

Producción de acetinas (aditivos para combustibles) a partir de glicerol

Production of acetins (fuel additives) from glycerol

Artículo de revisión

Christian David González Martínez*, **Jeovanny Alexis Guzmán Sánchez****
David Salazar Henao***, **Óscar Felipe Arbeláez Pérez******

(Recibido el 22-11-2020. Aprobado el 03-03-2021. Publicado 10-05-2021)

Estilo de citación de artículo: Espacio de uso exclusivo de la revista

C. D. González Martínez, J. A. Guzmán Sánchez, D. Salazar Henao y O. F. Arbeláez Pérez, "Producción de acetinas (aditivos para combustibles) a partir de glicerol", *Lámpsakos*, no. 25, pp. 38-58. DOI: 10.21501/21454086.3816

Resumen:

La elevada producción de glicerol, un subproducto de bajo costo proveniente de la industria del biodiésel, ha supuesto una amenaza tanto para el medio ambiente como para la economía. La transformación de glicerol en productos de valor agregado contribuiría positivamente a la economía del biodiésel. En este artículo de revisión se describen las rutas de valorización del glicerol y se presenta la esterificación como una de las más prometedoras para la transformación de glicerol en aditivos para combustibles; igualmente, se describen los resultados más relevantes entre 2010 y 2020 relacionados con las condiciones experimentales (temperatura, relación molar y tiempo de reacción), los catalizadores heterogéneos y la actividad catalítica (en términos de la conversión del glicerol y la selectividad) para la transformación de glicerol en acetinas (monoacetina, diacetina y triacetina). Se espera que esta revisión permita abordar esta técnica de valorización de manera rentable y ambientalmente sostenible.

Palabras clave:

Energía renovable; Glicerol; Biodiésel; Glicerol; Monoacetina; Diacetina; Triacetina.

* Estudiante de Ingeniería Mecánica, Universidad Cooperativa de Colombia, Semillero de investigación en energía y medio ambiente, Medellín-Colombia. Contacto: christiand.gonzalez@campusucc.edu.co, ORCID: 0000-0002-2176-7134

** Estudiante de Ingeniería Mecánica, Universidad Cooperativa de Colombia, Semillero de investigación en energía y medio ambiente, Medellín-Colombia. Contacto: jeovanny.guzmans@campusucc.edu.co, ORCID: 0000-0002-1226-1086

*** Estudiante de Ingeniería Mecánica, Universidad Cooperativa de Colombia, Semillero de investigación en energía y medio ambiente, Medellín-Colombia. Contacto: david.salarh@campusucc.edu.co, ORCID: 0000-0001-7644-8555

**** Doctor en ingeniería, Universidad Cooperativa de Colombia, Grupo de investigación Termomec, Medellín-Colombia. Contacto: oscar.arbelaez@campusucc.edu.co, ORCID: 0000-0001-8592-5333

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3816>

Abstract:

The high production of glycerol, a low-cost by-product, from the biodiesel industry, has posed a threat to both the environment and the economy. The transformation of glycerol into value-added products would contribute positively to the biodiesel economy. In this review article, the valorization routes of glycerol are described; esterification is presented as one of the most promising routes for the transformation of glycerol in additive fuels. This review describes the most relevant results between 2010 and 2020 related to experimental conditions (temperature, molar ratio, and reaction time), heterogeneous catalysts, and catalytic activity (in terms of glycerol conversion and acetins selectivity) for the transformation of glycerol into acetins. (monoacetin, diacetin and triacetin). It is hoped that this review will allow this valuation technique to be addressed in a profitable and environmentally sustainable manner.

Keywords:

Renewable energy; Crude glycerol; Biodiesel; Glycerol; Monoacetin; Diacetin; Triacetin.

1. INTRODUCCIÓN

La urbanización y la industrialización han hecho que la energía sea considerada un factor vital para el desarrollo social y el progreso económico de la humanidad [1]. Para el año 2030, se espera que el consumo de la energía se duplique como efecto del crecimiento exponencial de la población mundial (Figura 1) [2]. El aumento en la población está ligado a la demanda continua de los combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural, diésel y petróleo), recursos dominantes para el suministro energético mundial; sin embargo, su uso provoca un aumento de las emisiones de dióxido de carbono (Figura 1) y del calentamiento global, así como la reducción de las reservas de petróleo, la inestabilidad de los precios de los combustibles, el aumento de la temperatura media en el mundo y una amenaza para la seguridad energética [3]. Asimismo, los derrames de crudo y la degradación de tierras cultivables y acuáticas, asociados con el uso de estos combustibles, lleva consigo el interés cada vez más creciente de diversos investigadores de todo el mundo en la búsqueda de fuentes energéticas alternativas que sean sostenibles y amigables con el medio ambiente [4].

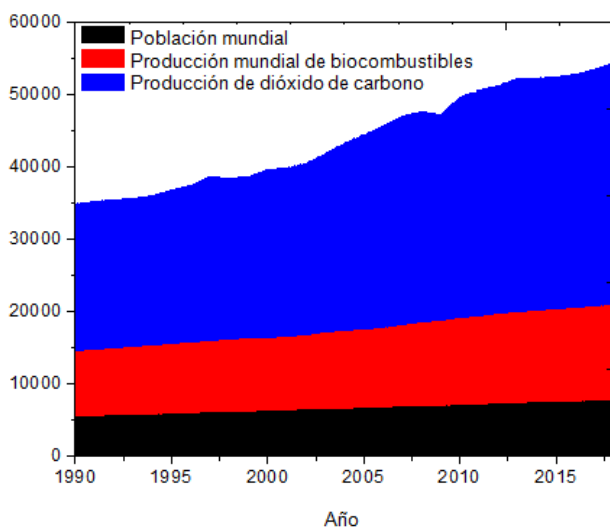


Fig. 1. Datos de la población mundial, emisiones de dióxido de carbono y producción de biocombustibles entre 1990 y 2015.

En relación con los requerimientos energéticos, las fuentes de energía primaria son el petróleo, el gas natural, el carbón, la energía hidroeléctrica, la energía solar y los biocombustibles; estos últimos, no obstante, tienen la

ventaja de que se pueden extraer a partir de la biomasa, la cual es un sustrato que suele estar uniforme y ampliamente distribuido a lo largo del mundo, no solo como biomasa no alimentaria, sino como biomasa residual [5]. Dentro de la oferta energética renovable, constituida principalmente por la energía solar, la eólica y los biocombustibles, estos últimos se catalogan como los principales suministros energéticos futuros, pues pueden usarse como energía regulable y controlada cuando el suministro de radiación solar y del viento es deficiente [6].

Los biocombustibles son candidatos prometedores para el abastecimiento de energía, de manera rentable y amigable con el medio ambiente; de hecho, su participación en la generación de energía muestra un crecimiento positivo [7] (Figura 1) y se espera que esta tendencia continúe en aumento [8]. Se considera biocombustible a cualquier forma de combustible que se derive de la transformación directa o indirecta de los recursos de biomasa [5]; los procesos de transformación de la biomasa en biocombustibles incluyen procesos de conversión biotecnológica (digestión y fermentación), termoquímicos (combustión, gasificación y pirólisis), mecánicos (extracción) y químicos (hidrólisis, hidrogenación), permitiendo su conversión en una diversidad de productos tales como biometano, bioetanol, biobutanol, biohidrógeno, biodiésel, entre otros [9].

Entre los diferentes biocombustibles, el biodiésel está ganando gran popularidad como medio alternativo cada vez más prevalente para diversas aplicaciones domésticas e industriales que satisfagan las necesidades energéticas mundiales [10]. En comparación con el diésel (llamado comúnmente petrodiesel), convencionalmente producido por destilación del petróleo, el biodiésel se produce a partir de diferentes fuentes renovables, es biodegradable, libre de azufre y benigno para el medio ambiente debido a la menor cantidad de contaminantes atmosféricos y emisiones de gases de efecto invernadero [11].

Desde las últimas dos décadas se han desarrollado distintas generaciones (de primera, segunda, tercera y cuarta) de biodiésel mediante la utilización de diversos precursores [12]. Las materias primas para la produc-

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3816>

ción de biodiésel de primera generación se derivan de fuentes empleadas en la producción de aceites comestibles, principalmente maíz, canola, trigo y girasol [13]. Los precursores para la producción de biodiésel de segunda generación incluyen fuentes de aceites no comestibles, tales como residuos lignocelulósicos, residuos forestales y bagazo [14]. El biodiésel de tercera generación es producido a partir de biomasa marina y materia prima proveniente de algas [15]. El biodiésel de cuarta generación es producido a través de algas o cianobacterias modificadas genéticamente a partir de tecnologías de biología sintética [16].

El principal factor de la globalización del biodiésel no solo se centra en su alta biodegradabilidad y baja toxicidad, sino también en su compatibilidad con los motores diésel, sin necesidad de modificaciones mecánicas [17]. En comparación con el diésel, el biodiésel es un combustible oxigenado, libre de parafinas y grupos aromáticos, con un mayor índice de cetano y una menor emisión de gases contaminantes [18]. Asimismo, tiene un menor efecto en el clima global y en la salud humana, convirtiéndose en una solución de energía renovable y sostenible [19]. Un análisis comparativo entre las propiedades del diésel y el biodiésel se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis comparativo entre las propiedades del diésel y el biodiésel [20], [21], [22].

Parámetro	Diésel	Biodiésel
Densidad (kg/m ³)	840	880
Contenido de oxígeno (%p/p)	0	11
Contenido de parafinas (%p/p)	67.6	0
Contenido de azufre (mg/kg)	<10	<1
Índice de cetano (%)	40	50-65
Punto de enturbiamiento (°C)	-5	-5-15
Emisiones de CO ₂ (g/MJ)	80	60
Emisiones de CO (g/MJ)	1.52	0.69
Emisiones de NOx	*	+10
Emisiones de MP (g/MJ)	0.019	0.0083
Emisiones de SO ₂ (g/MJ)	+5	*
Punto de fluidez (°C)	-36 a -30	-28 a -18
Viscosidad (mm ² /s) **	2.0-4.5	1.9 – 6.0
Poder calorífico (MJ/Kg)	42.0-45.9	34.4-45.2

MP: Material particulado, *comparado con el diésel. +en exceso. **viscosidad cinemática a 40°C.

La Tabla 1 muestra que las emisiones de gases contaminantes como monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de azufre y material particulado son menores en el biodiésel que en el diésel; sin embargo, tal como se indica, el biodiésel tiene un menor poder calorífico que el diésel convencional.

