



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE CERIO Y ALUMINIO Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA DESHIDRATACIÓN DEL GLICEROL

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CERIUM AND ALUMINIUM OXIDES AND CATALYTIC EVALUATION IN THE DEHYDRATION OF GLYCEROL

M. Martínez-Rico¹, J. Aguilar-Pliego*, J. Pérez-Pariente², C. Márquez², M. Viniegra³, N. Martín³

¹UAM-Azcapotzalco: Av. San Pablo 180 Reynosa Tamaulipas, 02200, CDMX, México.

²Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC, Madrid, España.

³UAM-Iztapalapa, Dpto. Química, Av. San Rafael Atlixco 186, 09340 CDMX, México.

Recibido 20 de Febrero de 2017; Aceptado 26 de Enero de 2018

Resumen

Este trabajo muestra la síntesis de dos catalizadores, -Pt/CeO₂ y Pt/γ-Al₂O₃. Estos fueron caracterizados por XRD, adsorción/desorción de nitrógeno, TPD de amoníaco, TPR de hidrógeno y TEM, y evaluados en la transformación del glicerol. Los resultados de actividad catalítica mostraron que ambos catalizadores son activos y el Pt/γ-Al₂O₃ presentó una mayor selectividad a la acroleína, en tanto que en el catalizador Pt/CeO₂ la selectividad fue mayor hacia la hidroxiacetona. Esto se explica por las diferencias en acidez de los catalizadores.

Palabras clave: glicerina, deshidratación, acroleína, Pt/γ-Al₂O₃, Pt/CeO₂.

Abstract

This work shows the study of two catalysts, - Pt/γ-Al₂O₃ and Pt/CeO₂, to transform the glycerol, through dehydration reaction, highlighting the synthesis and physicochemical characterization of the cerium and aluminum oxides contains platinum. Preliminary results show the catalytic activity favored selectivity to acrolein in the case of Pt/γ-Al₂O₃ catalyst, and the selectivity is to hydroxyacetone in case of Pt/CeO₂ catalyst.

Keywords: glycerol, dehydration, acrolein, Pt/γ-Al₂O₃, Pt/CeO₂.

1 Introducción

Con la demanda de energía en rápido crecimiento, se ha dedicado la máxima atención a la biomasa y a la conversión de materiales de biomasa relacionada en combustibles y productos químicos, tales como el biodiesel. El biodiesel es producido a partir de una gran variedad de cultivos oleaginosos, de grasas animales y aceites vegetales por la reacción de transesterificación, su producción en los últimos años ha experimentado un incremento muy elevado; uno de los subproductos importantes en la reacción de transesterificación es el glicerol. Diversos tipos de aceites vegetales se han utilizado como sistemas modelo para la síntesis de biocombustibles (Díaz de León y Sánchez, 2016). El glicerol por ser producto secundario de esta reacción, se ha convertido en una interesante materia prima adecuada para la producción de productos químicos de alto valor (Katryniok y col.,

2010; López-Pedrajas y col., 2016).

La transformación de glicerol (propano-1,2,3-triol) en acroleína (2-propenal) y alcohol alílico (1-propanol), compuestos usados como materia prima de otras sustancias, se obtienen por un proceso de deshidratación/deshidrogenación que se lleva a cabo con catalizadores heterogéneos (Rao y col., 2007). El uso de catalizadores sólidos en la transformación de glicerol tiene la ventaja de que los reactivos son baratos (agua y glicerol) y no son tóxicos; además, después de la reacción el catalizador sólido es fácil de separar y en su caso, de regenerar y reutilizar (Martin y col., 2015).

La acroleína es un aldehído insaturado con un alto potencial sintético y técnico debido a la conjugación del grupo carbonilo con un grupo vinilo, tiene diversos usos y aplicaciones: como plaguicida para controlar algas, plantas acuáticas, bacterias y moluscos, como intermediario en la síntesis de colorantes o en la producción de materiales de

* Autor para la correspondencia. E-mail: apj@correo.azc.uam.mx
doi: 10.24275/10.24275/uam/izt/dcibi/revmexingquim/2018v17n2/Martinez
issn-e: 2395-8472

construcción, como materia prima básica para la producción del aminoácido DL-metionina, etc. (Félix y col. 1997).

