritics (figura 6.18). Este equipo permite determinar materiales con un rango de tamaño de poro de 0,5 a 500 nm, pudiéndose determinar áreas superficiales entre 0.2-1500 m²/g. Los adsorbatos posibles son N₂ y Ar.



Figura 6.12 Equipo de fisisorción de N₂ (ASAP 2020 Micromeritics)

6.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de energía (EDS).

Se emplea para investigar la microestructura de materiales metálicos y no metálicos. Comparado con la microscopia óptica, se expande en un rango de resolución por más de un orden de magnitud 10 nm (10⁹) en instrumentos de rutina. La amplificación usual se extiende entre los 10 000X hasta los 150 000X.

La microscopia electrónica de barrido ofrece posibilidades de formación de imágenes que son fáciles de interpretar y visualizar, con las cuales pueden identificarse formaciones cristalinas, agrupaciones de aglomerados o metales dispersos en una matriz. Los rayos X de energía dispersa que el equipo usa permiten realizar análisis cuantitativos y semi-

cuantitativos de la composición utilizando la misma muestra barrida para observaciones MEB (Exner H.E. *et al.*, 1985).

Equipo Usado: Microscopio electrónico de barrido de sobremesa de la marca Hitachi y modelo TM-1000, que incluye un sistema de microanálisis mediante un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS).

Características y prestaciones generales del equipo TM-1000:

- ✓ Mínimo-máximo número de aumentos: 25-10000.
- ✓ Amplia versatilidad en tamaño y naturaleza de las muestras: en polvo o voluminosas (insectos, plantas, membranas, monolitos catalíticos, etc.).
- ✓ Detector de electrones retrodispersados (backscattering) para generar imágenes.
- ✓ No requiere recubrimiento metálico de la superficie de la muestra para hacerla conductora.
- ✓ Detector de rayos X (EDS) para análisis químico, ya sea general o puntual.



Figura 6.13 Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido.

6.3.5 Termogravimetría (TGA).

El termograma proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras como: estabilidad térmica, estudios cinéticos, caracterización de materiales, estudios de corrosión, simulación de procesos industriales, análisis de composición, etc.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de purga para proporcionar una

atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos (Douglas A., 1994).

Equipo usado: Termobalanza TGA (Perkin Elmer (TGA 7)) con los equipos e instalaciones auxiliares (interfase TGA, sistema de manómetros, portamuestras (pocillo), soporte de platino).



Figura 6.14 Termobalanza TGA (Perkin Elmer (TGA 7)).

6.3.6 Desorción a temperatura programada (TPD-NH₃).

En la superficie de los sólidos, generalmente, los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interacciona con el adsorbato con diferente fuerza. Por lo tanto, la desorción desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura. La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sustrato. Las otras capas están fisorbidas y por tanto están débilmente enlazadas (Hernández M.L., 2014).

Primeramente se debe de eliminar todas las capas fisorbidas, por lo cual se requiere un pretratamiento, se pone en contacto con un flujo constante de una molécula sonda hasta que se sature la superficie y la composición del efluente sea invariable, posteriormente se inicia el programa de calentamiento con una rampa constante y a baja temperatura se presenta la desorción de la molécula sonda de los sitios débiles, y finalmente se presenta la desorción de la molécula sonda de los sitios fuertes.

El TPD permite determinar el tipo de centros activos que posee un determinado sólido, así como la cantidad relativa de ellos. Dependiendo de las características del sólido a analizar, se pueden caracterizar diferentes tipos de centros mediante la utilización de varias moléculas sonda (Nag N.K. et.al., 1980; Burch R. et al., 1985).

Equipo Usado: El equipo utilizado para la realización de los experimentos de TPD es un equipo de desorción modelo BELCAT-B (BEL Japan Inc.).



Figura 6.15 Equipo de TPD-NH₃.

Los experimentos de TPD de NH₃ se realizaron en tres pasos a continuación se muestran las condiciones del análisis.

El pretratamiento para el catalizador se observa en la siguiente figura:

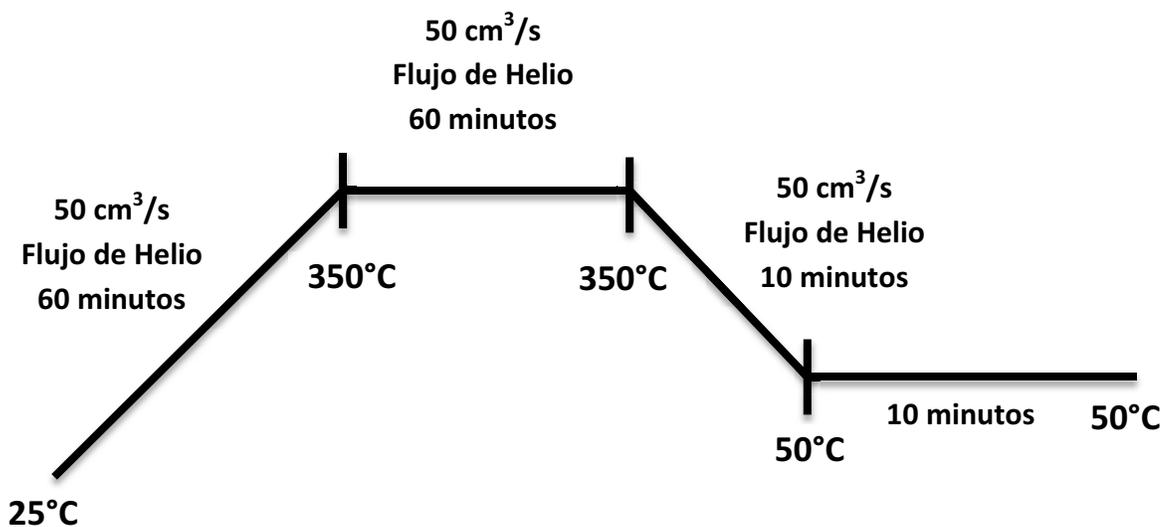


Figura 6.16 Condiciones del pretratamiento del soporte y del catalizador para el TPD.

La adsorción de NH_3 se muestra en la siguiente figura:



Figura 6.17 Condiciones de Adsorción de Amoniac.

La desorción de NH_3 a temperatura programada se muestra en la siguiente figura:

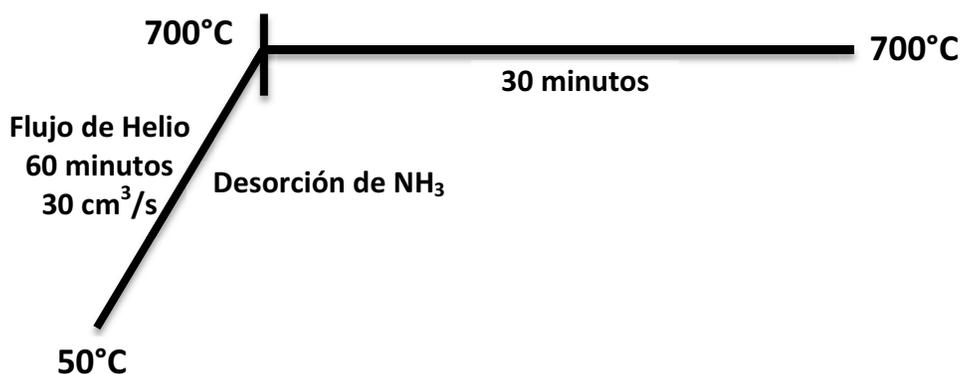


Figura 6.18 Condiciones de Desorción de Amoniac a Temperatura Programada.

6.4 Evaluación Catalítica.

Los catalizadores a diferentes relaciones moleculares de $Pt/Al_2O_3-CeO_2$ se evaluaron en la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas en un reactor de lecho fijo de flujo continuo, que operó a presión atmosférica. Dicho sistema de reacción se conformó de un evaporador, un reactor y un condensador, se usó N_2 como gas de arrastre. Se compararon tres valores de W/F ; 9,09, 13.63 y 18.18 $g_{cat} \cdot h/mol$. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

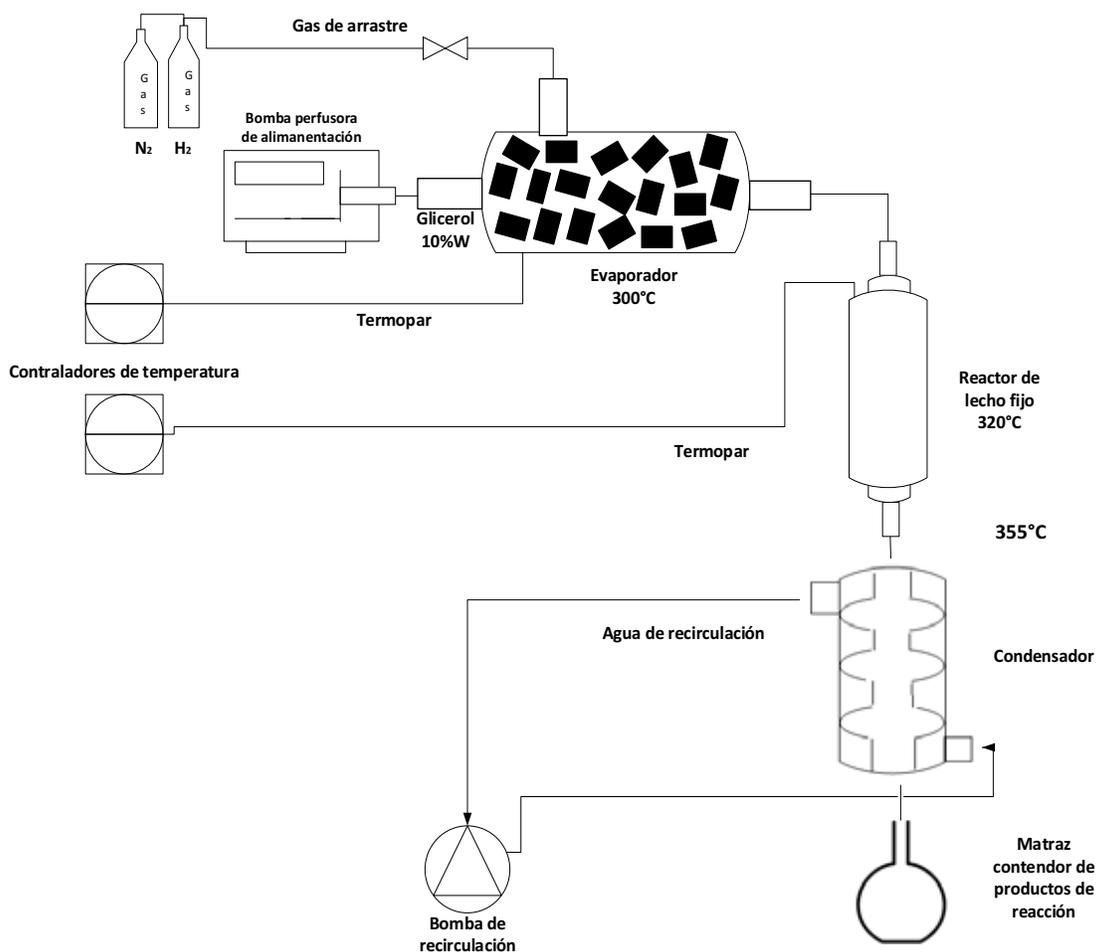


Figura 6.19 Sistema de reacción para la evaluación catalítica de la reacción de deshidratación de glicerol.

Temperatura del evaporador: $300^\circ C$

Temperatura del reactor: $355^\circ C$.

Flujo de N_2 : 30 ml/min.

Concentración de alimentación de glicerol: 10 %w.

Velocidad de alimentación: 10 ml/h.

Los productos obtenidos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer (figura 6.15), que posee un detector de ionización de flama empleando una columna cromatográfica de nombre "HP Innowax" (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m).



Figura 6.20 Cromatógrafo de gases y líquidos Perkin Elmer.

Temperatura del detector: 230 °C

Temperatura del inyector: 210 °C

Rampa de la corrida en el horno:

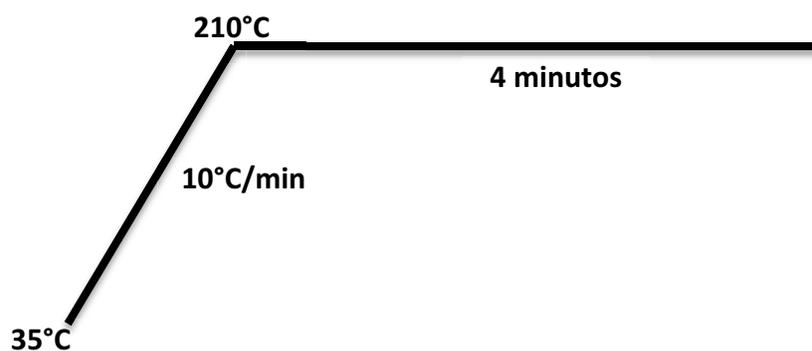


Figura 6.21 Rampa de corrida programada en el horno del cromatógrafo.