También se ha reportado que los parámetros de rendimiento del motor diésel como la potencia, el par al frenado, la eficiencia térmica de frenado y el consumo de combustible específico de la rotura se mejoran con el uso del biodiésel [23]. El principal inconveniente del biodiésel, en comparación con el diésel, es su alto punto de fluidez y enturbiamiento, su elevada viscosidad, la mayor emisión de óxidos de nitrógeno, su menor volatilidad, su menor contenido energético y sus malas características de pulverización [24]. Para disminuir los problemas relacionados con el uso del biodiésel se han propuesto diferentes alternativas como la modificación de las materias primas, el uso de aditivos, las modificaciones en el motor y las diferentes rutas de producción de biodiésel, que incluyen la pirólisis, la microemulsificación, la dilución y la transesterificación. Las principales estrategias sintéticas para la producción de biodiésel (pirólisis, micro emulsificación, dilución y transesterificación) se muestran en la Figura 2.

La pirólisis permite la desintegración térmica (entre 400-700 °C) de la biomasa proveniente de grasas animales, aceites vegetales, triglicéridos naturales y ésteres metílicos de ácidos grasos en productos gaseosos (alcanos, alquenos, compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos) y líquidos con propiedades similares a los combustibles diésel [25]. Sin embargo, este método presenta altos costos económicos y elevados requerimientos energéticos; asimismo, la obtención de biodiésel mediante esta metodología genera un combustible con un número de cetano, una viscosidad, un punto de inflamación y una fluidez más baja que el diésel, pero con un poder calorífico similar [26]. La microemulsificación permite la dispersión en equilibrio termodinámico de microestructuras (1-50 nm) formadas a partir de líquidos inmiscibles, tales como aceites vegetales y un éster o aceites vegetales y alcoholes (metanol, etanol, butanol, hexanol, principalmente) con la adición de

un tensoactivo, de un codisolvente y un mejorador de cetano. La microemulsificación permite reducir la alta viscosidad de los triglicéridos [27]. La dilución no es propiamente un proceso químico, este implica la adición de diésel a los triglicéridos para reducir la viscosidad y mejorar el rendimiento del motor, y trae consigo diversos inconvenientes tales como un alto contenido de ácidos grasos libres en la solución formada y polimerización durante el almacenamiento [28]. En comparación con las demás metodologías, se ha reportado que la transesterificación es el método más utilizado y favorable en términos económicos para la producción de biodiésel a nivel industrial [29].

La transesterificación, conocida comúnmente como alcoholólisis de ácidos grasos libres, es una reacción química entre un aceite (presente en grasas animales, aceites vegetales, aceites de cocina usados o aceite de algas) y un alcohol de bajo peso molecular (típicamente metanol o etanol) en presencia de un catalizador de naturaleza homogénea o heterogénea y de carácter ácido o básico, formando biodiésel mientras se produce glicerol como un subproducto, tal como se muestra en la Figura 3.

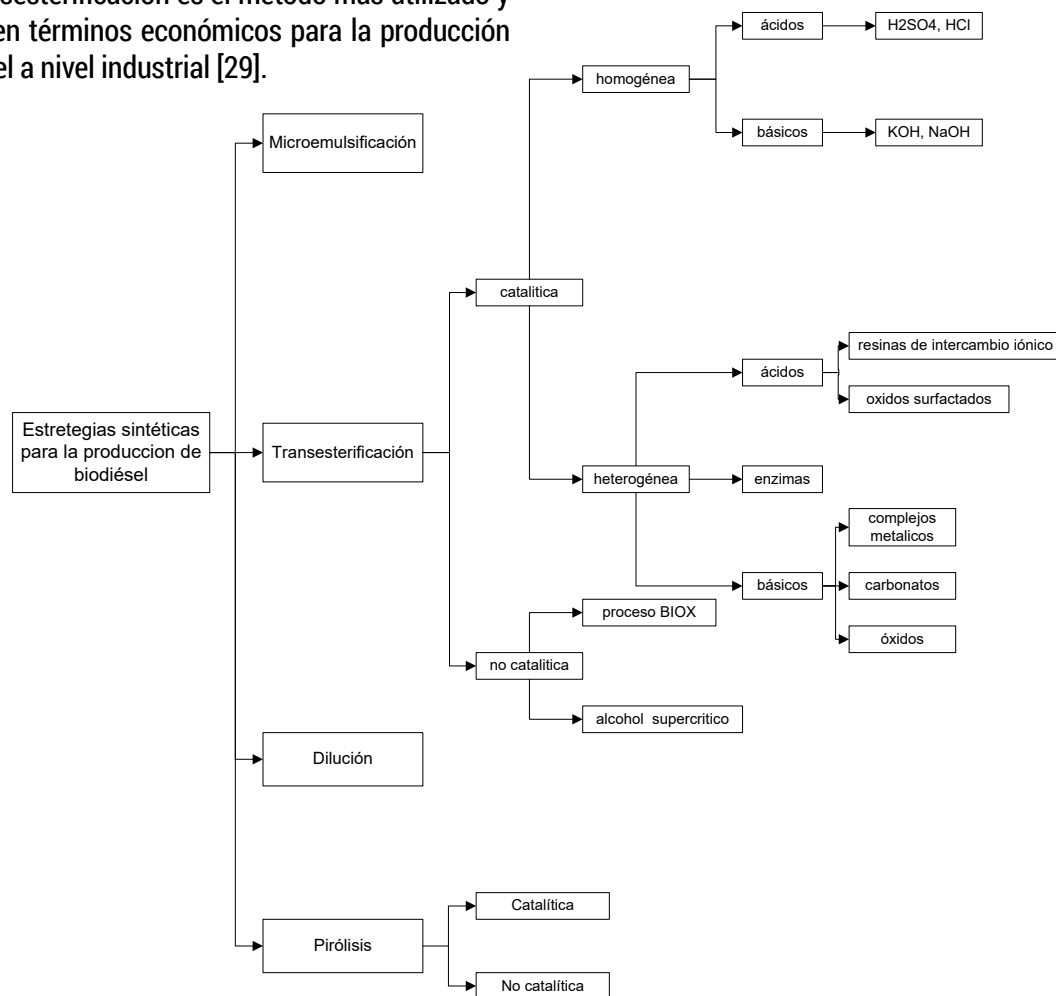
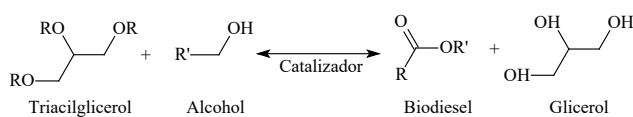


Fig. 2. Metodologías sintéticas para la producción de biodiésel.



R: Cadena carbonada
R' = H (Metanol), CH₃ (Etanol)

Fig. 3. Reacción general de transesterificación.

El glicerol, conocido comercialmente como glicerina, es un líquido incoloro, inodoro y viscoso. Acorde con la IUPAC, su nombre es 1,2,3-propanotriol, es miscible en todas las proporciones con agua, de naturaleza higroscópica procedente de los tres grupos hidroxilo, y comercialmente tiene una pureza superior al 95 %

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3816>

[30]. Acorde a las relaciones estequiométricas, en la reacción de esterificación (Figura 3) aproximadamente el 10 % (porcentaje peso a peso) de glicerol se forma como subproducto principal en la producción de biodiésel. Se espera que el mercado mundial de biodiésel alcance los 120 mil millones de galones para el 2025, lo que implica que se producirían aproximadamente 12 mil millones de galones de glicerol crudo, lo que definitivamente afectará el mercado de glicerol [31].

Como referencia, el precio del glicerol purificado es bastante bajo, aproximadamente \$0.30 por libra (comparado con \$0.70 antes de la expansión de la producción de biodiésel) en los Estados Unidos. En consecuencia, el precio mundial del glicerol crudo disminuyó dolorosamente desde alrededor de \$0.25 por libra a \$0.05 por libra [32]. Por tanto, el factor clave para la producción de biodiésel radica en utilizar un proceso sostenible para valorizar esta materia prima orgánica que garantice un futuro económicamente viable. El glicerol purificado es un producto químico comercial de alto valor con miles de usos que presenta grandes oportunidades para nuevas aplicaciones en la industria.

Acorde a la creciente demanda mundial de la producción de biodiésel, el exceso de suministro de glicerol tiene un efecto significativo en la oferta y la demanda de este último, lo que resulta en una disminución de su precio, por tanto, los procesos de valorización del glicerol adquieren gran interés por la comunidad científica y merecen ser analizados.

El objetivo de esta revisión es recopilar información sobre los últimos avances en la valorización de glicerol y se centrará específicamente en aquellos productos que se puedan utilizar como aditivos. En las secciones 2 y 3 se discutirán las propiedades y las estrategias de valorización del glicerol, respectivamente. En la sección 4 se presenta una recopilación de artículos que abordan el análisis de la transformación catalítica de glicerol en acetinas incluyendo las condiciones de reacción, los reactivos, las propiedades físicas y químicas de los catalizadores y la actividad catalítica (en términos de la conversión y la selectividad). Asimismo, se discuten

los hallazgos de la literatura y se identifican las áreas desafiantes, tratando de abordar de manera integral los problemas adecuados para futuras investigaciones.

Esta revisión inició con la búsqueda bibliográfica en Science Direct, ProQuest y Springer, seleccionando documentos tipo artículos en inglés, publicados entre enero 2010 y septiembre del 2020. En la revisión se utilizaron las palabras clave: biodiésel, acetín, monoacetin, diacetin, triacetin, diesel engine, emission analysis, glycerol y acetylation. El criterio de selección de los artículos se realizó por los títulos, posteriormente por el resumen, excluyéndose los artículos que no abordaban la producción de acetinas como aditivo para combustibles.

Clasificación y propiedades físico químicas del glicerol

El glicerol se clasifica como natural o sintético. El glicerol natural se deriva de la división a alta presión de agua y grasa, mientras que el glicerol sintético se deriva de la oxidación y cloración del propileno [33]. El glicerol sin ningún tratamiento químico o purificación está en forma cruda, mientras que después de la purificación está en forma pura. La pureza del glicerol crudo es del 60 al 80 %, mientras que el sintetizado tiene una pureza del 100 %. Asimismo, el glicerol crudo contiene una gran cantidad de impurezas como alcohol, sales orgánicas e inorgánicas, metales pesados, agua, jabón, trazas de mono y diglicéridos, materia orgánica no glicerol, grasas de ésteres de ácido, ácidos grasos libres, polioles y cenizas [34]. Las propiedades fisicoquímicas del glicerol puro y sintetizado se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físico-químicas del glicerol [35].