La acroleína es comercialmente producida por la oxidación selectiva del propileno sobre óxidos metálicos mixtos de BiMoOx (Jo, y col., 2007). Se reportó en la literatura un estudio para la obtención de acroleína usando catalizadores soportados ácidos donde se mostró que hay una relación entre la actividad y los sitios ácidos del catalizador (Liu y col., 2014).

La alúmina es un material muy versátil usado como soporte de catalizadores ya que posee propiedades importantes como son su alta área superficial, su acidez y su estabilidad térmica. Por otra parte, la ceria posee propiedades ácido-base y redox que tienen efecto en la dispersión y en la disminución de deposición de coque en catalizadores soportados a base de metales.

Por lo tanto, en este trabajo se sintetizaron y caracterizaron dos catalizadores soportados de Pt/CeO₂ y Pt/ γ -Al₂O₃, con el fin de evaluarlos en la reacción de transformación del glicerol en fase gas.

2 Metodología

2.1 Síntesis del catalizador

Los catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/CeO₂ se obtuvieron en dos etapas de preparación. Primero, la síntesis de los soportes de ceria y γ -alúmina por el método de precipitación. Luego, para el depósito del metal en los catalizadores se usó la técnica de impregnación a humedad incipiente usando un contenido de platino de 1% en peso.

Para la síntesis del soporte γ -alúmina los materiales que se utilizaron fueron: NH₄HCO₃ 0.0125M (98% Aldrich) y Al(NO₃)₃·9H₂O, ambos disueltos en 250 ml de agua desionizada. También se utilizó una solución de hidróxido de sodio NaOH 1M (99% Aldrich) para controlar el pH (Suprun y col., 2009).

Para el soporte de ceria se usaron 2.17g de Ce(NO₃)₃·6H₂O 0.02M (99% Aldrich), y 0.9675 K₂CO₃ 0.028M (99% Aldrich), ambos reactivos disueltos en 250 ml de agua desionizada (Atia y col., 2008).

Para los catalizadores de Pt se usó como precursor Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (99%, Aldrich).

2.2 Caracterización

Los materiales se caracterizaron por Difracción de Rayos X (XRD), en un difractor marca Phillips, por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en un microscopio Supra VP marca Carl Zeiss y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en un microscopio Jeol. Por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian. Para la reducción a temperatura programada (TPR) y la desorción a temperatura programada (TPD), se usó un equipo marca Bel-Cat. Las propiedades texturales se obtuvieron por fisisorción de nitrógeno (Método BET) en un equipo Micromeritics 2000.

2.3 Actividad catalítica

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de transformación de glicerol en fase gas a presión atmosférica.

El sistema de reacción consta de tres etapas: i) el sistema de alimentación que se realiza mediante un evaporador a 310°C; ii) el sistema de reacción donde se encuentra el reactor (de vidrio de lecho fijo y flujo continuo) a 325°C; y iii) el sistema de obtención de productos de reacción, mediante un condensador donde se recircula agua por medio de una bomba a una temperatura de 0 a 5°C, a presión atmosférica.

La solución de alimentación al evaporador fue de 10% W/W glicerina-agua, la cual se suministró por medio de una bomba de pistón con una velocidad de 4mL/h y un volumen de 6 mL. Para los ensayos de actividad se utilizó como tiempo de contacto W/F= 4.15 g²/min/mol. El catalizador se pre-trató con flujo de hidrógeno a 15 mL/min a 325°C durante 30 minutos (Martínez, 2013).

La reacción se realizó con flujo de nitrógeno con una velocidad de 15mL/min y las muestras obtenidas se analizaron en un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer, modelo Clarus 580, detector de ionización de flama y columna Elite-Wax).