6.4.1 Cuantificación de los productos de reacción.

Se realizaron curvas de calibración, tanto de cada posible producto de la reacción, como del reactivo alimentado (glicerol) para determinar la conversión y selectividad. Los productos de reacción cuantificados y analizados fueron: acetol, acroleína, acetaldehído, propanal, alcohol alílico y 1-2 propanodiol. Se ocuparon estándares (Sigma Aldrich) de cada producto en varias concentraciones.

Se tomó muestra en el matraz recolector de condensado en los siguientes intervalos de tiempo: 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 22.5, 30, 60 y 90 minutos.

La muestra recolectada en cada tiempo se preparó con los siguientes volúmenes para después ser inyectado en el cromatógrafo:

6.4.1.1 Cálculo de la conversión de glicerol.

La conversión se define como la relación entre la cantidad de reactivo consumido y la cantidad de reactivo alimentado en moles. La conversión se calculó para determinar el consumo del reactivo (glicerol) que se alimenta en el sistema de reacción y se convierte en productos, expresado en % mol.

La conversión de glicerol a cada tiempo se calculó mediante la siguiente ecuación:

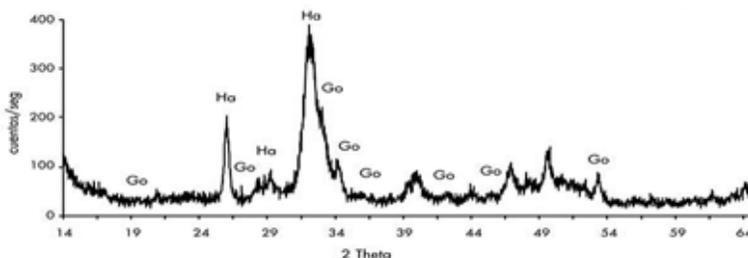
$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{moles de glicerol que reaccionaron}}{\text{moles de glicerol alimentados}} * 100 \text{ (ecuación 7.2)}$$

6.4.1.2 Cálculo de la selectividad de productos.

La selectividad se define como la relación entre la cantidad de producto *i* obtenido y la cantidad de reactivo consumido, que se expresa en % mol. La selectividad de cada producto *i* en la reacción en cada tiempo se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \% \text{ Selectividad de producto } i \\ = \frac{\text{moles de carbono en el producto } i}{\text{moles de carbono del glicerol que reaccionaron}} \\ * 100 \text{ (ecuación 7.3)} \end{aligned}$$

CAPÍTULO 7: RESULTADOS E INTERPRETACIÓN.



RESULTADOS E INTERPRETACIÓN.

7.1 Caracterización.

7.1.1 Resultados de difracción de rayos-X (DRX).

Comparando los difractogramas de cada óxido puro por separado (Figura 7.1), se puede apreciar que cada muestra presenta los picos característicos del DRX patrón de óxido de cerio en los planos: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) y (422); donde cada uno corresponde a los siguientes ángulos $[2\theta]$: 28.6, 33.2, 47.4, 56.4, 59.1, 69.4, 76.8, 79.1 y 89.9, mientras que para el caso de la alumina los picos característicos en rango de ángulos $[2\theta]$ de 30 a 50 se trasponen con los de la ceria, siendo el pico de 440 en el ángulo 67.1, el que logra ser visible en las muestras, sumado a la forma amorfa que presenta la alumina.

En los difractogramas que se muestran en la figura 7.2 podemos comprobar la presencia de óxido de cerio en todas las muestras, por lo que el dopaje se llevó a cabo satisfactoriamente. La ausencia de un pico de difracción de Pt se puede explicar, ya que el metal se encuentra muy disperso dentro del catalizador y al encontrarse en cantidades bajas se forman partículas de tamaño inferior al límite de detección de la técnica, indicando que el Pt no forma grandes agregados cristalinos.

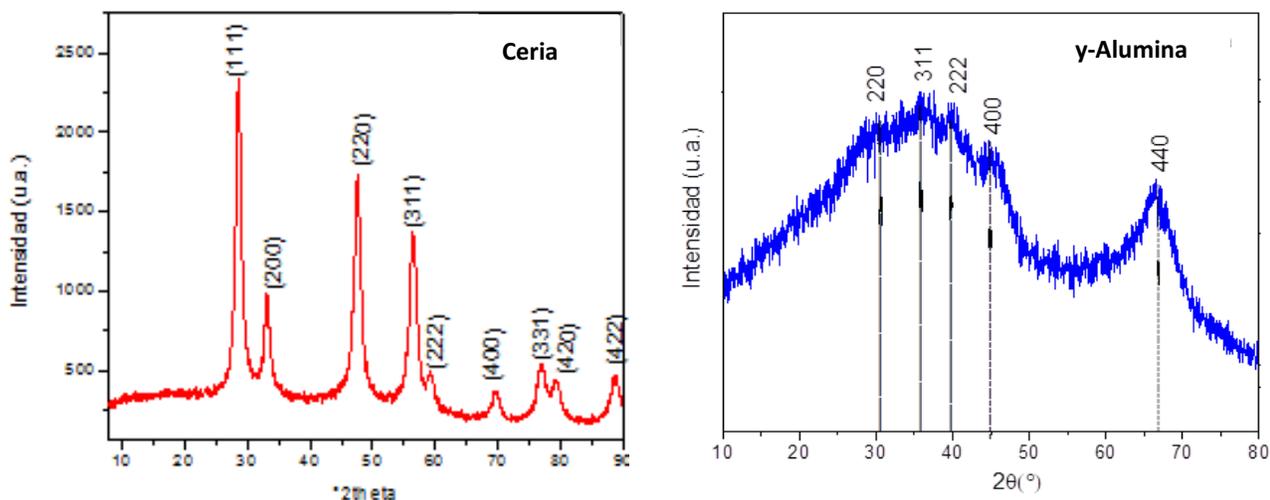


Figura 7.1 Difractogramas patrón de γ -Alumina y Ceria.

Los drx de los catalizadores AC-15, AC-30, AC-50, AC-70 y AC-85 se observan a continuación:

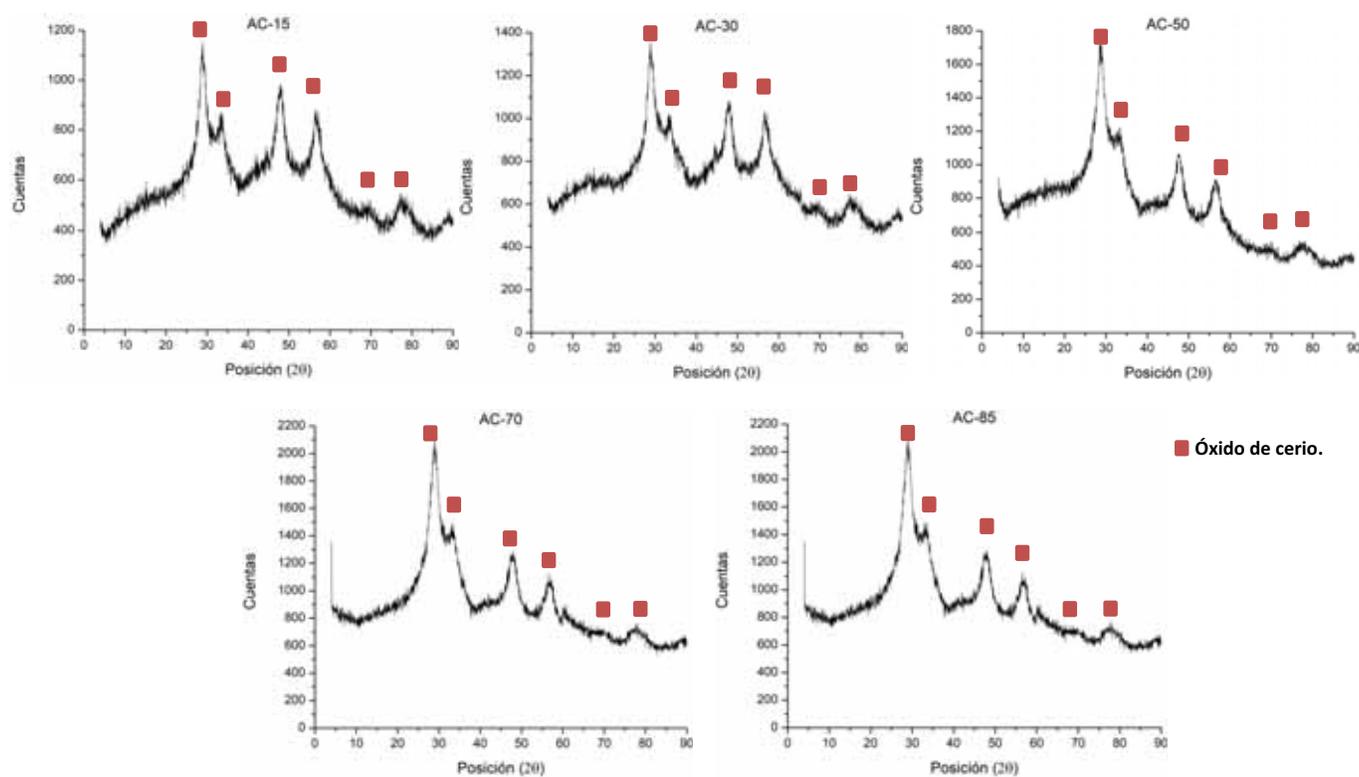


Figura 7.2 Difractogramas de los catalizadores de Ceria y Alumina.

Cálculo del tamaño de cristal con la ecuación de Scherrer.

Usando la ecuación de Scherrer (ecuación 8.1). El cálculo se realizó a partir de los difractogramas de cada muestra obtenida, tomando como referencia el pico más intenso perteneciente al plano (111), que se encuentra aproximadamente a $28^\circ 2\theta$. La ecuación de Scherrer se presenta a continuación:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 7.1}$$

Dónde:

D: es el tamaño de cristal (nm)

λ : es la fuente de radiación de rayos X ($\lambda_{Cu}=0.154$ nm)

k: es la constante de Scherrer que depende de la forma del cristal, donde generalmente presenta un valor igual 0.9 para el caso de esferas

θ : es el ángulo 2θ de máxima intensidad del pico considerado

β : es la anchura del pico seleccionado del perfil de difracción que se obtiene considerando el máximo de intensidad (I_{max}) tomando en cuenta el ángulo de difracción inicial y final ($2\theta' - \theta''$) del pico de difracción tomándolo a la mitad de dicha intensidad. Este valor se denota como FWHM.

En la siguiente tabla se presentan los valores de FWHM del difractograma de cada muestra así como el ángulo principal. El tamaño de cristal se expresa en nm. Los tamaños de cristales se muestran alrededor de 12 nm.

	Material	Ángulo	FWHM	Ángulo (rad)	FWHM (rad)	Tamaño de Cristal (nm)
A	AC-15	28.94	1.43	0.5051	0.0125	12.6914
B	AC-30	28.95	1.44	0.5053	0.0126	12.6045
C	AC-50	28.78	1.47	0.5023	0.0128	12.3270
D	AC-70	28.45	1.45	0.4965	0.0127	12.4579
E	AC-85	28.63	1.57	0.4997	0.0137	11.5254

Tabla 7.1 Tamaños de cristales de cada catalizador.

7.1.2 Resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

La microscopía electrónica es una técnica valiosa para el estudio de los sólidos catalíticos. Dependiendo de la energía de los electrones primarios que se hacen incidir sobre el sólido en estudio se puede obtener información sobre la topografía de la superficie o de la estructura interna del sólido. En el primer caso, la técnica que se aplica es SEM, en el cual se realiza un barrido de la superficie con electrones primarios de baja energía, los cuales no penetran profundamente al sólido en estudio. Como resultado de la interacción de los electrones primarios con la muestra se obtienen electrones secundarios, electrones primarios con la muestra se obtienen electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X. La cantidad de electrones se mide como función de la posición del haz de electrones primarios.

En las imágenes que se pueden apreciar de cada muestra, se puede determinar la presencia de cristales amorfos debido a la cristalinidad de los óxidos involucrados, ya que el óxido de aluminio genera capas que poseen una estructura laminar ortorrómbica donde los átomos de oxígeno tienen un empaquetamiento cúbico compacto; mientras que el óxido de cerio presenta una estructura cristalina tipo fluorita, donde los cationes de Ce están ubicados en una estructura cúbica centrada en las caras con los aniones o colocados dentro de la celda unidad en una sencilla disposición cúbica.