Propiedad	Glicerol	
	crudo	sintetizado
Densidad (Kg/m ³)	1.01 – 1.2	1.31
pH	2.0-10.8	6.4
Viscosidad (mPa.s)	1213	930
Color	Marrón	inoloro
Contenido de glicerol (%)	23-63	>98

El glicerol es un alcohol de baja toxicidad que consta de una cadena de tres carbonos con un grupo hidroxilo unido a cada carbono, estos grupos funcionales son responsables de que el glicerol sea higroscópico y soluble en agua. El glicerol tiene baja volatilidad, baja presión de vapor y no es tóxico para los seres humanos ni para el medio ambiente [36]. Debido a su estructura con hidroxilos polifuncionales, el glicerol se convierte en precursor para la elaboración de plásticos, resinas y otros productos valiosos para su uso en la industria de polímeros, agroquímicos y productos farmacéuticos, asimismo puede ser utilizado como humectante en la elaboración de dulces, carnes y quesos, y también como solvente, edulcorante y conservante en bebidas y alimentos [37].

Las propiedades del glicerol, tales como la inmiscibilidad con el diésel, lo hacen inadecuado para la mezcla de combustibles; además, a temperaturas elevadas el glicerol se polimeriza y una fracción de este se libera como acroleína tóxica por oxidación. Estos in-

convenientes han llevado a la búsqueda de nuevas vías alternativas para valorizar el biodiésel en productos químicos de valor añadido que se sintonicen dentro del ciclo productivo generando una industria energética sostenible y respetuosa con el medio ambiente [38]. En la siguiente sección se detallan algunas de las estrategias de valorización del glicerol.

Estrategias de valorización del glicerol

El glicerol tiene una amplia gama de aplicaciones en la elaboración de cosméticos, productos farmacéuticos y alimentos, sin embargo, estas aplicaciones del glicerol no permiten absorber la gran cantidad producida. Para absorber la elevada producción de glicerol, se ha investigado exhaustivamente la conversión de glicerol en productos valiosos [39], mediante reacciones de oxidación [40], esterificación, deshidratación [41], eterificación [42] y reformado [43], las cuales se muestran en la Figura 4.

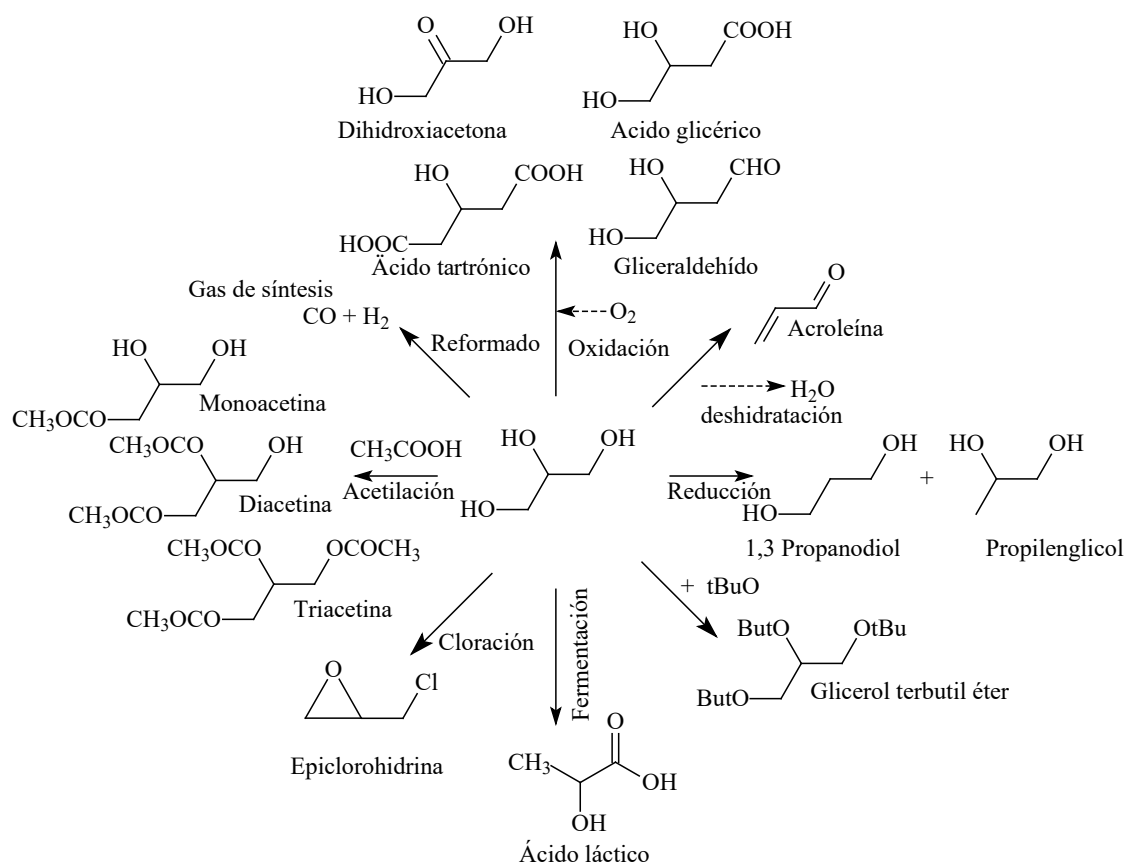


Fig. 4. Estrategias sintéticas de valorización del glicerol.

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3816>

Tal como se muestra en la Figura 4, el glicerol es una molécula de gran potencial de funcionalización que ofrece numerosas oportunidades de conversión química o bioquímica para producir un elevado abanico de productos químicos. Las aplicaciones de los diferentes productos obtenidos a partir de la valorización del glicerol se detallan en la Tabla 4.

Entre las reacciones mostradas en la Figura 4, la esterificación es una de las rutas más prometedoras para la transformación del glicerol. Cuando la esterificación se lleva a cabo con ácido acético se conoce como acetilación, la cual acontece en tres reacciones de equilibrio consecutivas para producir monoacetina, diacetina y triacetina, respectivamente, tal como se muestra en la

Figura 5. En cada etapa también se produce agua como subproducto en cada reacción [44]. La monoacetina, llamada también glicerol monoacetina, se utiliza en la elaboración de explosivos, en el curtido de cueros, como solvente para tintes y como aditivo en la industria de alimentos [45]. La diacetina se emplea como suavizante, plastificante, tinta para imprentas, solvente y como materia prima para la producción de poliéster [46]. La triacetina es uno de los productos de mayor potencial, esta se utiliza en la industria de alimentos, cosméticos y como aditivo de los combustibles, mejorando el índice de octano, y se conoce como agente anti-oclusivo. Asimismo, la adición de triacetina al biodiésel mejora su viscosidad y disminuye sus puntos de enturbiamiento y fluidez [47].

Tabla 3. Aplicación de los productos de valorización del glicerol.

Compuesto	Aplicaciones	Referencia
Dihidroxiacetona	Es utilizada como monómero en la industria de biopolímeros, cosmética, farmacéutica y de la química fina. Además, es utilizada como precursor en la preparación de bloqueadores solares, medicamentos y alimentos.	[48]
Ácido glicérico	Se emplea como precursor para la producción de agentes tensoactivos funcionales y monómeros de oligoésteres y polímeros.	[49]
Ácido tartrónico	Es utilizado como fármaco para el tratamiento de la osteoporosis, como agente anticorrosivo y protector para prevenir la descomposición oxidativa en la industria alimentaria y la corrosión en calderas, así como en otras aplicaciones de alta temperatura.	[49]
Gliceraldehído	Se emplea en la preparación de poliésteres y adhesivos como modificador de celulosa y en el curtido de cueros.	[50]
Acroleína	Se usa para la producción de acrílicos super absorbentes, aminoácidos y ésteres de ácido acrílico. También se emplea como pesticida y microbicida en pozos de petróleo, torres de enfriamiento y tanques de tratamiento de agua.	[51]
1,3-Propanodiol	Se utiliza en la industria farmacéutica, alimentaria y textil, así como en la elaboración de productos de limpieza y cuidado personal. Asimismo, tiene aplicaciones como polímero balístico transparente.	[52]
Propilenglicol	A nivel industrial se utiliza como humectante, anticongelante, disolvente, tensoactivo, disolvente, conservante y en formulaciones para la preparación de detergentes.	[53]
Glicerol terbutil éter	Es usado como aditivos en motores de combustión diésel, permitiendo aumentar su calidad y disminuir la emisión de partículas.	[54], [55]
Epiclorohidrina	Se emplea en la fabricación de elastómeros, almidón alimentario reticulado, tensoactivos, plastificantes, colorantes, emulsionantes de aceite, lubricantes y adhesivos; también como solvente para resinas, celulosa, ésteres, pinturas y lacas.	[56]
Monoacetina	Es usada para la fabricación de dinamita, el curtido de cueros, como materia prima para la producción de poliéster biodegradable y como aditivo alimentario.	[57]
Diacetina	Es usada como disolvente para tintes, agente suavizante y aditivo plastificante. También se utiliza como agente antifúngico en medicina externa para el tratamiento tópico de las infecciones micóticas superficiales de la piel.	[57]
Triacetina	Es usada como aditivo antidetonante para gasolina y para mejorar las propiedades de frío y viscosidad del biodiésel. Es utilizada en la producción de películas fotográficas, biocida cosmético, plastificante, solvente en fórmulas cosméticas y aditivo alimentario.	[57]
Ácido láctico	Es usado como materia prima en la industria farmacéutica, textil y de cosméticos. Se emplea como conservante, acidulante e inhibidor del deterioro bacteriano. También muestra un gran potencial en la producción de polímeros biodegradables de ácido poliláctico.	[58][59]

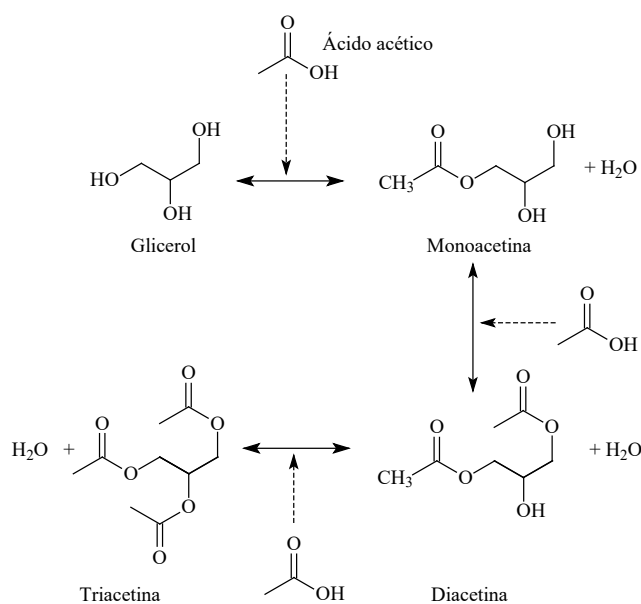


Fig. 5. Reacción general para la producción de monoacetina, diacetina y triacetina.