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización

Para confirmar la fase que se sintetizó con cada uno de los soportes (CeO₂ y γ -Al₂O₃), se realizó el análisis por difracción de rayos X de polvos.

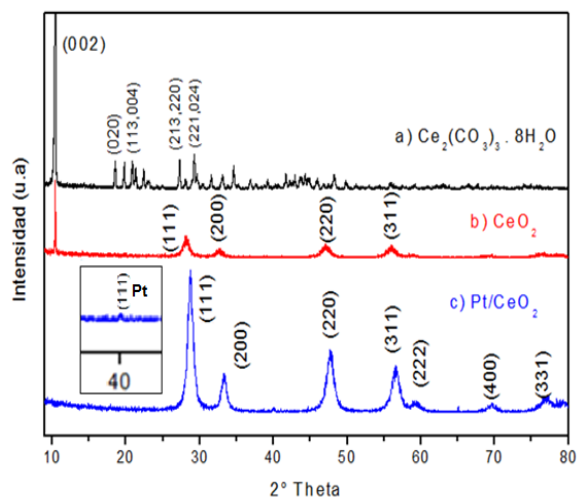


Fig. 1. Patrones de XRD: a) Precursor: $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, b) CeO_2 y c) Pt/CeO_2 .

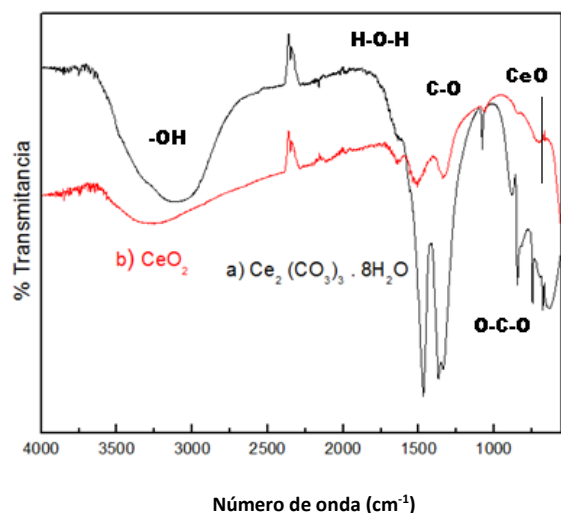


Fig. 2. Espectros de FT-IR: a) Precursor: $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y b) CeO_2 .

En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X (XRD), del precursor y el catalizador Pt/CeO_2 . En el precursor $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se observa la fase del CeO_2 con sus planos característicos: (111), (200), (220), (311), (400) y (331), lo cual confirma la obtención de esta fase. Así mismo, se calculó el tamaño de partícula de CeO_2 con la ecuación de Scherrer (Potdar y col., 2002), arrojando un resultado de 8 nm. En el catalizador de Pt/CeO_2 se observan los planos característicos del CeO_2 : (111), (200), (220), (311), (222), (400) y (331) y además se observa, uno de los planos característicos del platino (111) (Daiguebonn y col., 2001).

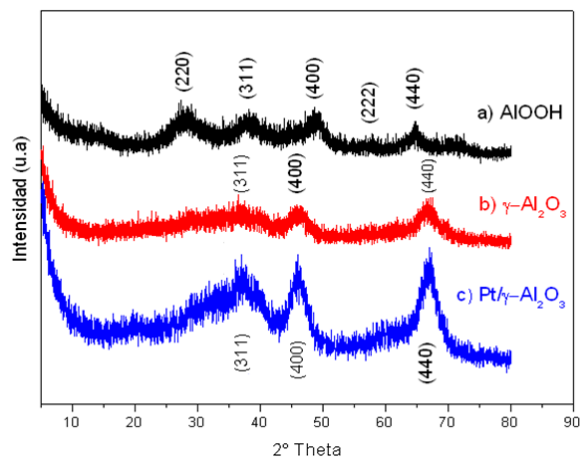


Fig. 3. Patrones de XRD: a) Precursor de bohemita: AlOOH , b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y c) $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