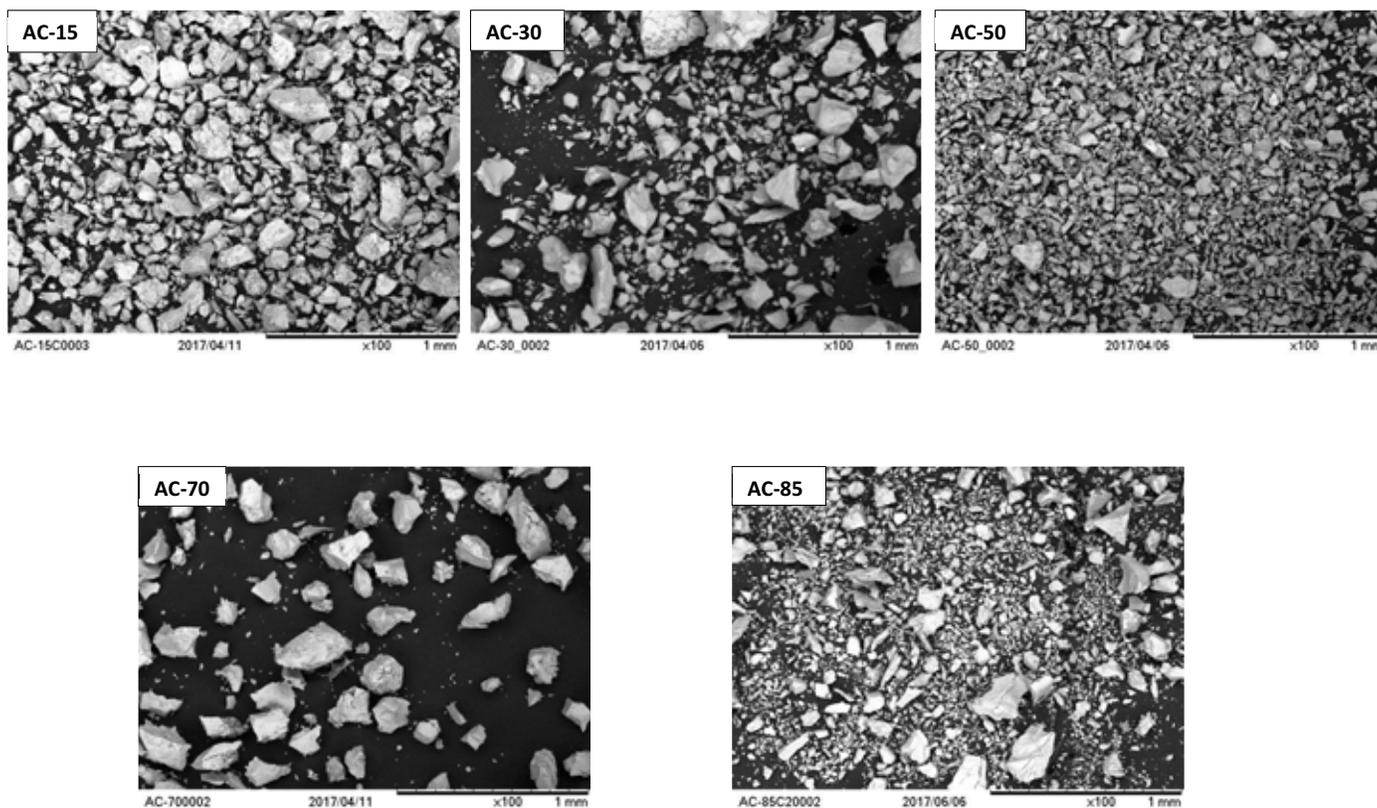


Figura 7.3 Microscopia electrónica de barrido de cada una de los catalizadores (x100).

EL equipo de microscopía electrónica de barrido tiene agregado un detector EDS (espectroscopia de dispersión de energía) para la determinación de la composición de metales en el catalizador, analizando cada uno y obteniendo los siguientes resultados:

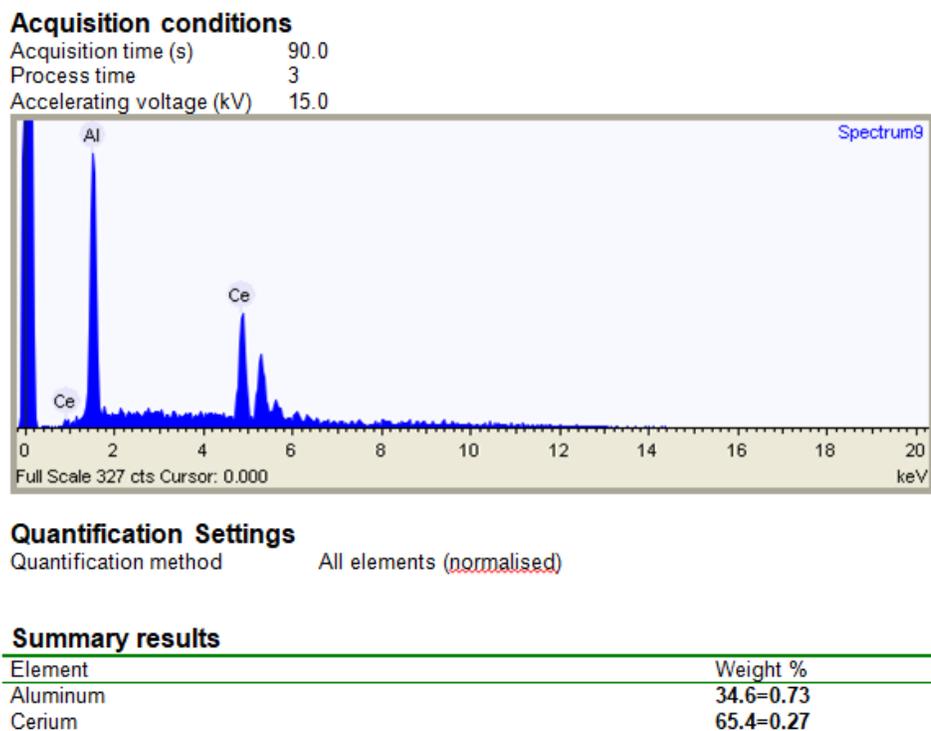


Figura 7.4 Resultado del detector EDS acoplado a SEM.

CATALIZADOR	Teórico [fracción mol]		EDS [fracción mol]	
	Ceria	Alumina	Ceria	Alumina
AC-15	0.15	0.85	0.17	0.82
AC-30	0.30	0.70	0.27	0.73
AC-50	0.50	0.50	0.49	0.51
AC-70	0.70	0.30	0.75	0.25
AC-85	0.85	0.15	0.88	0.12

Tabla 7.2 Composiciones molares de los catalizadores.

7.1.3 Resultados de análisis termogravimétricos (TGA).

Debido a que en los análisis termogravimétricos se produce un cambio de masa respecto a la temperatura, la aplicación de este método está limitada a reacciones de oxidación y descomposición, y a procesos tales como vaporización, sublimación y desorción. Mediante esta técnica es posible determinar la estabilidad térmica del material y dar información acerca de la estequiometría de la especie bajo una atmósfera controlada (aire o nitrógeno) y temperatura programada.

En un termograma pueden ocurrir los siguientes eventos:

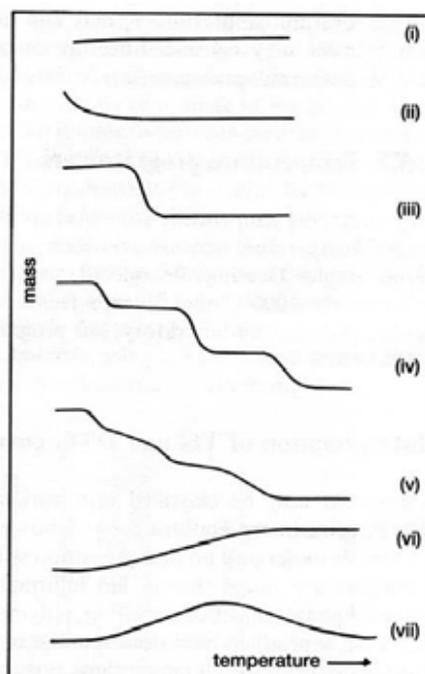


Figura 7.5 Tipos de gráficas en un análisis en un TGA.

Tipo (i). La muestra no sufre descomposición o pérdida de peso de productos volátiles.

Tipo (ii). Una rápida pérdida de masa inicial, el cual es característico de procesos de desorción o secado.

Tipo (iii). Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple.

Tipo (iv). Se indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables.

Tipo (v). También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y se obtiene poca información de la estequiometría del material.

Tipo (vi). Se observa una ganancia de masa como consecuencia de una reacción debido a la atmósfera que la rodea.

Tipo (vii). Esta curva se obtiene como producto de una reacción de oxidación, la cual ocurre por una descomposición a temperaturas más altas.

Se realizaron los análisis a cada muestra antes de calcinar.

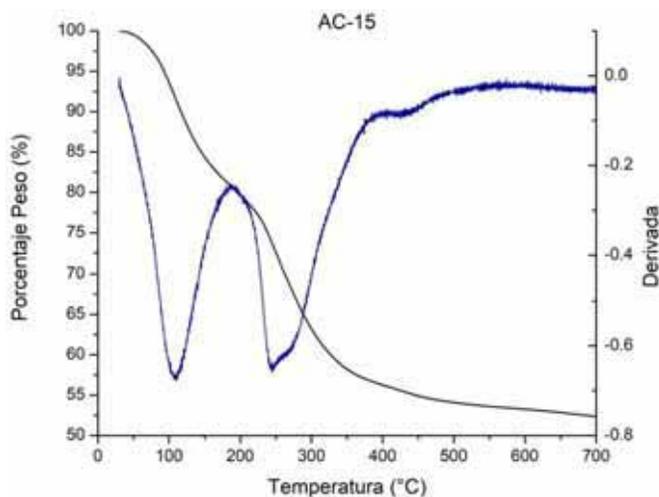


Figura 7.6 TGA y DTG del catalizador AC-15.

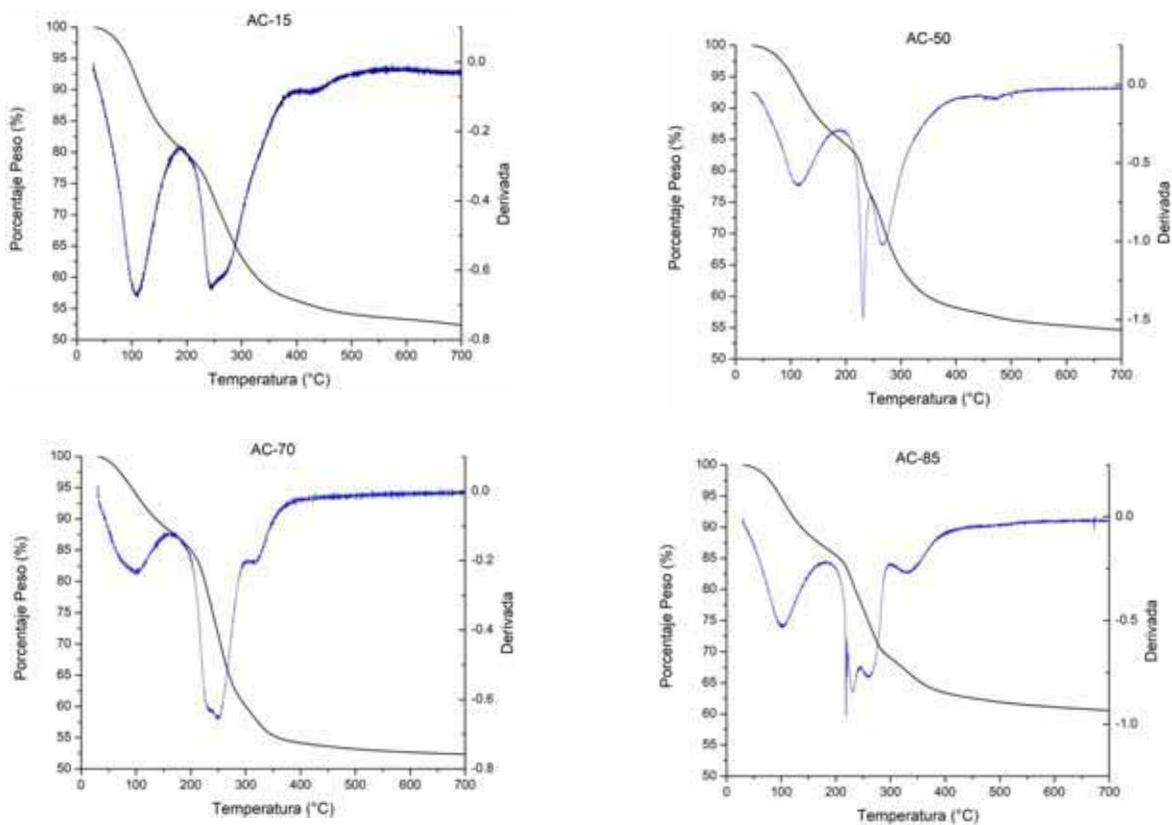


Figura 7.7 TGA y DTG de los catalizadores: AC-30, AC-50, AC-70 y AC-85.