El biodiésel que utiliza 10 % de triacetina como aditivo ha dado como resultado una reducción de las emisiones de los óxidos de nitrógeno NO_x, de hecho, el uso de este aditivo disminuye el humo de escape del motor debido a la reducción de moléculas de carbono en la mezcla de combustible [60]. Asimismo, se ha reportado que la adición de triacetina hasta 10 % en peso aumenta ligeramente la densidad y disminuye el punto de congelación y la viscosidad cinemática del biodiésel. La triacetina (C₉H₁₄O₆) es un buen aditivo antidetonante y es fácilmente soluble en biodiésel, además tiene el beneficio de suprimir los golpes del motor, mejorar el rendimiento y reducir las emisiones por el tubo de escape [61].

La transformación de glicerol en triacetina es un procedimiento existente que debería ser estudiado con el propósito de aumentar su rendimiento, para de esta manera aumentar el procesamiento de grandes cantidades de glicerol de una forma más efectiva desde el punto de vista económico y ambiental. Una de las desventajas de la acetilación de glicerol es la baja selectividad hacia la triacetina, además de la separación de las acetinas, las cuales tienen puntos de ebullición cercanos. La utilización de anhídrido acético, en lugar de áci-

do acético, ha permitido mejorar la selectividad hacia la triacetina, sin embargo, el anhídrido acético tiene un costo más elevado y un mayor potencial de explosión [62]. Otro adelanto importante para mejorar la selectividad hacia la triacetina es sintetizar catalizadores selectivos, catalíticamente activos y con buena capacidad de reutilización. Existen diferentes reportes sobre la acetilación catalítica entre glicerol y ácido acético catalizada por ácidos homogéneos como ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico y ácido para-toluenosulfónico, sin embargo, estos compuestos son extremadamente tóxicos y su separación de la mezcla de reacción requiere procesos adicionales que demandan altos costos y elevado gasto de energía [63]. Además, se ha informado que en un proceso a nivel industrial, la alta corrosión de los equipos, la alta toxicidad para el medio ambiente y la dificultad de reciclaje de los catalizadores son los mayores inconvenientes de estos catalizadores [64].

En contrapartida a los sistemas homogéneos, los catalizadores heterogéneos como resinas de intercambio iónico, heteropolíácidos soportados, zeolita, zirconia sulfatada, sílice ácida, amberlyst-15, sílice mesoestructurada sulfónica y catalizadores de óxidos mixtos [65], no solo muestran una mayor actividad catalítica para la transformación de glicerol en acetinas, sino que también se consideran más amigables con el medio ambiente. Se ha reportado que la acidez, el área superficial y la morfología del catalizador, desempeñan un papel de vital importancia en la tasa de conversión de glicerol y en la selectividad hacia la monoacetina (MAG), la diacetina (DAG) y la triacetina (TAG) [66] a partir de ácido acético y anhídrido acético [67]. Las condiciones experimentales, el tipo de sustrato, el tipo de catalizador, se presentan en la siguiente sección.

Producción de triacetina a partir de glicerol

En una reacción típica de síntesis de acetinas, el catalizador sólido se mezcla con solución de glicerol y ácido acético (o anhídrido acético) y se mantiene en un baño de aceite a la temperatura de reacción requerida. El sis-

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3816>

tema se somete a agitación continua durante el tiempo estimado de reacción. Los productos se analizan generalmente por cromatografía de gases.

Como se puede observar en la Figura 5, la reacción de acetilación de glicerol con ácido acético para sintetizar MAG, DAG y TAG es una reacción de equilibrio. Por tanto, los parámetros de reacción como la temperatura,

la concentración inicial de reactivos y la dosificación del catalizador pueden desplazar la reacción hacia la formación de productos. La Tabla 4 muestra las condiciones de reacción (temperatura, relación de precursores y tiempo de reacción), la conversión y la selectividad hacia la monoacetina, la diacetina y la triacetina producidas a partir de glicerol en presencia de diferentes catalizadores.

Tabla 4. Condiciones de reacción, conversión y selectividad hacia los productos en la preparación de monoacetina (MAG), diacetina (DAG) y triacetina (TAG).

Ent.	Sustrato	Catalizador	$g_{glic}/g_{sust}/g_{cat}$	T (K)/t(h)	X_g (%)	Selectividad			Ref.
						MAC	DAC	TAC	
1	Anhídrido acético	Sin catalizador	1.5/8.39/0.05	353/0.5	49	48	46	6	[68]
2	Anhídrido acético	Fe-Sn-Ti(SO ₄) ²⁻ -0 ^a	1.5/8.39/0.05	353/0.5	58	83	17	0	
3	Anhídrido acético	Fe-Sn-Ti(SO ₄) ²⁻ -400 ^a	1.5/8.39/0.05	353/0.5	100	0	1	99	
4	Anhídrido acético	Fe-Sn-Ti(SO ₄) ²⁻ -500 ^a	1.5/8.39/0.05	353/0.5	99	0	3	97	
5	Anhídrido acético	Fe-Sn-Ti(SO ₄) ²⁻ -600 ^a	1.5/8.39/0.05	353/0.5	99	0	4	96	
6	Anhídrido acético	Fe-Sn-Ti(SO ₄) ²⁻ -700 ^a	1.5/8.39/0.05	353/0.5	68	82	17	1	
7	Anhídrido acético	Sn-B	1.5/8.39/0.05	353/0.5	89	59	37	4	
8	Anhídrido acético	HZSM-5	1.5/8.39/0.05	353/0.5	99	14	62	24	
9	Anhídrido acético	Amberlyst-15	1.5/8.39/0.05	353/0.5	99	0	1	99	
10	Anhídrido acético	Fe-Sn-Ti(SO ₄) ²⁻ -400 ^b	1.5/8.39/0.05	353/0.5	99	13	61	26	
11	Ácido acético	Sin catalizador	13/72/1.5	398/24	47.7	82.1	16.7	1.2	
12	Ácido acético	MCM-41	13/72/1.5	398/24	70.5	76.4	19.8	3.8	
13	Ácido acético	HZSM-5	13/72/1.5	398/24	88.2	76.1	15.7	8.2	[69]
14	Ácido acético	ZM	13/72/1.5	398/24	92.6	55.9	23.4	20.7	
15	Ácido acético	H-ZM	13/72/1.5	398/24	100	0.2	17.9	81.9	
16	Ácido acético	Sin catalizador	10/39.16/0.5	378/4	52.2	84.6	15.4	0	
17	Ácido acético	Amberlyst-15 ^c	10/39.16/0.5	378/4	100	1.5	54.2	44.3	
18	Ácido acético	Amberlyst-70 ^c	10/39.16/0.5	378/4	100	2.5	51.7	45.8	[70]
19	Ácido acético	Amberlyst-70 ^d	10/39.16/0.5	378/4	97	30.4	60.3	9.3	
20	Ácido acético	1Ag-10Cu/RHS-Al	1/10/0.08	333/5	69.4	100	--	--	[71]
21	Ácido acético	1Ag-10Cu/RHS-Al	1/10/0.08	353/5	78.9	71.1	5.1	23.8	
22	Ácido acético	1Ag-10Cu/RHS-Al	1/10/0.08	373/5	80.9	72.8	2.5	24.6	
23	Ácido acético	1Ag-10Cu/RHS-Al	1/10/0.08	383/5	83.4	68.3	18.5	13.2	
24	Ácido acético	1Ag-10Cu/RHS-Al	1/10/0.08	393/5	80.5	65.6	16.8	17.6	
25	Ácido acético	1Ag-10Cu/RHS-Al	1/5/0.08	383/5	76.3	84.8	12.3	2.9	
26	Ácido acético	1Ag-10Cu/RHS-Al	1/10/0.08	383/5	83.4	68.3	18.5	13.2	
27	Ácido acético	1Ag-10Cu/RHS-Al	1/15/0.08	383/5	81.2	55.3	28.0	17.7	
28	Ácido acético	1Ag-10Cu/RHS-Al	1/20/0.08	383/5	80.4	43.9	26.0	30.1	
29	Ácido acético	1Ag-10Cu/RHS-Al	1/25/0.08	383/5	85.7	32.5	24.3	43.2	
30	Ácido acético	RHS	1/10/0.1	383/5	76.8	89.4	10.6	0	
31	Ácido acético	10Cu/RHS-Al	1/10/0.1	383/5	83.8	68.3	21.1	10.6	
32	Ácido acético	1Ag-10Cu/RHS-Al	1/10/0.1	383/5	97.5	3.7	58.4	37.9	