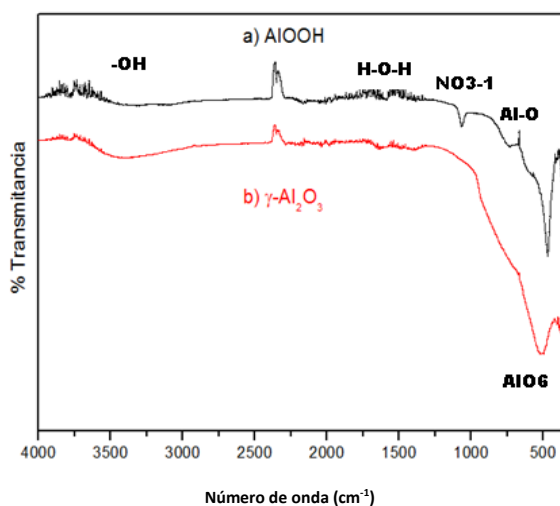


Fig. 4. Espectros FT-IR: a) Precursor de Bohemita: AlOOH y b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la Figura 2 se muestra el espectro de (FT-IR) del precursor de $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y del CeO_2 mostrando que las bandas correspondientes a los carbonatos se vuelven muy débiles y se tiene una banda ancha que corresponde a Ce-O en 500 cm^{-1} (McDevity y col., 1964).

Los patrones de difracción del precursor de la γ -alúmina ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) se muestran en la Figura 3, cuyos planos son: (220), (311), (400) y (440). También, aparecen los picos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con sus planos característicos (311), (400) y (440). Por último, se observa en el catalizador de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que los planos del soporte (311), (400) y (440) permanecen. Se calculó el tamaño de partícula de la γ -alúmina, obteniendo un valor de 5 nm.

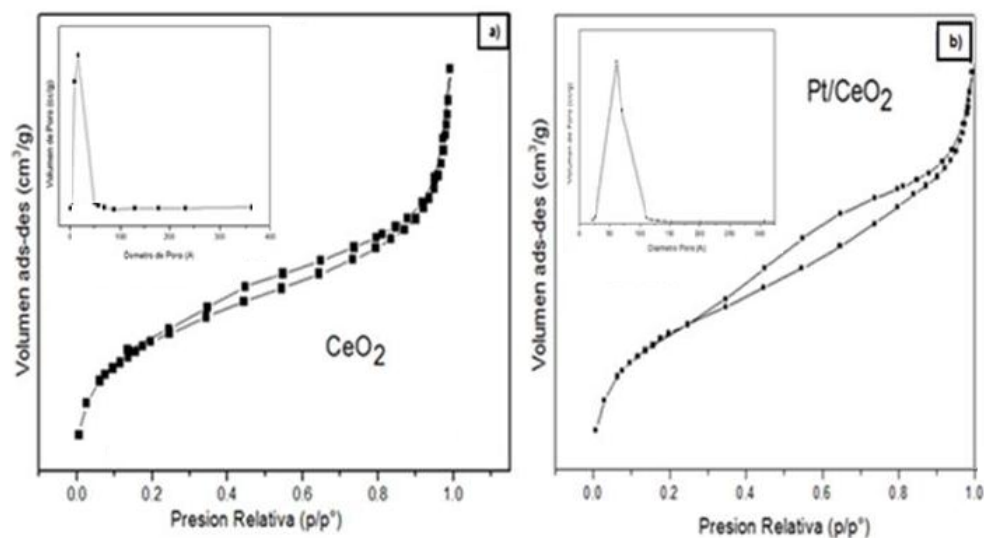


Fig. 5. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro del (a) CeO₂ y (b) Pt/CeO₂.