Se puede observar que todas las muestras son estables alrededor de los 500°C, por lo que, la temperatura de calcinación fue de 550°C. La derivada de las muestras, de manera general, presentan 2 pérdidas importantes de peso alrededor de los 100°C y entre los 200 y 300°C; la primera pérdida corresponde a la humedad presente en los catalizadores y la segunda pérdida se relaciona con restos de surfactante o algún compuesto orgánico.

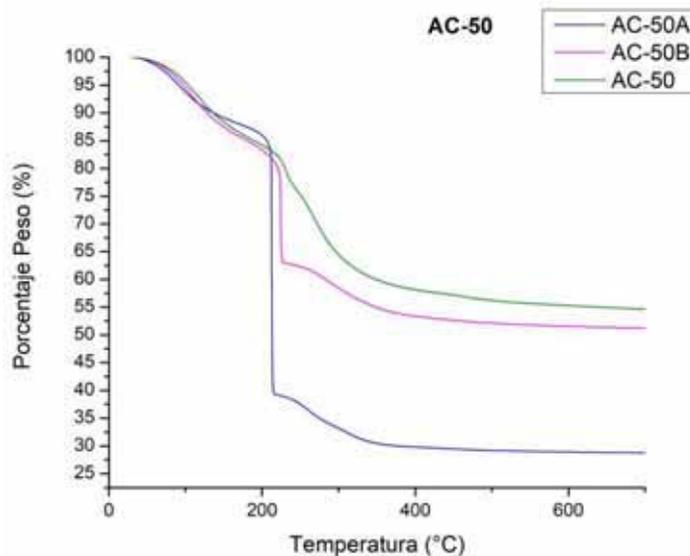


Figura 7.8 TGA antes de la extracción Soxhlet (AC-50A y AC-50B) y TGA antes del calcinado (AC-50).

Uno de los principales usos de la técnica de TGA, fue en la identificación de surfactante residual en la muestra. En la figura se muestra antes de la extracción Soxhlet y después de esta; observándose un rápido decremento de forma vertical como consecuencia una pérdida drástica de masa, esto se debe a que el surfactante presenta una descomposición en forma de explosión generando el rompimiento de la estructura.

7.1.4. Resultados de fisorción de N₂.

El tipo de estructura porosa y sus dimensiones juegan un papel muy importante en los procesos catalíticos ya que los reactivos tiene que difundirse sin dificultades para acceder a los sitios activos del catalizador, localizados en la fase activa depositada en las paredes de los poros. La ingeniería del catalizador pone gran atención por un lado a la forma y tamaño y por el otro a las propiedades textuales del solido catalítico (área específica, volumen de poro y distribución de diámetros de poro). Los parámetros estructurales del arreglo poroso y en particular la distribución de poro, es de suma importancia para el comportamiento de los catalizadores, pueden calcularse a partir de las isothermas de adsorción-desorción.

En la siguiente figura se presenta la isoterma de adsorción-desorción de las muestras, resultando tener la forma de una isoterma tipo IV, característica de solidos mesoporosos y un ciclo de histéresis tipo H2, el cual es asociado a materiales porosos de forma bastante regular con una distribución bastante estrecha de tamaño de poro.

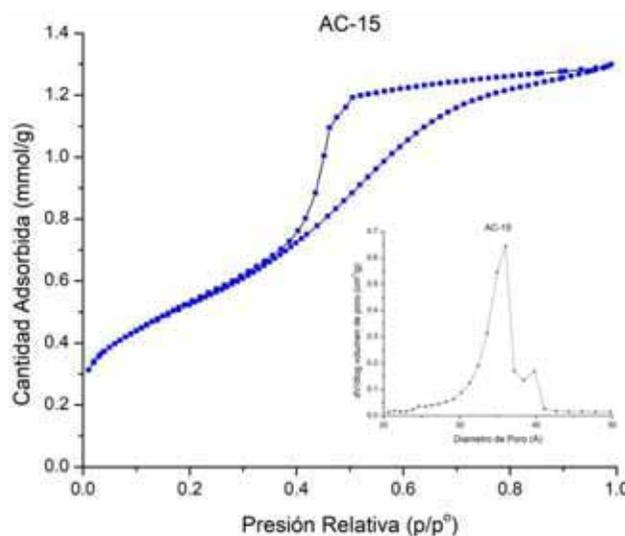


Figura 7.9 Isotherma de la muestra AC-15.

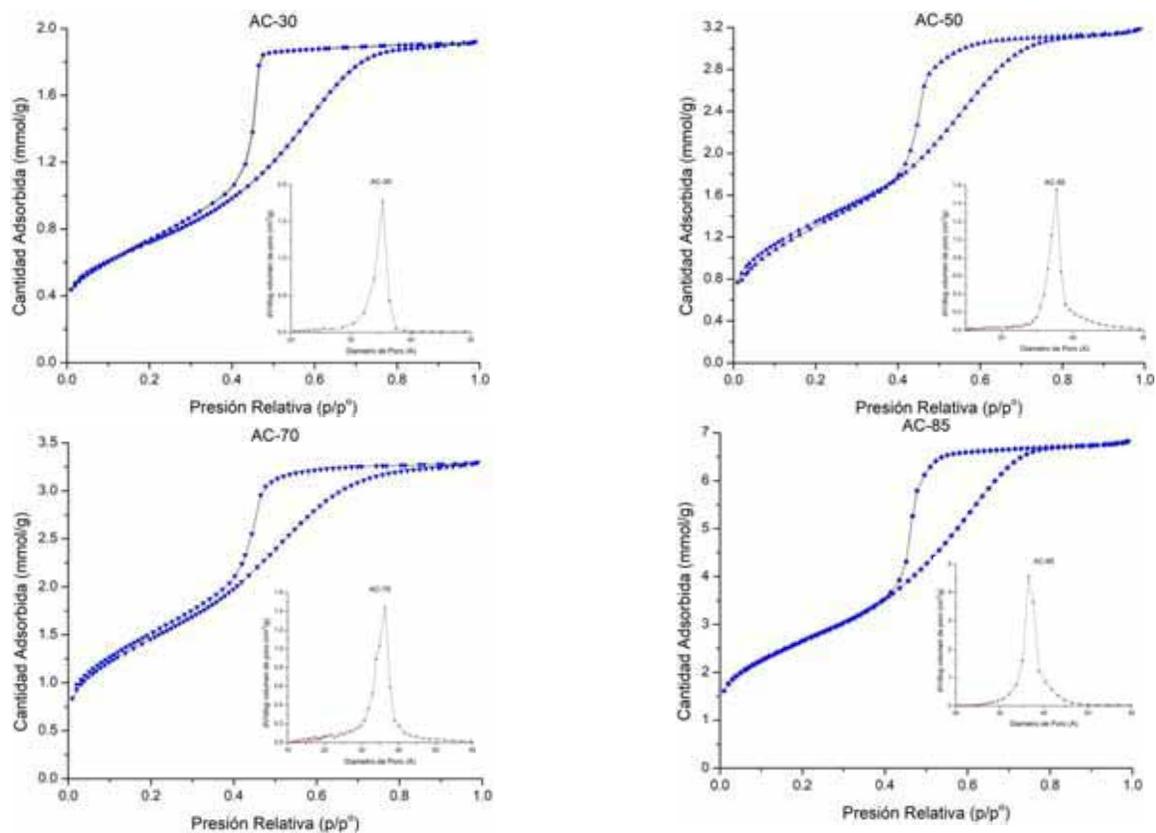


Figura 7.10 Isothermas de los catalizadores AC-30, AC-50, AC-70 y AC-85.

Este método proporciona algunos datos adicionales sobre la estructura del catalizador, como los mostrados en la siguiente tabla:

Material	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de Poro	Tamaño de Poro (Å)	Clasificación
AC-15	42.5	0.0458	4.37	Mesoporoso
AC-30	58.2	0.0677	4.56	Mesoporoso
AC-50	108.2	0.1124	4.07	Mesoporoso
AC-70	118.9	0.1181	3.83	Mesoporoso
AC-85	212.8	0.2407	4.43	Mesoporoso

Tabla 7.3 Resultados arrojados por el método BET.

Con respecto al área superficial, estas fueron incrementado con forme a la cantidad de Cerio fue aumentado, esto se puede explicar debido a que el cerio genera rugosidades sobre la superficie del catalizador incrementando el área. De manera general, el tamaño de poro se mantuvo constante alrededor de los 4 nm, siendo el surfactante el que actuó para tener la uniformidad de los poros. En la parte inferior de las isothermas se puede observar la distribución de poro para cada uno, él fue uniforme.

7.1.5 Resultados de espectroscopia infrarrojo (IR).

Se analizaron los catalizadores por la técnica de espectroscopia infrarroja.

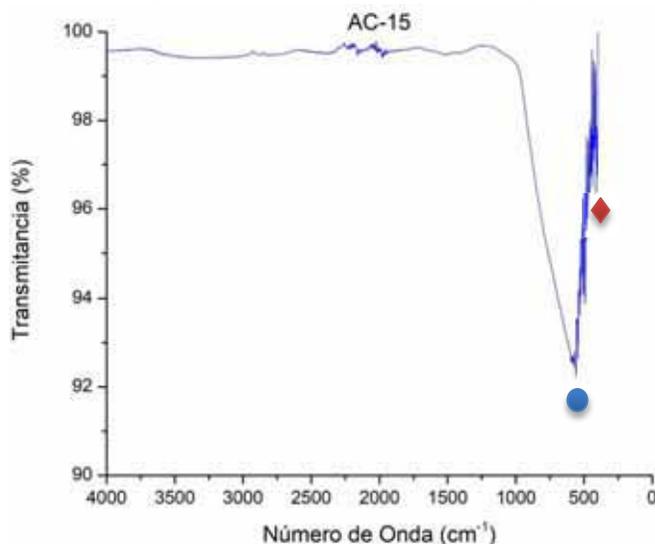


Figura 7.11 Espectro de IR de catalizador AC-15.

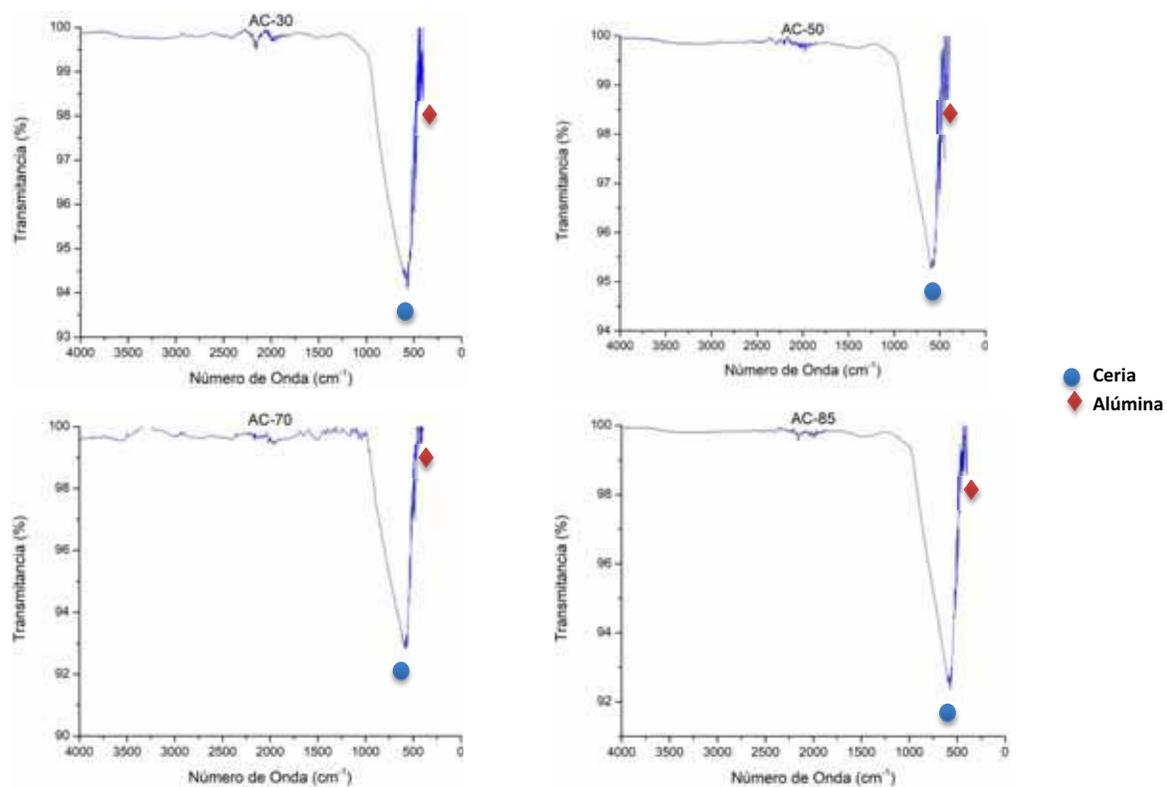


Figura 7.12 Espectro de IR de los catalizadores (AC-30, AC-50, AC-70 y AC-85).