continúa en la página siguiente

continúa en la página anterior

33	Ácido acético	10Ag-10Cu/RHS-Al	1/10/0.1	383/5	100	2.4	46.3	51.3	
34	Ácido acético	Sin catalizador	1/6/0.6	393/5	91.71	25.41	58.08	14.42	[72]
35	Ácido acético	P400S	1/6/0.6	393/1	90.52	13.82	55.09	30.68	
36	Ácido acético	P400S	1/6/0.6	393/3	98.86	11.52	45.26	42.30	
37	Ácido acético	P400S	1/6/0.6	393/5	96.18	9.93	50.59	38.44	
36	Ácido acético	P800S	1/6/0.6	393/3	98.89	5.72	36.18	55.60	
37	Ácido acético	PT400S ^b	1/6/0.6	393/3	99.05	9.78	53.29	36.69	
38	Ácido acético	PT800S ^c	1/6/0.6	393/3	96.04	33.40	55.50	9.28	
39	Ácido acético	CACS	1/6/0.6	393/3	97.31	23.85	59.69	15.64	
40	Ácido acético	Amberlyst-15	1/6/0.6	393/3	98.09	6.92	51.01	41.56	
41	Ácido acético	H ₂ SO ₄	1/6/0.6	393/3	86.55	5.81	16.71	62.62	
42	Ácido acético	Sin catalizador	1/3/0	363/3	n.r	94.8	5.1	0.07	[73]
43	Ácido acético	UiO-66	1/3/n.r	363/3	n.r	87	12.2	0.45	
44	Ácido acético	UiO-66/AC0.1	1/3/n.r	363/3	n.r	55.3	43.4	1.3	
45	Ácido acético	UiO-66/AC0.2	1/3/n.r	363/3	n.r	76.1	22.5	1.3	
46	Ácido acético	UiO-66/AC0.3	1/3/n.r	363/3	n.r	89.3	9.3	1.2	
47	Ácido acético	UiO-66/AC0.1-10 %	1/3/n.r	363/3	n.r	92.1	6.6	0.5	
48	Ácido acético	UiO-66/AC0.1+10 %	1/3/n.r	363/3	n.r	67.3	31.3	1.4	
49	Ácido acético	ZrO ₂	6/1	313/3	4.67	100	0	0	[74]
50	Ácido acético	ZrO ₂	6/1	353/3	30.96	95.44	4.52	0	
51	Ácido acético	ZrO ₂	6/1	393/3	86.32	57.94	36.67	5.39	
52	Ácido acético	ZrO ₂	5/1	393/3	82.32	64.91	30.75	4.34	
53	Ácido acético	ZrO ₂	4/1	393/3	79.71	70.91	25.40	3.69	
54	Ácido acético	TiO ₂ -ZrO ₂	6/1	393/3	91.53	54.72	34.90	5.88	
55	Ácido acético	WTZ	6/1	393/3	99.02	53.21	40.01	6.78	
56	Ácido acético	MTZ	6/1	393/3	100	52.03	40.45	7.52	
57	Ácido acético	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1/3.92/0.05	353/8	71	88.50	11.20	0.30	[75]
58	Ácido acético	HUSY	1/3.92/0.05	353/8	94	72.7	25.7	1.6	
59	Ácido acético	PrSO3H-SBA15	1/3.92/0.05	353/8	100	15.8	64.6	19.6	
60	Ácido acético	HPMo/SBA15	1/3.92/0.05	353/8	96	77.1	22	0.9	
61	Ácido acético	HPMo/Nb205	1/3.92/0.05	353/8	87	81.8	17.5	0.7	
62	Ácido acético	SO3H-SBA15	1/3.92/0.05	353/8	100	11.1	61.9	27	
63	Ácido acético	SO3H-Cell	1/3.92/0.05	353/8	81	84.7	14.8	0.5	
64	Ácido acético	SCZ	1/3.92/0.05	353/8	81	84.7	14.8	0.5	
65	Ácido acético	K10	1/12/0.4	293/5	56	41	11	0.4	[76]
66	Ácido acético	10 H ₂ SO ₄ -K10	1/12/0.4	293/5	86	38	33	5	
67	Ácido acético	20 H ₂ SO ₄ -K10	1/12/0.4	293/5	99	23	59	15	
68	Ácido acético	AC-SA5	1/5.2/0.8	333/3	27	77	5	0	[77]
69	Ácido acético	AC-SA5	1/5.2/0.8	348/3	46	69	17	5	
70	Ácido acético	AC-SA5	1/5.2/0.8	363/3	59	62	24	11	
71	Ácido acético	AC-SA5	1/5.2/0.8	378/3	81	45	27	28	
72	Ácido acético	AC-SA5	1/5.2/0.8	393/3	91	38	28	34	
73	Ácido acético	AC-SA5	1/5.2/0.8	408/3	91	37	29	34	

continúa en la página siguiente

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3816>

continúa en la página anterior

74	Ácido acético	AC-SA5 ^e	1/3.3/0.8	393/3	72	44	35	21
75	Ácido acético	AC-SA5 ^f	1/3.9/0.8	393/3	72	41	34	35
76	Ácido acético	AC-SA5 ^g	1/4.6/0.8	393/3	78	38	31	31
77	Anhídrido acético	GBC	1/0.4/0.02	373/3	97	51	46	3 [78]
78	Anhídrido acético	GBC	1/0.4/0.02	378/3	98	31	50	19
79	Anhídrido acético	GBC	1/0.4/0.02	383/3	98.5	15	45	43
80	Anhídrido acético	GBC	1/0.4/0.02	388/3	99	16	46	42
81	Anhídrido acético	GBC	1/0.4/0.02	393/3	100	3	38	59
82	Ácido acético	CA	1/3.9/0.05	393/1	59.1	88.1	11.6	0.1 [79]
83	Ácido acético	CZ	1/3.9/0.05	393/1	68.1	75.2	22.7	2.1
84	Ácido acético	SCA	1/3.9/0.05	393/1	79.7	58.9	35.5	5.6
85	Ácido acético	SCZ	1/3.9/0.05	393/1	100	25.8	57.7	16.5
86	Anhídrido acético	Sin catalizador	1/4.43/0	333/2	100	10	56	34 [80]
87	Anhídrido acético	Sin catalizador	1/4.43/0	393/2	100	0	6	94
88	Anhídrido acético	H-Beta	1/4.43/2	333/2	100	0	0	100
89	Anhídrido acético	Ni(PO ₃) ₄	1/4.43/2	333/2	100	10	56	34
90	Anhídrido acético	Ni(PO ₃) ₄	1/4.43/2	393/1.3	100	0	0	100

^a 400, 500, 600, 700, representa la temperatura de calcinación, carga metal 2.5 %.^b Con adición de agua (1 mL) en la mezcla de reacción.^c En presencia de tolueno como arrastre del producto.^d Con remoción de agua del sistema de reacción. n.r.: no reportado.g_{glic}/g_{sust}/g_{cat}: gramos de glicerol/gramos de sustrato/gramos de catalizador, T: temperatura de reacción, t: tiempo de reacción.

Tal como muestra la Tabla 4, se puede observar que cuando se utiliza anhídrido acético (entradas 1, 86 y 87) o ácido acético (entradas 11, 16, 34 y 42) como sustratos, el glicerol puede ser transformado en mono, di y triacetina en ausencia del catalizador; de hecho, este comportamiento registrado por el blanco probablemente esté relacionado con el efecto auto catalítico del ácido acético, el cual promueve la acidez del medio de reacción, sin embargo, la conversión del glicerol es menor que cuando se utiliza catalizador. Asimismo, se puede observar que, en ausencia del catalizador, la monoacetina es el producto principal de la reacción y se genera una menor selectividad hacia la triacetina. La Tabla 4 muestra que en presencia de anhídrido acético, un aumento de la temperatura de reacción de 333 K (entrada 86) a 393 K (entrada 87) favorece la selectividad hacia la triacetina y disminuye la selectividad hacia la monoacetina.

Con el uso del catalizador Fe-Sn-Ti (SO₄²⁻)-0 (no calcinado) se alcanza una conversión del 58 % y una selectividad del 83 % de monoacetina (entrada 2), sin

embargo, no se favorece la formación de la triacetina. Cuando se lleva a cabo la reacción en presencia de Fe-Sn-TiSO₄²⁻-400, Fe-Sn-TiSO₄²⁻-500 y Fe-Sn-TiSO₄²⁻-600 (entradas 3, 4 y 5, respectivamente) se mejora la conversión con respecto al catalizador no calcinado (58 %), alcanzando conversiones entre el 99 % y el 100 %. El aumento en la temperatura de calcinación mejora la selectividad hacia la triacetina, de hecho, esta pasa de cero para el catalizador no calcinado a valores entre 96 % y 99 % para los catalizadores calcinados. Sin embargo, también se puede observar que la conversión de glicerol se reduce hasta un 68 % y la monoacetina se convierte en el producto principal (82 % de selectividad) en presencia del catalizador Fe-Sn-TiSO₄²⁻-700. Los autores atribuyen este comportamiento a la presencia de casiterita (detectada por DRX) en los materiales Fe-Sn-TiSO₄²⁻-400, Fe-Sn-TiSO₄²⁻-500 y Fe-Sn-TiSO₄²⁻-600, la cual se genera por la sinergia entre el Sn y el Fe y está asociada con la promoción de la estructura de súper ácido de estos catalizadores, mejorando la actividad de los mismos, de hecho este efecto cooperativo no se observó en el material no calcinado,

ni en el catalizador Sn-TiSO₄²⁻-700. Además, según los resultados de las mediciones de NH₃-TPD, la cantidad de ácido en el Fe-Sn-Ti-(SO₄²⁻)-700 fue menor que en los demás catalizadores calcinados. Este comportamiento permitió concluir a los autores [68] que la actividad catalítica está estrechamente relacionada con la fuerza ácida del catalizador. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de catalizadores ácidos comunes tales como Sn-B, HZSM-5 (entradas 7 y 8) se desfavorece la selectividad hacia la triacetina, mientras que los catalizadores de mayor acidez (comprobada por estudios de NH₃-TPD), tales como Amberlyst-15 (entrada 9) y H-Beta (entrada 84), mejoran la selectividad hacia la triacetina. El efecto de la adición de agua (entrada 10) fue estudiado cuando la reacción se lleva a cabo empleando como sustrato anhídrido acético, donde se pudo comprobar que la adición de agua resulta ser desventajosa para la producción de triacetina, de hecho, la selectividad disminuye hasta un 26 %.

La Tabla 4 muestra la actividad catalítica del MCM-41 (entrada 12), HZSM-5 (entrada 13), ZM (entrada 14) y H-ZM (entrada 15). Los resultados de la actividad catalítica permiten verificar la importancia de la acidez del catalizador, de hecho, el excelente comportamiento del catalizador H-ZM en la formación de acetinas se atribuyó al efecto sinérgico entre la elevada acidez y estabilidad derivada de la estructura compuesta de H-ZM que integra eficazmente las ventajas del tamiz molecular microporoso HZSM-5 y el tamiz molecular mesoporoso MCM-41. Estos méritos del catalizador H-ZM proporcionan numerosos sitios ácidos, una gran superficie específica y un entorno de reacción confinado para la síntesis directa de TAG mediante la acetilación del glicerol.