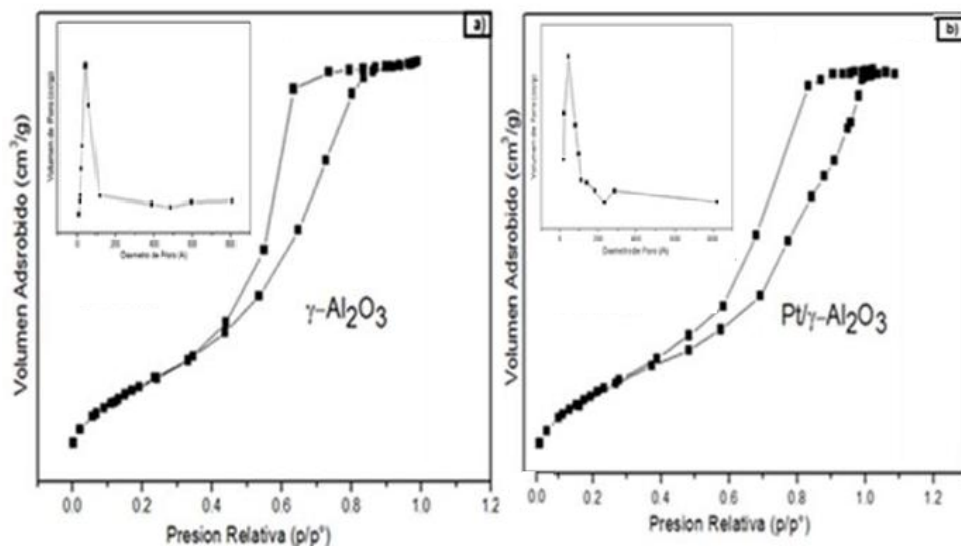


Fig. 6. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro del (a) γ -Al₂O₃ y (b) Pt/ γ -Al₂O₃.

Cabe resaltar que, los picos característicos de la alúmina no cambian al impregnar el platino en el soporte, esto puede ser debido a una alta dispersión, esto es, un tamaño de cristal pequeño o al enmascaramiento de la señal por el soporte. Este comportamiento se da cuando se tiene bajo contenido metal en el soporte (Potdar y col., 2007).

En la Figura 4 se presentan los espectros de infrarrojo (FT-IR) del precursor (Al(NO₃)₃·9H₂O) y del soporte γ -Al₂O₃, en los cuales se observan las frecuencias características para el aluminio, en la

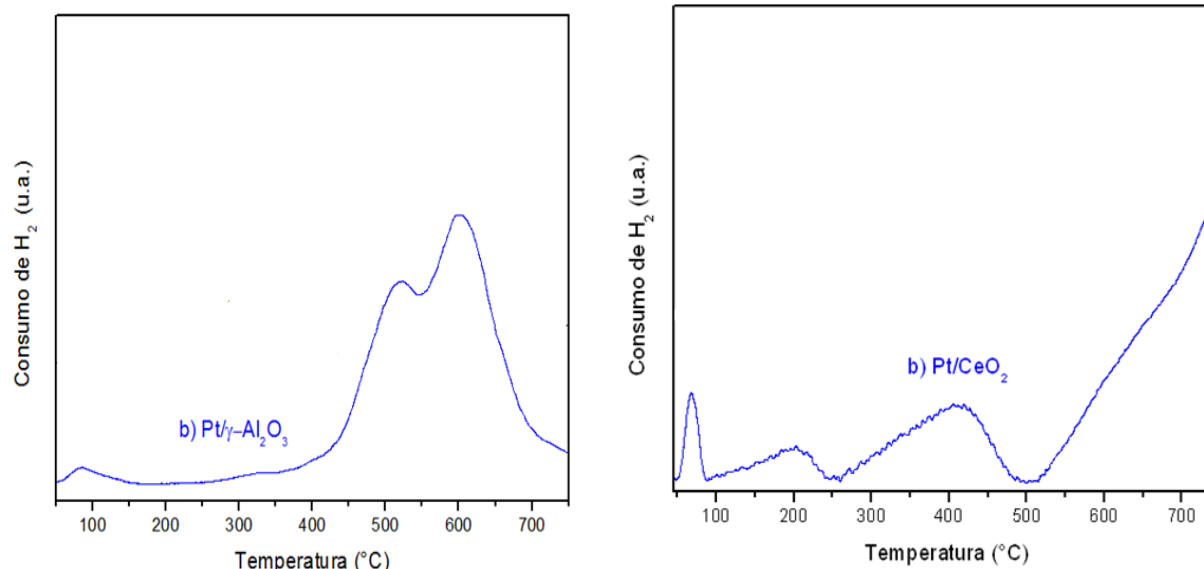
región de 500 cm⁻¹ que se asigna a las vibraciones de los octaedros AlO₆. Esto es, que la fase de γ -Al₂O₃ presenta una coordinación octaédrica (Urretavizcaya y col., 1998; Marquez-Alvarez y col., 2008). No se observan picos en la región con longitud de onda en 1380 cm⁻¹, lo cual indica que el polvo calcinado (bohemita) forma γ -Al₂O₃ libre de iones de NO₃⁻¹.