Uno de los aspectos más importantes de esta espectroscopia es que puede aportar información sobre la naturaleza de los enlaces existentes en las moléculas adsorbidas en la superficie, ya que precisamente esta técnica detecta la adsorción de energía por la vibración de los enlaces presentes en la molécula. En particular, la espectroscopia de infrarrojo puede detectar los modos de vibración de enlaces que produzcan un desbalance en el momento dipolo de la molécula.

Se analizaron los catalizadores por IR observándose de manera general, el pico más intenso está en la banda alrededor de los 650 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del enlace de Ce-O (M. Brigante y P.C. Schulz, 2012), así como también, se muestra un pequeño pico más pequeño en 400 cm^{-1} que puede corresponder a la presencia de gamma-alumina (Baneshia J., 2014); al comparar los 5 catalizadores no se muestra ninguna diferencia significativa, por lo que la estructura de estos se mantiene constante. La ausencia de picos en el rango de $4000\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$ se debe a la eliminación adecuada de contaminantes como: surfactante, resto de etanol de lavado, butanol (disolvente).

7.1.6 Resultados de desorción a temperatura programada (TPD).

Para conocer los sitios ácidos de los catalizadores se realizan perfiles de TPD con NH_3 :

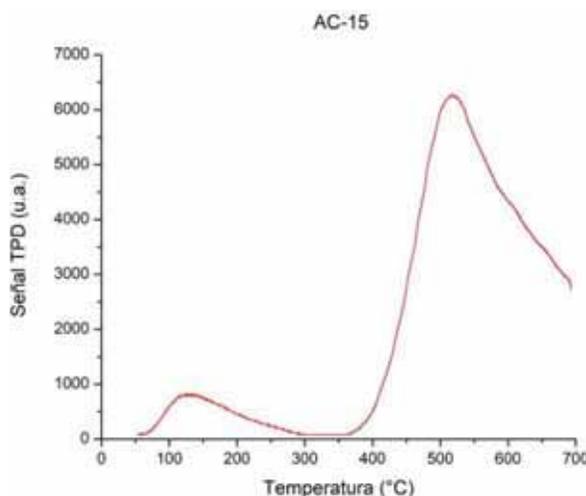


Figura 7.13 Perfil de TPD con NH_3 del catalizador AC-15.

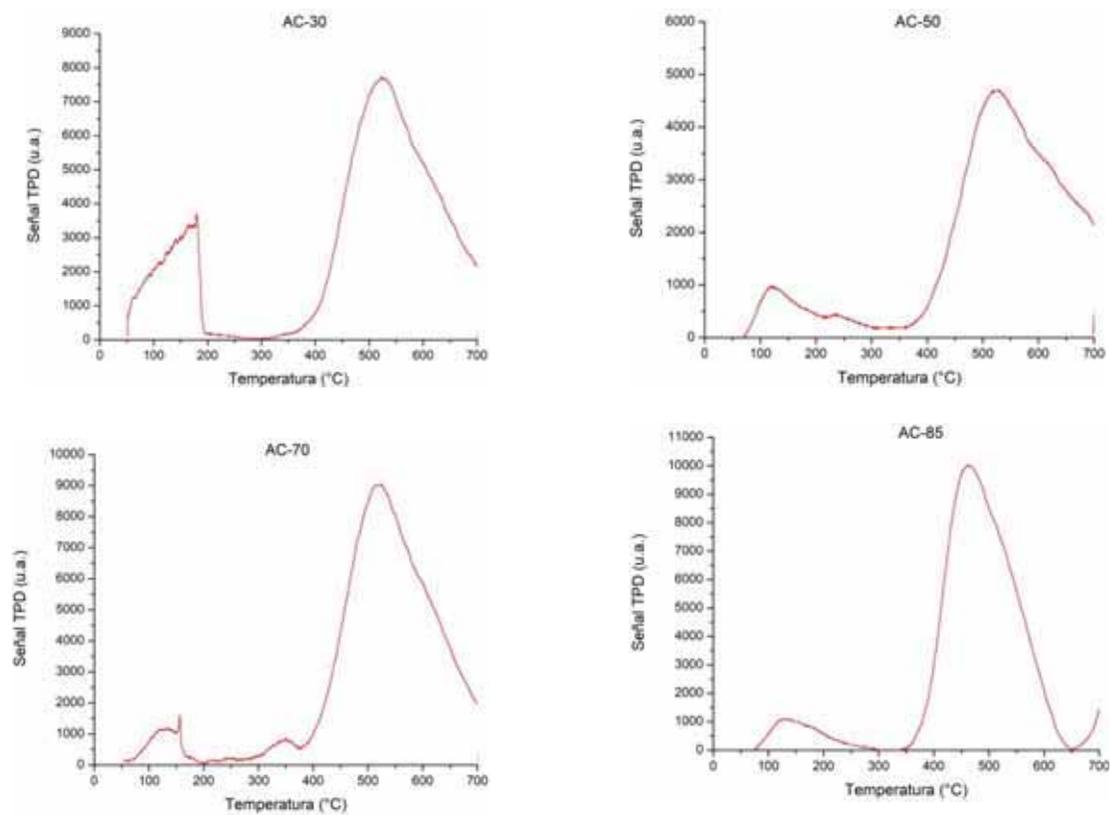


Figura 7.14 Perfiles de TPD con NH_3 de los catalizadores AC-30, AC-50, AC-70 y AC-85.

Material	mmol NH ₃ /g		
	Acidez débil (100-300 °C)	Acidez fuerte (500-700 °C)	Total
AC-15	0.0672 (7.47%)	0.8324 (92.53 %)	0.8995
AC-30	0.0236 (1.93 %)	1.1952 (98.06 %)	1.2188
AC-50	0.3731 (30.56 %)	0.8479 (69.44 %)	1.2210
AC-70	0.3073 (22.83 %)	1.0386 (77.17%)	1.3460
AC-85	0.3190 (23.58%)	1.0341 (76.42%)	1.3532

Tabla 7.4 Resultados de sitios ácidos de cada catalizador.

Los perfiles de TPD de NH₃ de los catalizadores muestran la presencia primordialmente de sitios ácidos débiles y fuertes, por otro lado existe un incremento de la acidez del catalizador conforme la cantidad de ceria aumenta, esto se puede deber a que la ceria realiza un mayor aporte de sitios ácidos de tipo Lewis que la gamma alumina que contiene acidez de tipo Brönsted-Lowry, por lo que, el catalizador AC-85 contiene la mayor acidez y esperando que tenga la mayor conversión de glicerol.

7.1.7 Comparación de resultados de cada técnica de caracterización.

Con base en las técnicas de caracterización realizadas, el catalizador AC-85 presentó las mejores características para el aprovechamiento del glicerol, en la tabla 7.5 se muestra una comparación de los catalizadores analizados.

Muestra	Rayos X ¹	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño de Poro (Å)	Porosidad	IR ²	EDS ³	TPD mmol NH ₃ /g
AC-15	Ceria	42.5	4.37	Mesoporoso	Estructura Constante	0.17/0.82	0.8995
AC-30	Ceria	58.2	4.56	Mesoporoso	Estructura Constante	0.27/0.73	1.2188
AC-50	Ceria	108.2	4.07	Mesoporoso	Estructura Constante	0.49/0.51	1.2210
AC-70	Ceria	118.9	3.83	Mesoporoso	Estructura Constante	0.75/0.25	1.3460
AC-85	Ceria	212.8	4.43	Mesoporoso	Estructura Constante	0.88/0.12	1.3532

Tabla 7.5 Comparación de los catalizadores sintetizados.

- 1- En todas las muestras se puede observar la presencia de óxido de cerio.
- 2- La estructura del catalizador se mantuvo constante y libre de cualquier contaminante orgánico.
- 3- Relaciones molares de cada catalizador: Cerio/Aluminio.

7.2 Resultados de evaluación catalítica.

Se evaluaron los catalizadores con la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas a 355°C. Se alimentó al sistema de reacción una solución de glicerol-agua al 10%w con un flujo de alimentación de 10ml/h empleando N₂ como gas acarreador a un flujo de 30 ml/min. Los valores de alimentación, la masa del catalizador se especifican en la siguiente tabla, dichos valores son promedio, ya que las reacciones se realizaron por triplicado.

Reacción	Catalizador	Masa del Catalizador (g)	W/F (g _{cat} *h/mol)
R1	AC-15	0.1	9.09
R2	AC-15	0.15	13.63
R3	AC-15	0.2	18.18
R4	AC-30	0.1	9.09
R5	AC-30	0.15	13.63
R6	AC-30	0.2	18.18
R7	AC-50	0.1	9.09
R8	AC-50	0.15	13.63
R9	AC-50	0.2	18.18
R10	AC-70	0.1	9.09
R11	AC-70	0.15	13.63
R12	AC-70	0.2	18.18
R13	AC-85	0.1	9.09
R14	AC-85	0.15	13.63
R15	AC-85	0.2	18.18

Tabla 7.5 Valores de W/F de las reacciones realizadas.

7.2.1 Conversión de glicerol de los catalizadores.

Los 5 catalizadores sintetizados presentaron comportamientos similares, mostraron una alta actividad catalítica a tiempos cortos de reacción. En las gráficas de la figura 8.15 y 8.16 se muestran los porcentajes de conversión en función del tiempo variando los valores de W/F, en las cuales se puede observar que el porcentaje de conversión aumenta en función de los valores de W/F.

De manera general, el catalizador AC-85 presenta los porcentajes de conversión más elevados, observándose el valor más grande en la relación W/F (18.18 g*h/mol) alrededor de 98.69 % de conversión de glicerol a un tiempo de 10 minutos.

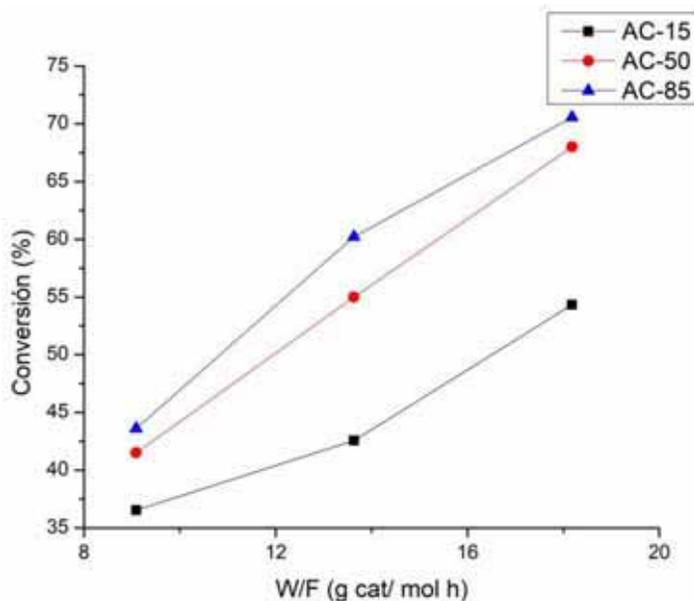


Figura 7.15 Porcentaje de Conversión contra W/F de los catalizadores.

Comparando los 5 catalizadores presentados se puede visualizar que el tiempo en el que se presenta la mayor conversión (alta actividad catalítica) disminuye conforme aumenta la cantidad de ceria en el catalizador; esto se debe a que el catalizador con mayor cantidad de ceria contiene el mayor grado de acidez y mayor área superficial. En los siguientes gráficos se muestran cada uno de los catalizadores sintetizados; sus conversiones y sus selectividades hacia todos los productos de la reacción.

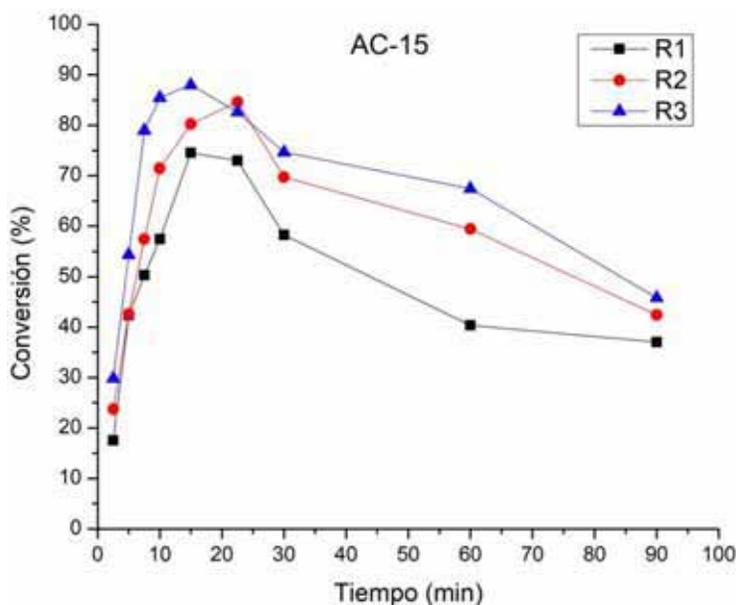


Figura 7.15 Porcentaje de Conversión de los catalizadores AC-15 en la reacción.