Los resultados de la tabla muestran que la acetilación de glicerol en presencia de tolueno como un agente de arrastre sobre resinas ácidas de intercambio iónico Amberlyst-15 (entrada 17) y Amberlyst-70 (entrada 18), promueve una conversión completa del glicerol y selectividades hacia la triacetina del 44.3 % y 45.8 %, respectivamente. La actividad reportada en estos catalizadores se explica en términos tanto de los sitios ácidos de Brønsted fuertes de estos catalizadores, como del

uso de tolueno como agente de arrastre para eliminar el agua formada. En comparación con el fuerte impacto de estas dos características, las diferencias intrínsecas en las propiedades del catalizador fueron claramente superadas en número por el efecto beneficioso de la remoción de agua (entrada 19).

El efecto de la temperatura de reacción en la conversión del glicerol sobre el catalizador 1Ag-10Cu/RHS-Al se muestra en las entradas 20 a 24. De los resultados se observa que en el rango de temperaturas entre 333 K y 383 K, la conversión del glicerol aumenta con la temperatura, sin embargo, a mayores temperaturas (393 K, entrada 24) se reduce la conversión. Asimismo, se muestra un incremento en la formación de diacetina y triacetina. De los resultados encontrados se infiere que la formación de triacetina aumenta en un rango de temperatura optimizado entre 353-373 K; mientras que por encima de 373 K la formación de triacetina se reduce drásticamente. La selectividad de la formación de diacetina es muy baja a la temperatura inicial y aumenta con la temperatura de reacción optimizada, por tanto se puede concluir que la conversión y la selectividad son función de la temperatura. Para este mismo sistema catalítico, el estudio de la relación molar ácido acético a glicerol (entrada 25 a 28) muestra una mejor actividad catalítica (en términos de la conversión y de la selectividad) con una relación glicerol/ácido acético alta. Un aumento en la relación glicerol/ácido acético aumenta la selectividad hacia la diacetina y la triacetina y disminuye la selectividad de la monoacetina.

La evaluación del efecto de tiempo de reacción sobre catalizadores P400S (entradas 35 a 37) mostró que a medida que aumenta el tiempo de reacción disminuye la selectividad hacia la monoacetina, lo cual significa que la MA continúa transformándose en DA y posteriormente en TA. Este comportamiento se ha atribuido a la protonación del átomo de oxígeno del carbonilo del ácido acético y al ataque nucleofílico del glicerol para formar un ion acilio intermedio en la superficie del catalizador que favorece los posteriores ataques nucleofílicos sobre los grupos hidroxilo del glicerol.

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3816>

La acetilación de glicerol en presencia del catalizador UiO-66 (entrada 43) con incorporaciones de carbón activado (AC) de 0.1, 0.2 y 0.3 (entradas 44, 45 y 46, respectivamente) permitió evidenciar que la selectividad hacia la TAG permanece invariable, sin embargo, se mejora la selectividad hacia la monoacetina, efecto estrechamente relacionado con la disminución de la fuerza ácida y aumento del tamaño de poro, el área superficial y la hidrofobicidad del catalizador, con la incorporación de carbón activado.

El uso del catalizador K10 (entrada 65) mostró una conversión de glicerol de alrededor del 56 % y selectividades del 41 %, 11 % y 0,4 % para MAG, DAG y TAG, respectivamente. Asimismo, se puede observar que la sulfonación del catalizador (entradas 66 y 67) potencia no solo la conversión del glicerol, sino también la selectividad hacia la TAG con respecto al catalizador K10 (no sulfonado). Esta mejora en la actividad catalítica fue relacionada con el aumento en la acidez total por sulfonación, de hecho, cuando se adiciona un 10 % peso/peso de ácido sulfúrico (entrada 66), la conversión aumenta de 56 % a 86 %, mientras que una adición de 20 % peso/peso (entrada 67) permite alcanzar conversiones del 99 % y selectividades para la MAG, DAG, TGA de 23 %, 59 % y 15 %, respectivamente. Los resultados permiten concluir que un aumento en la sulfonación del 10 % al 20 % genera un aumento en la conversión y una disminución de la selectividad hacia la monoacetina, lo que implica que esta se está utilizando en reacciones posteriores generando un aumento en la velocidad de reacción con un aumento en los sitios ácidos del catalizador. Asimismo, los autores reportaron que la sulfonación del catalizador aumenta su acidez debido a la formación de una multicapa de SO_4 sobre la superficie del catalizador, la cual es mayor a mayor carga de SO_4 . De estos resultados se infiere que los catalizadores sulfonados son sistemas catalíticos prometedores para la acetilación de glicerol.

El efecto de la temperatura de reacción en una ventana de 333 K a 408 K (entradas 68 a 73) sobre la acetilación del glicerol en presencia del catalizador AC-SA5 (AC carbón activado tratado ácido sulfúrico SA) permitió evidenciar un aumento en la conversión del glice-

rol y en la selectividad hacia la diacetina y la triacetina con el aumento de la temperatura como consecuencia del carácter endotérmico de la reacción y en línea con otros reportes presentados en esta revisión (entradas 20 a 24). Los autores reportan que un aumento en la temperatura potencia la formación de acetatos de glicerol más altos (DAG y TAG) debido a la protonación de los grupos hidroxilos restantes de la molécula de glicerol por factores estéricos y a la interacción con los sitios activos en la superficie del catalizador. Asimismo, para este mismo catalizador se reportó un aumento en la conversión con el aumento en la cantidad de ácido acético (entradas 74, 75 y 76), en concordancia con los reportes de otros presentados en esta revisión (entradas 25 a 28); de hecho, los autores reportan que un exceso de ácido acético acorta el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de reacción y proporciona una mayor concentración de agente acetilante que activa la formación de DAG y TAG a través de reacciones de acetilación adicionales.

Tal como se reporta en la Tabla 4, el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión del glicerol y la selectividad hacia las acetinas fue probada en presencia de GBC (glycerol-based carbon) en el rango comprendido entre 373 K y 393 K (entradas 77 a 81), y sobre ZrO_2 (entradas 49 a 51) en el rango entre 313 y 393 K). Los resultados de la tabla muestran que el aumento en la conversión y la selectividad hacia la triacetina con el aumento de la temperatura está en línea con los reportes de los demás autores (entradas 20 a 24 y 68 a 73), dado el carácter endotérmico de la reacción. Asimismo, se puede observar que los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, (entrada 54) $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (WTZ entrada 55) y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (entrada 56) presentan una actividad catalítica mejorada en cuanto a la conversión del glicerol y la selectividad a la triacetina, asociada con la mayor acidez observada en estos catalizadores.

Tal como se analizó en la Tabla 4, la transformación de glicerol en acetinas es fuertemente dependiente de diversos factores tales como la temperatura y el tiempo de reacción, presentándose una mayor actividad catalítica (en términos de conversión del glicerol y selectividad hacia la mono, di y triacetina) cuando ambas va-

riables aumentan. Asimismo, se encontró que la acidez del catalizador influye fuertemente en la actividad, de hecho se encontró que una acidez elevada influye positivamente en la formación de la triacetina. Se espera que la presente revisión sobre la acetilación del glicerol hacia acetinas (mono, di y triacetina) en presencia de catalizadores heterogéneos permita ampliar la visión y mantener la sostenibilidad de este proceso como una estrategia de valorización del bioglicerol en productos de mayor valor agregado.

2. CONCLUSIONES

La elevada producción mundial de glicerol, subproducto de la industria del biodiésel, así como la disminución de su precio en el mercado internacional han permitido el avance de tecnologías para su valorización, de manera sostenible desde el punto de vista económico y ambiental. La transformación de glicerol en aditivos para combustibles oxigenados (monoacetina, diacetina y triacetina) es una metodología para su valorización.

En la presente revisión de literatura se encontró que la actividad catalítica (en términos de la conversión del glicerol y la selectividad) es fuertemente dependiente de la temperatura y el tiempo de reacción, siendo mayor entre mayor sean estas dos variables. Se encontró, además, que para obtener un mayor desempeño, el catalizador debe contener una acidez elevada. Se espera que al abordar la transformación del glicerol en acetinas, productos químicos con un elevado valor comercial, se pueda ampliar la economía del biodiésel.

Así mismo, se espera que la recopilación de información relevante en cuanto a transformación de glicerol en monoacetina, diacetina y triacetina, en presencia de catalizadores heterogéneos, permita cerrar la brecha de conocimiento relacionada con este tema de investigación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto INV2731 por el apoyo financiero en el desarrollo de este trabajo de investigación. C. González, J. Guzmán y D. Henao agradecen especialmente al Semillero en Energía y Medio Ambiente.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran la inexistencia de conflicto de interés con institución o asociación comercial de cualquier índole.

3. REFERENCIAS

- [1]. C. Agbim, F. Araya, K. M. Faust, and D. Harmon, "Subjective Versus Objective Energy Burden: A Look at Drivers of Different Metrics and Regional Variation of Energy Poor Populations", *Energy Policy*, vol. 144, pp. 111616, 2020, doi: 10.1016/j.enpol.2020.111616.
- [2]. C. Giorio, et al., "Sustainability of Using Vineyard Pruning Residues as an Energy Source: Combustion Performances and Environmental Impact", *Fuel*, vol. 243, pp. 371-380, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.01.128.
- [3]. A. Rempel and J. Gupta, "Conflicting Commitments? Examining Pension Funds, Fossil Fuel Assets and Climate Policy in the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)," *Energy Research & Social Science*, vol. 69, pp. 101736, 2020, doi: 10.1016/j.erss.2020.101736.
- [4]. N. Wood and K. Roelich, "Tensions, Capabilities, and Justice in Climate Change Mitigation of Fossil Fuels", *Energy Research & Social Science*, vol. 52, pp. 114-122, 2019, doi: 10.1016/j.erss.2019.02.014.