En las Figuras 5 y 6 se observan los resultados del análisis de adsorción-desorción de nitrógeno (BET) de los soportes.

Tabla 1. Propiedades texturales de las muestras

Material	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)	Diámetro de partícula (nm)
CeO ₂	80	1.13	4.42	-
Pt/CeO ₂	72.17	0.93	4.58	8
γ-Al ₂ O ₃	351.77	1	4.65	-
γ-Pt/Al ₂ O ₃	303.74	0.53	4.73	9

*Obtenido por TEM

Fig. 7. TPR-H₂ : a) Pt/γ-Al₂O₃; b) Pt/CeO₂.

La forma de las isotermas de adsorción-desorción es de tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC e indica que ambos materiales, ceria y γ-alúmina, son mesoporosos. Además, se observa en ambas isotermas un ciclo de histéresis que aparece en el intervalo de multicapas asociándose con el fenómeno de condensación capilar en la estructura de los mesoporos (Chuak y col., 2000).

En la Tabla 1 se resumen las propiedades texturales de los materiales sintetizados, donde se observa que la γ-Al₂O₃ tiene un área específica superficial mayor que la de CeO₂. Estos resultados concuerdan con la literatura (Damyanova y col., 2002). No obstante, el diámetro de poro es similar, aproximadamente de 4.5 nm, tanto en los soportes como en los catalizadores, indicativo de la mesoporosidad de los mismos.

En la Figura 7.a se muestra el perfil del análisis de TPR de H₂ para el catalizador de Pt/CeO₂. Se observan dos picos: el primero en el intervalo de 100°C a 250°C que se asigna a la reducción de las especies oxidadas de Pt; el segundo pico se ubica entre 350-450 °C que

se asigna a la reducción de partículas de óxido de Pt que están más fuertemente enlazadas al soporte. Una parte importante en el consumo de hidrógeno en estos procesos de reducción, corresponden a la transformación de Pt⁴⁺ a Pt⁰ (Urretavizcaya y col., 1998; Wang y Gorte, 2003). El consumo de hidrógeno a temperaturas mayores a 500 °C está asociado a la reducción del soporte (Damyanova y col., 2002).

En la Figura 7.b se observa el perfil de TPR de H₂ para el catalizador Pt/γ-Al₂O₃. Hay diferencias con relación al perfil del Pt/CeO₂, el primer pico de reducción se ubica en los 100°C; en tanto que el segundo y tercer pico están desplazados a una temperatura mayor, en alrededor de 500 y 600°C, esto es, que hay una interacción mayor del metal con el soporte. Este consumo de hidrógeno puede ser atribuido a la reducción de PtO₂ a PtO (Lieske y col., 1983; Arteaga y col., 1999).