Aprovechamiento de los desechos de la producción de biodiesel (glicerol) a través de su uso para la síntesis de acroleína mediante una catálisis por deshidratación.

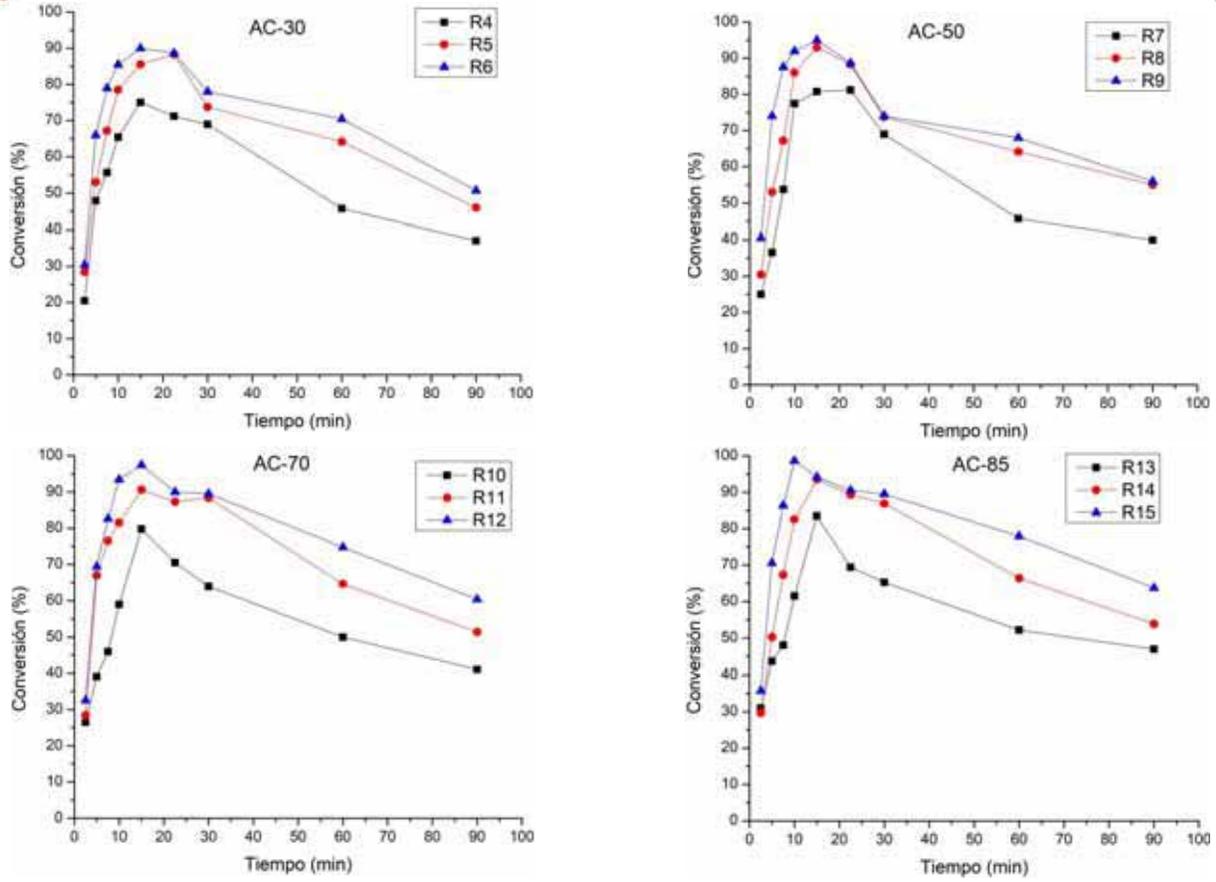


Figura 7.16 Porcentaje de Conversión de los catalizadores AC-30, AC-50, AC-70 y AC-85 en la reacción.

De manera general, los 5 catalizadores presentan su punto de conversión más alto en los primeros minutos de la reacción entre los 10 y 30 minutos, dicho tiempo disminuye conforme aumenta la cantidad de cerio presente en la estructura; posteriormente a este lapso de tiempo, se observa una baja en la conversión (figura 7.15 y figura 7.16) hasta valores alrededor de un 70 a 50% en un tiempo de 1 hora, siendo esto un indicativo de que los soportes de los catalizadores siguen activos.

7.2.2 Selectividad de los catalizadores.

Los valores más altos de selectividades se presentaron hacia la acroleína y el acetol; el catalizador AC-15 presenta mayor selectividad a la acroleína y el AC-85 hacia el acetol. La muestra AC-15 presenta mayor cantidad de sitios ácidos de tipo Brønsted-Lowry, los cuales propician la formación de acroleína, a su vez, la muestra AC-85 propició la formación de acetol, asumiendo la presencia de sitios ácidos de Lewis mayormente.

Las selectividades de los demás subproductos de la reacción de deshidratación del glicerol presentan valores muy bajos, por debajo del 15% mol; esto se puede explicar a la presencia del Pt en la estructura del catalizador que impide la formación de una cantidad significativa de los mismos.

Siendo el catalizador AC-15 el que presenta la mayor selectividad hacia acroleína y el AC-85 a mayor selectividad hacia acetol.

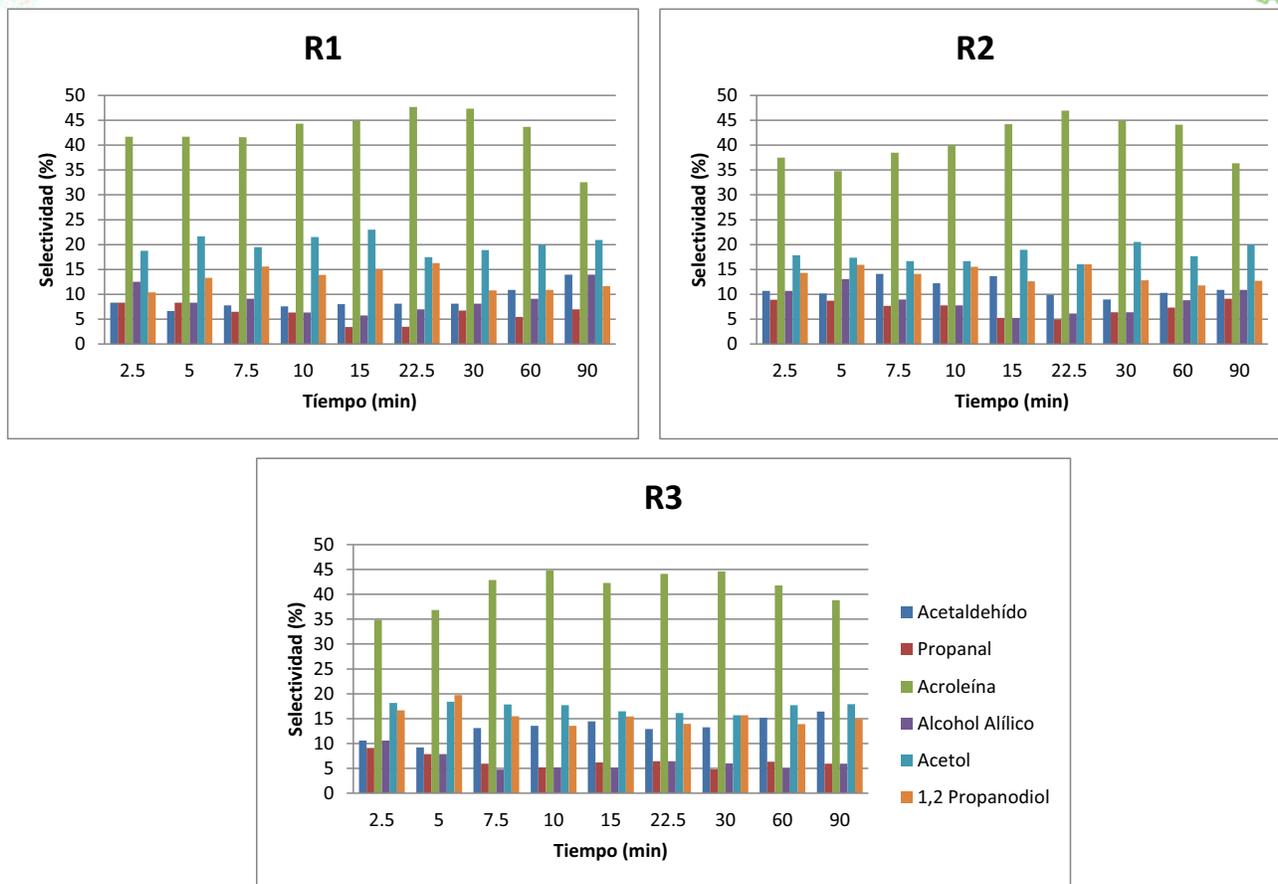


Figura 7.17 Selectividades de las reacciones del catalizador AC-15.

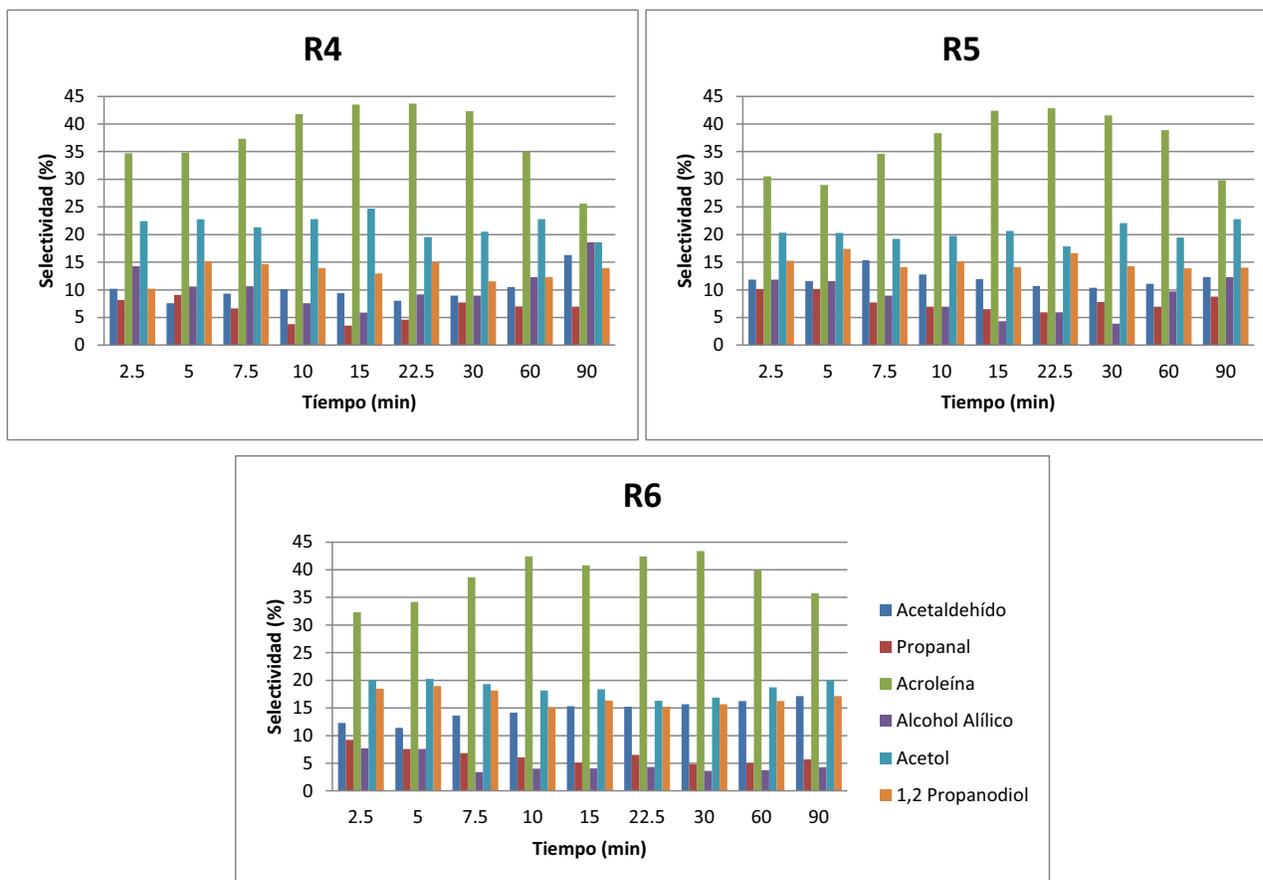


Figura 7.18 Selectividades de las reacciones del catalizador AC-30.