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3816>

- [5]. L. Dai, et al., "A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass", *Sci. Total Environ*, vol. 749, p. 142386, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142386.
- [6]. M. N. Uddin, J. Taweekun, K. Techato, M. A. Rahman, M. Mofijur, and M. G. Rasul, "Sustainable Biomass as an Alternative Energy Source: Bangladesh Perspective", *Energy Procedia*, vol. 160, pp. 648-654, 2019, doi: 10.1016/j.egypro.2019.02.217.
- [7]. M. Ebadian, S. Van Dyk, J. Mac Millan, and J. Saddier, "Biofuels Policies that Have Encouraged their Production and Use: An International Perspective", *Energy Policy*, vol. 147, pp. 111906, 2020, doi: 10.1016/j.enpol.2020.111906.
- [8]. D. Singh, D. Sharma, S. L. Soni, S. Sharma, P. Kumar Sharma, and A. Jhalani, "A Review on Feedstocks, Production Processes, and Yield for Different Generations of Biodiesel", *Fuel*, vol. 262, pp. 116553, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116553.
- [9]. S. Puricelli, G. Cardellini, S. Casadei, D. Faedo, A. EM van der Oever and M. Grosso, "A Review on Biofuels for Light-duty Vehicles in Europe", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 137, p. 110398, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110398.
- [10]. F. Saladini, N. Patrizi, F. M. Pulselli, N. Marchettini, and S. Bastianoni, "Guidelines for Energy Evaluation of First, Second and Third Generation Biofuels", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 66, pp. 221-227, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.07.073.
- [11]. D. Singh, et al., "A Comprehensive Review of Physicochemical Properties, Production Process, Performance and Emissions Characteristics of 2nd Generation Biodiesel Feedstock: *Jatropha Curcas*", *Fuel*, vol. 285, p. 119110, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119110.
- [12]. S. Tayari, R. Abedi, and A. Rahi, "Comparative Assessment of Engine Performance and Emissions Fueled with Three Different Biodiesel Generations", *Renewable Energy*, vol. 147, pp. 1058-1069, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.09.068.
- [13]. M. L. Savaliya and B. Z. Dholakiya, "Journal of Industrial and Engineering Chemistry Eco-friendly Process for Preparation of Biodiesel from WFO Over MTSA-Si Catalyst: An Innovative Approach for the Utilization of Side Product", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 64, pp. 352-366, 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2018.03.036.
- [14]. A. Ghasemi and M. Moosavi-nasab, "Production of Second-generation Biodiesel Using Low-quality Date Fruits", *Biotechnol Reports*, vol. 27, e00480, 2020, doi: 10.1016/j.btre.2020.e00480.
- [15]. M. Mofijur, M. G. Rasul, N. M. S. Hassan, and M. N. Nabi, "Recent Development in the Production of Third Generation Biodiesel from Microalgae", *Energy Procedia*, vol. 156, pp. 53-58, 2019, doi: 10.1016/j.egypro.2018.11.088.
- [16]. D. Singh, D. Sharma, S. L. Soni, S. Sharma, and D. Kumari, "Chemical Compositions, Properties, and Standards for Different Generation Biodiesels: A Review", *Fuel*, vol. 253, pp. 60-71, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.04.174.
- [17]. S. Prabakaran, R. Manimaran, T. Mohanraj, and M. Ravikumar, "Performance Analysis and Emission Characteristics of VCR Diesel Engine Fuelled with Algae Biodiesel Blends", *Materials Today: Proceedings*, vol. 45, pp. 2784-2788, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.08.348.
- [18]. R. L. McCormick, M. S. Graboski, T. L. Alleman, A. M. Herring, and K. S. Tyson, "Impact of Biodiesel Source Material and Chemical Structure on Emissions of Criteria Pollutants from a Heavy-duty Engine", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 9, pp. 1742-1747, 2001, doi: 10.1021/es001636t.

- [19]. S. Y. Chua et al., "Biodiesel Synthesis Using Natural Solid Catalyst Derived from Biomass Waste: A Review", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 81, pp. 41-60, 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2019.09.022.
- [20]. R. M. Balan-Chan and I. Elizalde, "Algunos aspectos de producción de diésel verde a partir de materias primas de segunda generación y la tecnología del hidrotatamiento", *Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica*, no. 31, pp. 1-15, 2018.
- [21]. M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, and B. Naja, "Environmental Impact Assessment of the Mechanical Shaft Work Produced in a Diesel Engine Running on Diesel/biodiesel Blends Containing Glycerol-derived Triacetin", *Journal of Cleaner Production*, vol. 223, pp. 466-486, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.106.
- [22]. C. Bing, J. Kasedo, Y. Hua, and K. Teong, "Biocatalysis and Agricultural Biotechnology Evaluation on Biodiesel Cold Flow Properties, Oxidative Stability and Enhancement Strategies: A Review", *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 24, p. 101514, 2020, doi: 10.1016/j.bcab.2020.101514.
- [23]. P. Kumar Sharma, D. Sharma, S. Lal Soni, and A. Jhalani, "Characterization of the Nonroad Modified Diesel Engine Using a Novel Entropy-VIKOR Approach: Experimental Investigation and Numerical Simulation", *Journal of Energy Resources Technology*, vol. 141, no. 8, 2019, doi: 10.1115/1.4042717.
- [24]. B. Chidambaranathan, S. Gopinath, R. Aravindraj, A. Devaraj, S. Gokula Krishnan, and J. K. S. Jeevaanathan, "The Production of Biodiesel from Castor Oil as a Potential Feedstock and its Usage in Compression Ignition Engine: A Comprehensive Review", *Materials Today Proceedings*, vol. 33, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.03.205.
- [25]. M. M. K. Bhuiya, M. G. Rasul, M. M. K. Khan, N. Ashwath, and A. K. Azad, "Prospects of 2nd Generation Biodiesel as a Sustainable Fuel. Part: 1 Selection of Feedstocks, Oil Extraction Techniques and Conversion Technologies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 55, pp. 1109-1128, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.04.163.
- [26]. H. Kurji et al., "Combustion Characteristics of Biodiesel Saturated with Pyrolysis Oil for Power Generation in Gas Turbines", *Renewable Energy*, vol. 99, pp. 443-451, 2016, doi: 10.1016/j.renene.2016.07.036.
- [27]. S. K. Patidar and H. Raheman, "Performance and Durability Analysis of a Single-cylinder Direct Injection Diesel Engine Operated with Water Emulsified biodiesel-diesel fuel blend," *Fuel*, vol. 273, p. 117779, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117779.
- [28]. O. Ogunkunle and N. A. Ahmed, "Performance Evaluation of a Diesel Engine Using Blends of Optimized Yields of Sand Apple (Parinari Polyandra) Oil Biodiesel", *Renewable Energy*, vol. 134, pp. 1320-1331, 2019, doi: 10.1016/j.renene.2018.09.040.
- [29]. H. M. Mahmudul, F. Y. Hagos, R. Mamat, A. A. Adam, W. F. W. Ishak, and R. Alenezi, "Production, Characterization and Performance of Biodiesel as an Alternative Fuel in Diesel Engines: A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 72, pp. 497-509, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.001.
- [30]. F. D. Pitt, A. M. Domingos, and A. A. C. Barros, "Purification of Residual Glycerol Recovered from Biodiesel Production", *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 29, pp. 42-51, 2019, doi: 10.1016/j.sajce.2019.06.001.
- [31]. B. Dou, Y. Song, C. Wang, H. Chen, and Y. Xu, "Hydrogen Production from Catalytic Steam Reforming of Biodiesel Byproduct Glycerol: Issues

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3816>

- and Challenges”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, pp. 950-960, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.11.029.
- [32]. F. Yang, M. A. Hanna, and R. Sun, “Value-Added Uses for Crude Glycerol—a byproduct of biodiesel production”, *Biotechnology for Biofuels*, vol. 5, no. 13, pp. 1-10, 2012, doi: 10.1186/1754-6834-5-13 .
- [33]. J. Kaur, A. Kumar, M. Kumar, and P. Gera, “Valorisation of Crude Glycerol to Value-added Products : Perspectives of Process Technology, Economics and Environmental Issues”, *Biotechnol. Reports*, vol. 27, e00487, 2020, doi: 10.1016/j.btre.2020.e00487.
- [34]. N. Vivek, et al., “Bioresource Technology Recent Advances in the Production of Value Added Chemicals and Lipids Utilizing Biodiesel Industry Generated Crude Glycerol as a Substrate – Metabolic Aspects, Challenges and Possibilities: An Overview”, *Bioresource Technology*, vol. 239, pp. 507-517, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.05.056.
- [35]. M. S. Ardi, M. K. Aroua, and N. A. Hashim, “Progress, Prospect and Challenges in Glycerol Purification Process: A Review”, vol. 42, pp. 1164-1173, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.10.091.
- [36]. C. E. Demaman Oro, M. Bonato, J. V. Oliveira, M. V. Tres, M. L. Mignoni, and R. M. Dallago, “A New Approach for Salts Removal from Crude Glycerin Coming from Industrial Biodiesel Production Unit”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 1, p. 102883, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.102883.
- [37]. M. R. Monteiro, C. L. Kugelmeier, R. S. Pinheiro, M. O. Batalha, and A. da Silva César, “Glycerol from Biodiesel Production: Technological Paths for Sustainability”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 88, pp. 109-122, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.02.019.
- [38]. C. Miner and Dalton NN, “Glycerine: An Overview,” *Chem Soc Monogr.* 1953, vol. 117, no. 212, pp. 1–27, 1953.
- [39]. J. M. Encinar, A. Pardal, N. Sánchez, and S. Nogales, “Biodiesel by Transesterification of Rape-seed Oil Using Ultrasound: A Kinetic Study of Base-catalysed Reactions”, *Energies*, vol. 11, no. 9, 2018, doi: 10.3390/en11092229.
- [40]. A. Villa, N. Dimitratos, C. E. Chan-Thaw, C. Hammond, L. Prati, and G. J. Hutchings, “Glycerol Oxidation Using Gold-containing Catalysts,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 48, no. 5, pp. 1403-1412, 2015, doi: 10.1021/ar500426g.
- [41]. G. Jia, B. He, W. Ma, and Y. Sun, “Thermodynamic Analysis Based on Simultaneous Chemical and Phase Equilibrium for Dehydration of Glycerol with Methanol”, *Energy*, vol. 188, p. 116021, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.116021.
- [42]. P. M. Veiga, A. C. L. Gomes, C. O. Veloso, and C. A. Henriques, “Acid Zeolites for Glycerol Etherification with Ethyl Alcohol: Catalytic Activity and Catalyst Properties”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 548, pp. 2-15, 2017, doi: 10.1016/j.apcata.2017.06.042.
- [43]. N. A. Roslan, S. Z. Abidin, A. Ideris, and D. V. N. Vo, “A Review on Glycerol Reforming Processes Over Ni-Based Catalyst for Hydrogen and Syngas Productions”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 36, pp. 18466-18489, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.211.
- [44]. Z. Mufrodi, R. Rochmadi, S. Sutijan, and A. Budiman, “Synthesis Acetylation of Glycerol Using Batch Reactor and Continuous Reactive Distillation Column”, *Engineering Journal*, vol. 18, no. 2, pp. 29-39, 2014, doi: 10.4186/ej.2014.18.2.29.
- [45]. J. Zhang and D. He, “Surface Properties of Cu/La2O3 and its Catalytic Performance in the Synthesis of Glycerol Carbonate and Monoacetin