Estas diferencias observadas en los perfiles de TPR-H₂ de ambos catalizadores muestran un efecto claro del soporte en la reducción del metal, lo

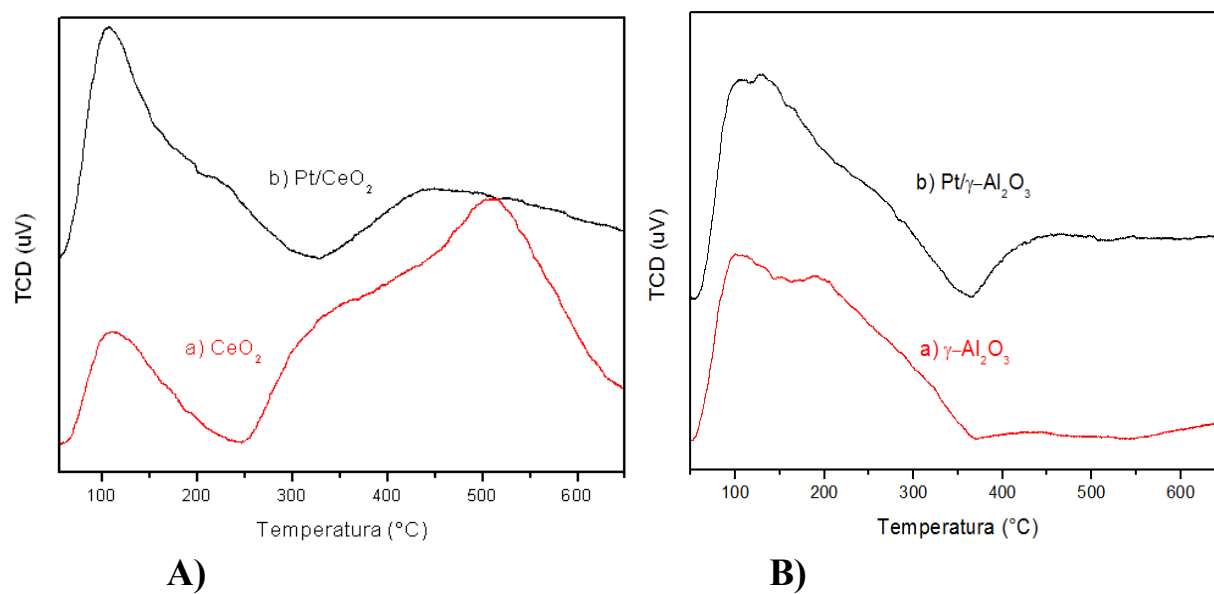


Fig. 8. A) TPD-NH₃: a) CeO₂; b) Pt/CeO₂; B) a) Pt/γ-Al₂O₃; b) γ-Al₂O₃.

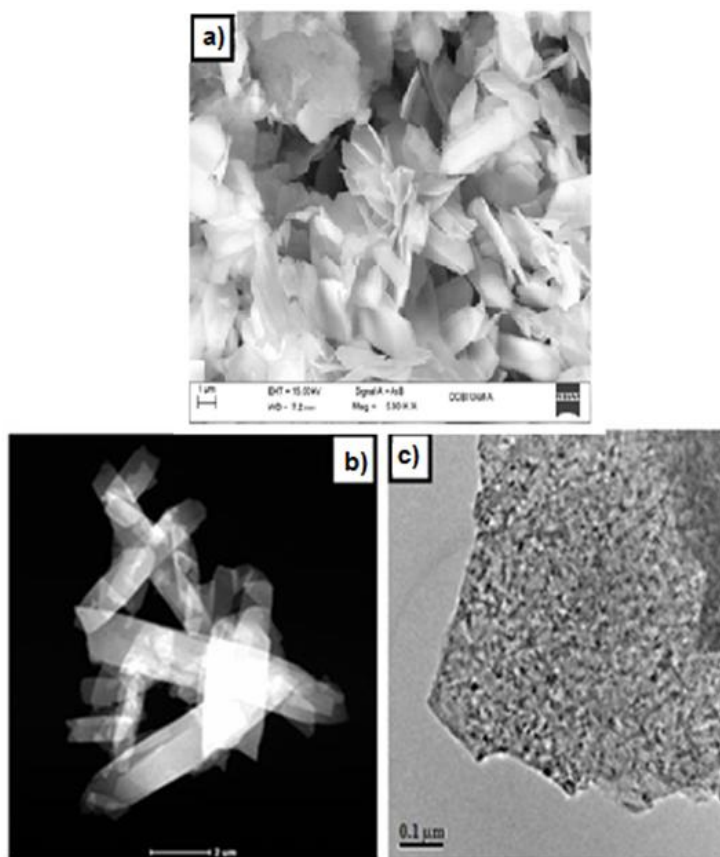


Fig. 9. Imágenes de Microscopia electrónica de transmisión y de barrido: (a) y (b) CeO₂; (c) Pt/CeO₂.