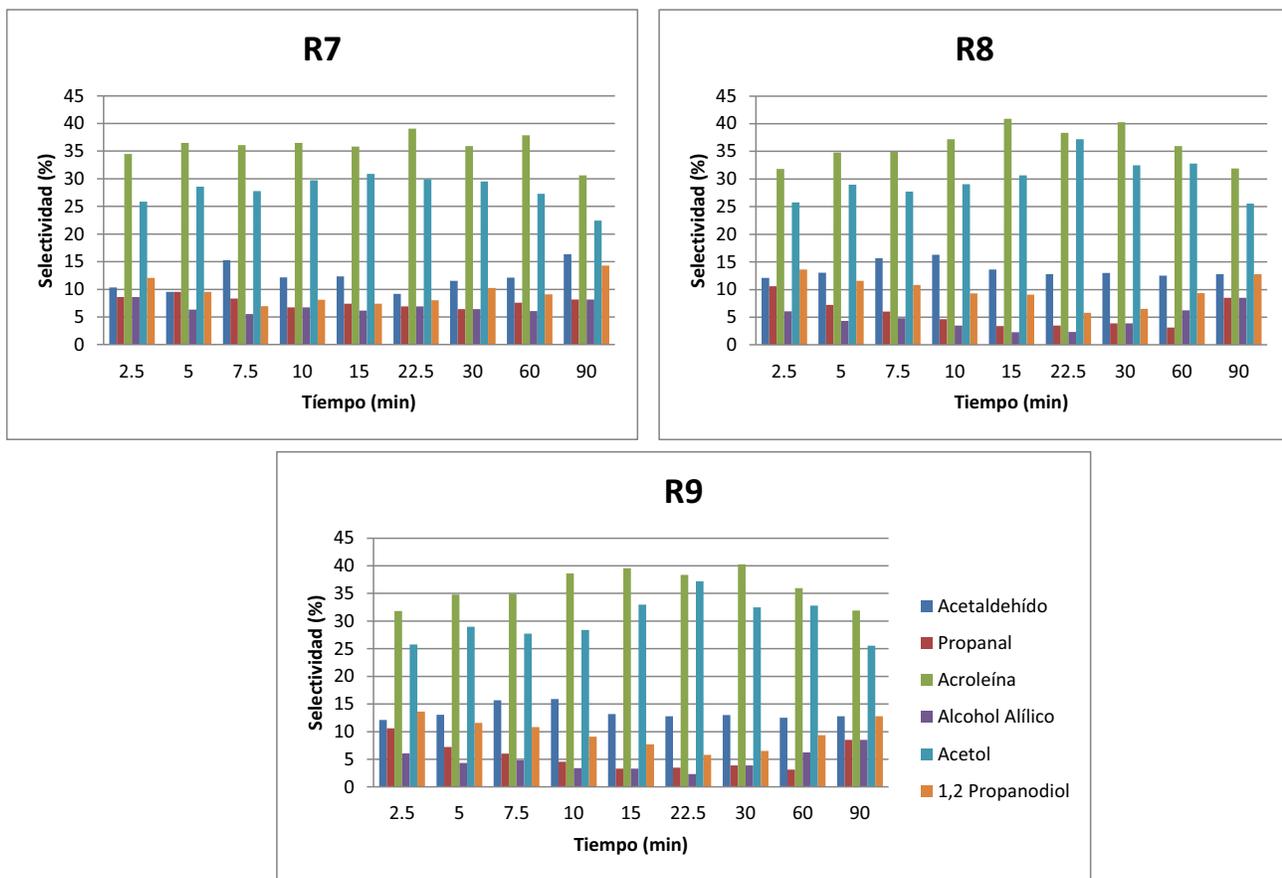


Figura 7.19 Selectividades de las reacciones del catalizador AC-50.

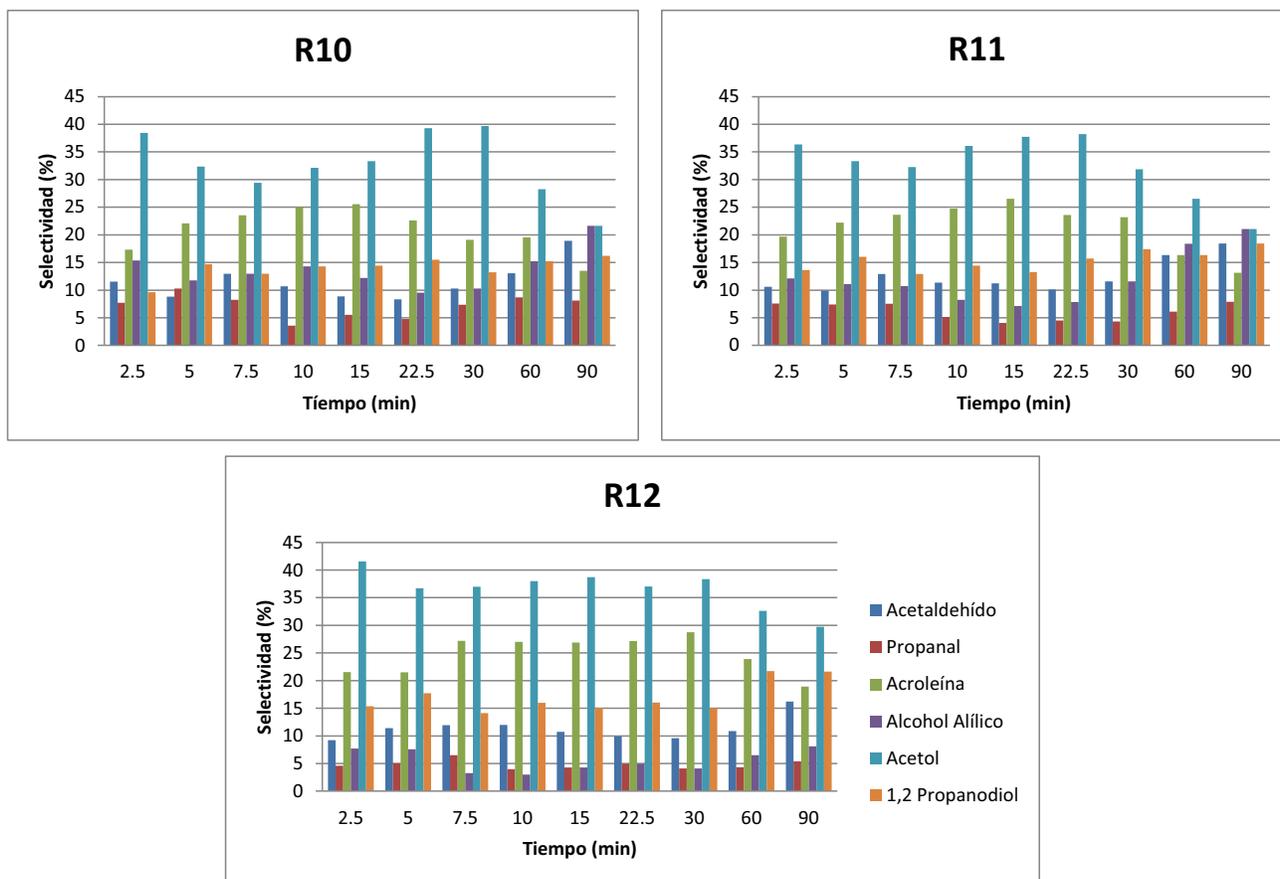


Figura 7.20 Selectividades de las reacciones del catalizador AC-70.

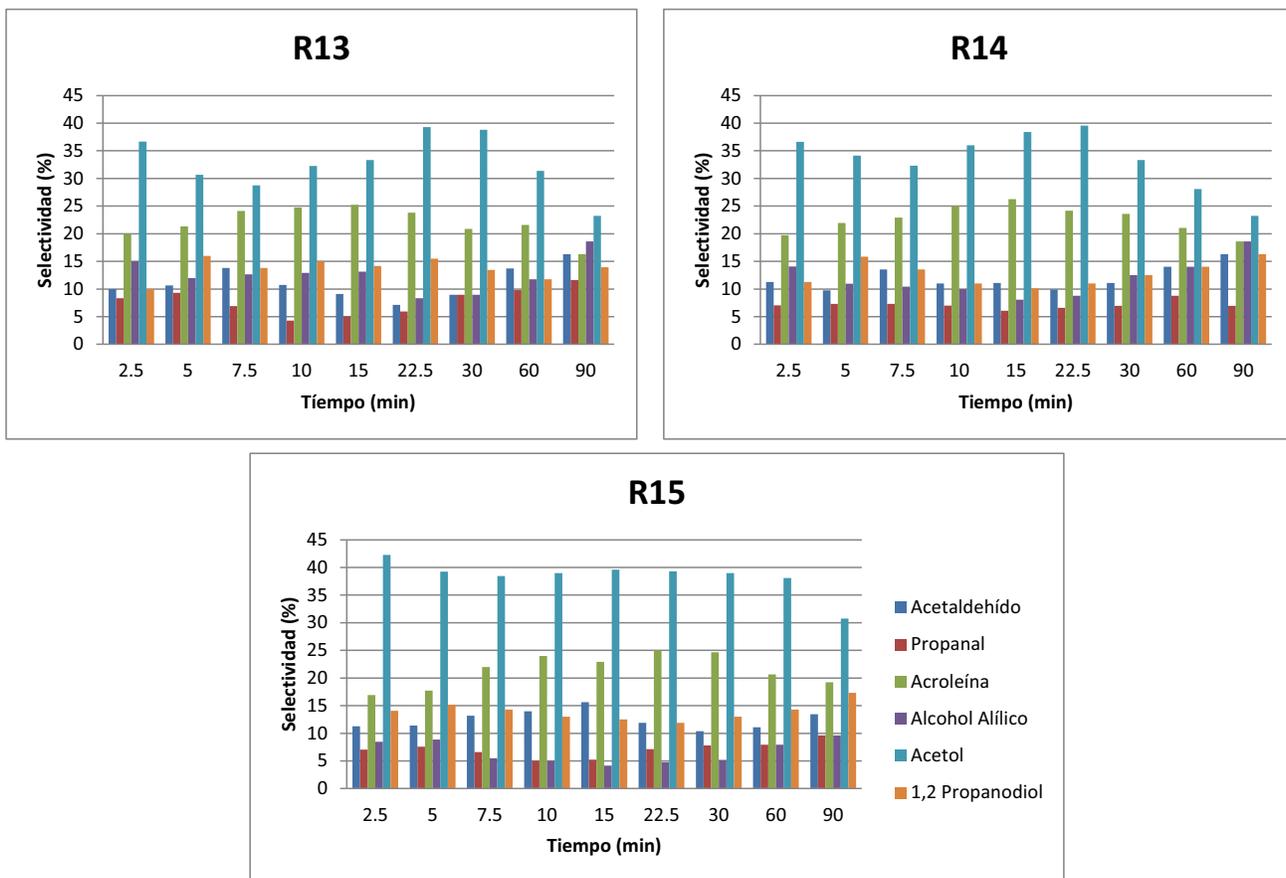


Figura 7.21 Selectividades de las reacciones del catalizador AC-85.

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES.



CONCLUSIONES.

- Dada la problemática ambiental que implica la gran producción de glicerol y la poca demanda, éste es considerado como un residuo que puede provocar algunos daños al medio ambiente como se describió en este trabajo, por lo que, la conversión de éste a productos de valor agregado es una manera de remediarlo. El empleo de un catalizador para poder obtener una mayor conversión y una mayor selectividad hacia la acroleína es punto primordial para obtener mejores resultados y con esto una mayor productividad.
- Con lo que respecta a la técnica de DRX, en los 5 catalizadores se observó la presencia de los picos característicos del óxido de cerio con lo que se puede comprobar el dopaje del cerio dentro de la estructura del catalizador.
- Los materiales sintetizados resultaron tener un diámetro de poro dentro del rango mesoporoso y un incremento del área superficial conforme se incrementaba la cantidad de ceria, esto se puede deber a la formación de pliegues o relieves (rugosidades) en la superficie del catalizador originado por el dopaje del cerio.
- El catalizador AC-85 presenta una conversión del 98%, siendo el mejor catalizador hasta el momento, debido a que presenta el mayor grado de acidez y área superficial.
- El grado de acidez incremento conforme la cantidad de ceria; esto se debió al aporte de sitios de Lewis que realizó, por otro lado, la alumina realizó un aporte de sitios ácidos de Brönsted-Lowry.
- La mejor selectividad hacia la acroleína la presenta el catalizador AC-15, con mayor cantidad de Alumina, lo cual proporciona sitios ácidos de Brönsted-Lowry favoreciendo la reacción.
- El catalizador AC-85 mostró el valor más elevado de selectividad hacia acetol, al ser más básico y tener mayor cantidad de Ceria.
- De los catalizadores químicos consultados en bibliografía, el catalizador AC-85 presentó una mayor conversión a partir del glicerol.