- from Glycerol and Carbon Dioxide”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 419, pp. 31-38, 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2013.12.049.
- [46]. V. L. C. Gonçalves, B. P. Pinto, J. C. Silva, and C. J. A. Mota, “Acetylation of Glycerol Catalyzed by Different Solid Acids”, *Catalysis Today*, vol. 133-135, no. 1-4, pp. 673-677, 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.12.037.
- [47]. B. O. Dalla Costa, H. P. Decolatti, M. S. Legnoverde, and C. A. Querini, “Influence of Acidic Properties of Different Solid Acid Catalysts for Glycerol Acetylation”, *Catalysis Today*, vol. 289, pp. 222-230, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.09.015.
- [48]. A. Mendoza et al., “Selective Production of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde by Photo-Assisted Oxidation of Glycerol”, *Catalysis Today*, vol. 358, pp. 149-154, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.09.035.
- [49]. L. C. D. Coelho, N. M. L. Filho, R. P. V. Faria, A. F. P. Ferreira, A. M. Ribeiro, and A. E. Rodrigues, “Separation of Tartronic and Glyceric Acids by Simulated Moving Bed Chromatography”, *Journal of Chromatography A*, vol. 1563, pp. 62-70, 2018, doi: 10.1016/j.chroma.2018.05.052.
- [50]. Y. Bin Choi, N. Nunotani, and N. Imanaka, “Glyceraldehyde Production from Glycerol Over Pt/CeO₂-ZrO₂-Fe₂O₃/SBA-16 Catalysts Around Room Temperature in Open Air System”, *Materials Letters*, vol. 278, no. 3, p. 128392, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.128392.
- [51]. B. Ali, X. Lan, M. T. Arslan, S. Z. A. Gilani, H. Wang, and T. Wang, “Controlling the Selectivity and Deactivation Of H-ZSM-5 by Tuning B-Axis Channel Length for Glycerol Dehydration to Acrolein”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 88, pp. 127-136, 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.03.037.
- [52]. A. D. da Silva Ruy, R. M. de Brito Alves, T. L. Reis Hower, D. de Aguiar Pontes, L. S. Gomes Teixeira, and L. A. Magalhães Pontes, “Catalysts for Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol: A Review of Chemical Routes and Market”, *Catalysis Today*, In Press, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.06.035.
- [53]. R. X. Jiménez, A. F. Young, and H. L. S. Fernandes, “Propylene Glycol from Glycerol: Process Evaluation and Break-Even Price Determination”, *Renewable Energy*, vol. 158, pp. 181-191, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2020.05.126.
- [54]. G. Paniri, H. S. Ghaziaskar, and M. Rezaayat, “Ternary Solubility of Mono and Di-Tert-Butyl Ethers of Glycerol in Supercritical Carbon Dioxide”, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 55, no. 1, pp. 43-48, 2010, doi: 10.1016/j.supflu.2010.06.012.
- [55]. R. Huang and E. Y. Kim, “Catalytic Synthesis of Glycerol Tert-Butyl Ethers as Fuel Additives from the Biodiesel By-Product Glycerol”, *Journal of Chemistry*, vol. 2015, e-763854, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/763854>
- [56]. X. Ding et al., “A Novel Route to Synthesis of Glycerol Dimethyl Ether from Epichlorohydrin with High Selectivity”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 70, pp. 400-406, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.09.008.
- [57]. S. Bagheri, N. M. Julkapli, and W. A. Yehye, “Catalytic Conversion of Biodiesel Derived Raw Glycerol to Value Added Products”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 41, pp. 113-127, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.08.031.
- [58]. S. A. N. M. Rahim et al., “A Review of Recent Developments on Kinetics Parameters for Glycerol Electrochemical Conversion – A By-Product of Biodiesel”, *Science of the Total Environment*, vol. 705, p. 135137, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135137.

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3816>

- [59]. C. Zhang, T. Wang, X. Liu, and Y. Ding, "Cu-Promoted Pt/Activated Carbon Catalyst for Glycerol Oxidation to Lactic Acid", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 424, pp. 91-97, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.08.018.
- [60]. A. Casas, J. R. Ruiz, M. J. Ramos, and Á. Pérez, "Effects of Triacetin on Biodiesel Quality", *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 8, pp. 4481-4489, 2010, doi: 10.1021/ef100406b.
- [61]. M. Jafari et al., "Multivariate Analysis of Performance and Emission Parameters in a Diesel Engine Using Biodiesel and Oxygenated Additive", *Energy Conversion and Management*, vol. 201, p. 112183, 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2019.112183.
- [62]. L. J. Konwar et al., "Shape Selectivity and Acidity Effects in Glycerol Acetylation with Acetic Anhydride: Selective Synthesis of Triacetin Over Y-Zeolite and Sulfonated Mesoporous Carbons", *Journal of Catalysis*, vol. 329, pp. 237-247, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.05.021.
- [63]. S. A. Rane, S. M. Pudi, and P. Biswas, "Esterification of Glycerol with Acetic Acid Over Highly Active and Stable Alumina-Based Catalysts: A Reaction Kinetics Study", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, vol. 30, no. 1, pp. 33-45, 2016, doi: 10.15255/CABEQ.2014.2093.
- [64]. N. Mansir, Y. H. Taufiq-yap, U. Rashid, and I. M. Lokman, "Investigation of Heterogeneous Solid Acid Catalyst Performance on Low Grade Feedstocks for Biodiesel Production: A Review", *Energy Conversion and Management*, vol. 141, pp. 171-182, 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2016.07.037.
- [65]. S. Karnjanakom, P. Maneechakr, C. Samart, and G. Guan, "Ultrasound-Assisted Acetylation of Glycerol for Triacetin Production Over Green Catalyst: A Liquid Biofuel Candidate", *Energy Conversion and Management*, vol. 173, pp. 262-270, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.07.086.
- [66]. S. S. Kale et al., "Understanding the Role of Keggin Type Heteropolyacid Catalysts for Glycerol Acetylation Using Toluene as an Entrainer", *Applied Catalysis A: General*, vol. 527, pp. 9-18, 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.08.016.
- [67]. J. Bonet, J. Costa, R. Sire, J. Reneaume, and A. Elena, "Revalorization of Glycerol: Comestible Oil from Biodiesel Synthesis", *Food and Bioprocess Processing*, vol. 87, no. 3, pp. 171-178, 2009, doi: 10.1016/j.fbp.2009.06.003.
- [68]. J. Sun, X. Tong, L. Yu, and J. Wan, "An Efficient and Sustainable Production of Triacetin from the Acetylation of Glycerol Using Magnetic Solid Acid Catalysts Under Mild Conditions", *Catalysis Today*, vol. 264, pp. 115-122, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.07.011.
- [69]. J. Liu, Z. Wang, Y. Sun, R. Jian, P. Jian, and D. Wang, "Selective Synthesis of Triacetin from Glycerol Catalyzed by HZSM-5/MCM-41 Micro/Mesoporous Molecular Sieve", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, no. 5, pp. 1073-1078, 2019, doi: 10.1016/j.cjche.2018.09.013.
- [70]. S. Kale, S. B. Umbarkar, M. K. Dongare, R. Eckelt, U. Armbruster, and A. Martin, "Selective Formation of Triacetin by Glycerol Acetylation Using Acidic Ion-Exchange Resins as Catalyst and Toluene as an Entrainer", *Applied Catalysis A: General*, vol. 490, pp. 10-16, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.10.059.
- [71]. R. Jothi Ramalingam, T. Radhika, F. Adam, and T. H. Dolla, "Acetylation of Glycerol Over Bimetallic Ag-Cu Doped Rice Husk Silica Based Biomass

- Catalyst for Bio-Fuel Additives Application”, *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 187-194, 2016, doi: 10.1007/s40090-016-0073-0.
- [72]. U. I. Nda-Umar, I. Ramli, E. N. Muhamad, Y. H. Taufiq-Yap, and N. Azri, “Synthesis and Characterization of Sulfonated Carbon Catalysts Derived from Biomass Waste and Its Evaluation in Glycerol Acetylation”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020, doi: 10.1007/s13399-020-00784-0.
- [73]. G. Dizoğlu and E. Sert, “Fuel Additive Synthesis by Acetylation of Glycerol Using Activated Carbon/Uio-66 Composite Materials”, *Fuel*, vol. 281, no. July, p. 118584, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118584.
- [74]. P. S. Reddy, P. Sudarsanam, G. Raju, and B. M. Reddy, “Synthesis of Bio-Additives: Acetylation of Glycerol Over Zirconia-Based Solid Acid Catalysts”, *Catalysis Communications*, vol. 11, no. 15, pp. 1224-1228, 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2010.07.006.
- [75]. I. Kim, J. Kim, and D. Lee, “A Comparative Study on Catalytic Properties of Solid Acid Catalysts for Glycerol Acetylation at Low Temperatures”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 148-149, pp. 295-303, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.11.008.
- [76]. V. V. Bokade, “Synthesis of Oxygenated Fuel Additives Via Acetylation of Bio-Glycerol Over H₂SO₄ Modified Montmorillonite K10 Catalyst”, *Progress in Petrochemical Science*, vol. 1, no. 1, pp. 1-5, 2018, doi: 10.31031/pp.2018.01.000501.
- [77]. M. S. Khayoon and B. H. Hameed, “Acetylation of Glycerol to Biofuel Additives Over Sulfated Activated Carbon Catalyst”, *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 19, pp. 9229-9235, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.07.035.
- [78]. P. U. Okoye, A. Z. Abdullah, and B. H. Hameed, “Synthesis of Oxygenated Fuel Additives Via Glycerol Esterification with Acetic Acid Over Bio-Derived Carbon Catalyst”, *Fuel*, vol. 209, pp. 538-544, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.08.024.
- [79]. A. B. S. Neto et al., “A Comparative Study on Porous Solid Acid Oxides as Catalysts in the Esterification of Glycerol with Acetic Acid”, *Catalysis Today*, vol. 349, no. November 2017, pp. 57-67, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.05.057.
- [80]. L. N. Silva, V. L. C. Gonçalves, and C. J. A. Mota, “Catalytic Acetylation of Glycerol with Acetic Anhydride”, *Catalysis Communications*, vol. 11, no. 12, pp. 1036-1039, 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2010.05.007.