CAPÍTULO 9: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ✓ Acroleína, ICSC: 0090, International Programme on Chemical Safety, Suiza, 2001.
- ✓ Akitt, J.W., y Elders, J.M. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions (1988), 1347.
- ✓ Alcohol Alílico; ICSC: 0095, International Programme on Chemical Safety, Suiza, 2000.
- ✓ Anitha, M., Kamarudin, S.K. y Kofli, N.T. (2016). The potential of glycerol as a value-added commodity. Chemical Engineering Journal 295.119–130.
- ✓ Ayoub, M. y Zuhairi, M.A. (2012). Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16. 2671– 2686.
- ✓ Bagheri, S., Julkapli, N. M. y Yehye, W. A. (2015). Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. Renew Sustain Energy Rev. 41:113–27.
- ✓ Baneshia, J., Haghghia, M., Jodeiria, N., Abdollahifara, M. y Ajamein H. (2014). Urea–nitrate combustion synthesis of ZrO_2 and CeO_2 doped CuO/Al_2O_3 nanocatalyst used in steam reforming of biomethanol for hydrogen production. Ceramics International 40. 14177–14184.
- ✓ Baldwin, D. (2014). Glicerina en anticongelante. Obtenido el día 05 de febrero del 2015 de la página: www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPMJ10/d1593_spmj10.html.
- ✓ Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G. y Chodorge, J. A. (2005). New heterogeneous process for biodiesel production: away to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. Catalysis Today; 106:190–2.
- ✓ Burch, R. y Collins, A. (1985). Characterization of sulphided Ni/Mo/alumina hydrotreating catalysts by temperature programmed desorption and reduction. Applied Catalysis. 18, 373-387.

- ✓ Centi, G., Ciambelli, P., Perathoner, S. y Russo P. (2002). Environmental catalysis: trends and outlook. *Catalysis Today*. 75. 3-15.
- ✓ Cheng, L., Liu, L. y Ye, X.P. (2013). Acrolein production from crude glycerol in sub- and super-critical water. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 90, 601–610.
- ✓ Coronado, C.R., Carvalho, J.A., Quispe, C.A. y Sotomonte, C.R. (2014). Ecological efficiency in glycerol combustion. *Appl Therm Eng.* 63:97–104.
- ✓ Delgado, R., Rosas, J.G., Gómez, N., Martínez, O., Sanchez, M.E. y Cara, J. (2013) Energy valorisation of crude glycerol and corn straw by means of slow co-pyrolysis: production and characterisation of gas, char and bio-oil. *Fuel* 112, 31–37.
- ✓ Dima, A.; Boura, K.; Foukis, A.; Gkini, O. A. y Papamichael, E. M. (2015). Economic evaluation of technology for a new generation biofuel production using wastes. *Bioresource Technology*. 200. 178-185.
- ✓ Din, N.S., Idris, Z., Kian, Y.S. y Hassan, H.A. (2013). Preparation of polyglycerol from palm-biodiesel crude glycerin. *J. Oil Palm Res.* 25, 289–297.
- ✓ Douglas, A., Skoog, J., y Leary A. (1994) *Análisis instrumental*. McGraw-Hill/interamericana, Madrid, 296-662.
- ✓ Fonseca, G., Fall, C., Vega, A. y Vázquez G. (2009). Recuperación de etilenglicol y dietilenglicol en anticongelantes usados por medio de un sistema de destilación. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 5, 130-137.
- ✓ Gholami, Z., Abdullah, A.Z. y Lee K.T. (2014). Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renew Sustain Energy Rev.* 39:327–41.
- ✓ González, V.; Díaz, I.; Márquez, C.; Sastre, E. y Pérez J. (2002). Synthesis of ordered mesoporous and microporous aluminas: strategies for tailoring texture and aluminum coordination. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 142. 1283-1290.
- ✓ Gu, Y., Liu, S., Li, C. y Cui Q. (2012). Selective conversion of glycerol to acrolein over supported nickel sulfate catalysts. *Journal of Catalysis*. 301. 93–102.
- ✓ Hart, L.D. (1990). *Alumina Chemical: Science and Technology Handbook*. The American Ceramic Society Inc., Ohio.

- ✓ He, Q., McNutt, J. y Yang J. (2017) Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 71, 63–76.
- ✓ Hernández, M. L. y Caero L. C. (2014). *Introducción. Caracterización de Catalizadores*. México.
- ✓ Hernández, M. L. y Caero L. C. (2014). *Caracterización de Catalizadores*, México.
- ✓ Hu, S. y Li, Y. (2014). Two-step sequential liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol for the production of polyols and polyurethane foams. *Bioresour. Technol.* 161, 410–415.
- ✓ Huo, Q. S., Margolese, D. I., Ciesla, U., Demuth, D. G., Feng, P. Y., Gier, T. E., Sieger, P., Firouzi, A., Chmelka, B. F. y Stucky G. D. (1994). Organization of Organic-Molecules with Inorganic Molecular-Species into Nanocomposite Biphasic Arrays. *Chem. Mater.* 6. 1176–1191.
- ✓ Katryniok, S., Paul, V., Belliere-Baca, P. y Dumeignil F. (2010). Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chem.* 12. 2079–2098.
- ✓ Kelly, M. (2012). Does Antifreeze Affect Plant Growth? How Does Ethylene Glycol Affect Plants?. Obtenido el día 02 de junio del 2005, de la página: www.ehow.com/info_8449559_negative-effects-antifreeze-environment.html.
- ✓ Kinage, K., Upare, P. P., Kasinathan, P., Hwang, Y. K. y Chang J.S. (2010). Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts, *Catalysis Communications* 11, 620–623.
- ✓ Kong, P.S., Aroua, M.K. y Daud, W.(2016). Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: a feasibility evaluation. *Renew Sustain Energy Rev.* 63:533–55.
- ✓ Koutinas, A., Kanellaki, M., Bekatorou, A., Kandyli, P., Pissaridi, K., Nanda, M.R., Zhang, Y., Yuan, Z., Qin, W., Ghaziaskar, H. S. y Xu C. (2016). Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*. 56. 1022-1031.
- ✓ Kumar, V., Shankar, U. y Budhiraja A. (2015). Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. *Biotechnology Reports*. 9. 9-14. 2015.

- ✓ Landau, M.V., Dafa, E., Kaliya, M.L., Sen, T., y Herskowitz, M. (2001). Mesoporous Alumina Catalytic Material Prepared by Grafting Wide-Pore MCM-41 with an Alumina Multilayer. *Microporous Mesoporous Mater.* 49. 65–81.
- ✓ Luo, X, Ge, X, Cui, S. y Li Y. (2016). Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. *Bioresour Technol.* 215:144–54.
- ✓ Market R.A. (2013). Glycerol market by source, by applications global industry analysis, size, shar, trends, growth and forecast. *Transparency Market Research Ireland* 73.
- ✓ Marquez, A.C., Ziková, N., Perez, P.J. y Cejka J. (2008). Synthesis, Characterization and Catalytic Applications of Organized MesoporousAluminas. *Catalysis Reviews* 50. 222–286.
- ✓ Martínez Rico, Mayra (2014). Obtención de Acroleína a partir del glicerol utilizando como catalizador Pt/Alúmina mesoporosa, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, México.
- ✓ McNeil, J., Day, P. y Sirovski F. (2012). Glycerine from biodiesel: The perfect diesel fuel. *Process Safety and Environmental Protection.* 9 0. 180–188.
- ✓ Miller, J.T., Schreier M., Kropf A.J. y Regalbuto J.R. (2004) A fundamental study of platinum tetraammine impregnation of silica 2. The effect of method of preparation, loading, and calcination temperature on (reduced) particle size. *Journal of Catalysis* 225, 203–212.
- ✓ Misra, C. (1987). *Industrial Alumina Chemicals* (American Chemical Society Monograph, US).
- ✓ Nag, N.K., Fraenkel, D., Moulijn J.A. y Gates B.C. (1980). Characterization of hydroprocessing catalysts by resolved temperature-programmed desorption, reduction and sulfiding. *Journal of Catalysis.* 66, 162-170.
- ✓ Nanda, R., Zhang, Y., Yuan, Z., Qin, W., Ghaziaskar, H. y Xu, C. (2016). Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. *Renewable and sustainable energy reviews.* 56. 1022-1031.

- ✓ Olivera, A.S., Vasconcelos, S.J., Sousa, J.R., Sousa, F.F., Filho, J.M. y Oliveira A.C. (2011). Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: Activity and deactivation study. *Chemical Engineering Journal* 168. 765–774.
- ✓ Pernicone, N., y Traina, F. (1984) *Commercial Catalysts Preparation*, Applied Industrial Catalysis, Vol.3 (B. E. Leach, ed.) p.1, Academic Press, New York.
- ✓ Pinto, B.P., T. de Lyra, J., Nascimento, J.A.C. y Mota, C.J.A. (2016). Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. *Fuel*. 168. 76-80.
- ✓ Possato, L. G. (2012). A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. 300. 102-112.
- ✓ Quiminet.com (2016). QuimiNet.com - Información y negocios segundo a segundo. [online] Quiminet.com. Disponible en: <http://www.quiminet.com/> [Consultada 21 Abril 2016].
- ✓ Quispe, C., Coronado, C. y Carvalho J. (2013). Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 475–493.
- ✓ Rahmat, N., Abdullah, A. Z. y Mohamed A. R. (2010). Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14. 987-1000.
- ✓ Ren, Y., Jiao F. y Bruce P. G. (2009). Tailoring the pore size/wall thickness of mesoporous transition metal oxides. *Microporous and Mesoporous Materials* 121, 90–94.
- ✓ Ren, Y., Ma, V. y Bruce P.G. (2012). Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and Applications. *Chem. Soc. Rev.* 41. 4909–4927.
- ✓ Sereshki, B.R., Balan, S.J., Patience, G.S. y Dubois J.L. (2010). Reactive vaporization of crude glycerol in a fluidized bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 1050–1056.
- ✓ Shen, L., Yin H., Wang A., Lu X., Zhang C. y Chen H. (2013). Liquid phase catalytic dehydration of glycerol to acrolein over Brønsted acidic ionic liquid catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20. 759-766.

- ✓ Sing, K.S., Everett, D.H., Haul, R.A., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. y Siemieniewska T. (1985)., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57-4, 603-619.
- ✓ Srivastava P. y Prasad R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4. 111-133.
- ✓ Solarte C., (2012) Obtención mediante procesos quimioenzimáticos de derivados del glicerol. Memoria para optar por el grado de Doctor por la Universitat de Lleida, Departamento de Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària.
- ✓ Stosic, D., Bennici, S., Sirotin, S., Stelmachowski, P., Couturier, J.L., Dubois, J.L., Travert, A. y Auroux A. (2014) Examination of acid–base properties of solid catalysts for gas phase dehydration of glycerol: FTIR and adsorption micro calorimetry studies, *Catalysis Today* 226, 167–175.
- ✓ Talebian-Kiakalaieh, A., Amin, N. A. S. y Zakaria Z. Y. (2015). Gas phase selective conversion of glycerol to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 34. 300–312.
- ✓ Talebian-Kiakalaieh, A., Amin, N. A. S. y Hezaveh H. (2013). Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 40. 28–59.
- ✓ Thoai, D.N., Kumar, A., Prasertsit, K. y Tongurai C.(2017) Evaluation of biodiesel production process by the determining of the total glycerol content in biodiesel. *Energy Procedia*. 138. 544-551.
- ✓ Trimm, D.L. y Stanislaus A. (1986). The Control of Pore Size in Alumina Catalyst Supports: A Review. *Appl. Catal.* 21. 215–238.
- ✓ Trovarelli A. (2002). *Catalysis and Related Materials*, Imperial College Press, London.
- ✓ Ulgen, A. y Hoelderich W. F. (2010). Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO₃/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 400. 34-38.

- ✓ Valerio, O., Horvathb, T., Ponda, C., Misraa, M. y Mohanty A. (2015). Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. *Industrial Crops and Products*. 78. 141-147.
- ✓ Vaudry, F., Khodabandeh, S. y Davis M.E. (1996). Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials. *Chem. Mater.* 8 (7). 1451–1464.
- ✓ Vicente, G., Melero, J.A., Morales, G., Paniagua, M., Martín, E. y Mart, E. (2010). Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas. *Green Chem.* 12, 899–907.
- ✓ Vijay, K. G., Uttara, S. y Amrita B. (2015). Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. *Biotechnology Reports*. 9. 9-14.
- ✓ Wolfgang, F.H. (2009). Conversion of glycerol to the valuable intermediates acrolein and allyl alcohol in the presence of heterogeneous catalysts. *Istanbul*.
- ✓ Wong, Y. C., Tan, Y. P., Taufiq-Yap, Y. H., Ramli, I. y Tee H.S. (2014). Biodiesel production via transesterification of plam oil by using CaO-CeO₂ mixed oxide catalysts. *Fuel*. 162. 288-293.
- ✓ Yang, F, Hanna M.A. y Sun, R. (2012). Value-added uses for crude glycerol—a byproduct of biodiesel production. *Biotechnol Biofuels*; 5:13.