que puede contribuir con diferencias en la actividad catalítica. A 300 °C existen especies reducibles en el catalizador Pt/CeO₂ que no están presentes en el catalizador soportado en alúmina.

En la fig. 8.a se observan los perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada del soporte y del catalizador Pt/CeO₂, donde a los 120°C aproximadamente, se muestran picos de acidez débil, a la temperatura de 350°C se observan picos de acidez media y por último a la temperatura de 550°C se observa la acidez fuerte. Para el catalizador se observan los tres tipos de acidez: a 110°C y 190°C se muestra la acidez débil, la fuerza media a los 210°C y por último, la acidez fuerte a los 450°C.

En la fig. 8.b se muestran los perfiles de desorción a temperatura programada del soporte (γ -Al₂O₃) y del catalizador (Pt/ γ -Al₂O₃), donde también, se observa un comportamiento similar entre ambos y se presentan los tres tipos de acidez.

A partir del cálculo de las áreas bajo las curva de desorción de amoníaco y las temperaturas máximas a las cuales se desorbió el amoníaco se obtuvo la cantidad de sitios ácidos totales, en milimol de NH₃ por gramo de catalizador, para todos los materiales (Tabla 2). Se observa una mayor acidez en la alúmina que en la ceria. Además, es de notar que hay una disminución de la acidez en ambos catalizador con relación al soporte.

En la fig. 9 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del soporte de ceria donde se observan (Fig. 9.a) formas de barras asimétricas, y en la imagen de microscopía electrónica transmisión (TEM) (Fig. 9.b) se observan las barras a mayor acercamiento mostrando el apilamiento no ordenado de estas barras, que parecieran estar huecas. En la Fig. 9.c una imagen de TEM del Pt/CeO₂ muestra a las partículas de Pt dispersas en la ceria.

Los tamaños de partículas en Pt/CeO₂ y Pt/ γ -Al₂O₃ estuvieron en el intervalo de 8-10 nm.

3.2 Evaluación catalítica

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de transformación de glicerol en fase gas a 325 °C y presión atmosférica, usando una relación de W/F=4.15 g·min/mol. En la Figura 10 se muestra la conversión total de los catalizadores de Pt/CeO₂ y Pt/ γ -Al₂O₃. Se observa que ambos materiales tienen valores de conversión altos (40-50%) y se mantiene estable por 90 minutos; sin embargo el catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃ muestra una actividad ligeramente mayor, que podría explicarse en términos de la acidez del catalizador (Tabla 2), ya que ésta es mayor en Pt/ γ -Al₂O₃ que en Pt/CeO₂.

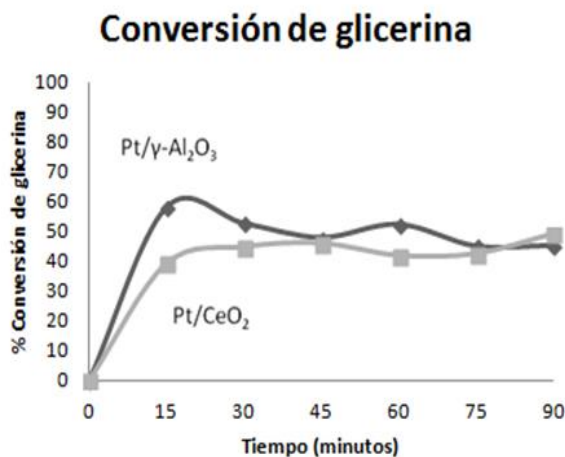


Fig. 10. %Conversión en la reacción de glicerol para Pt/CeO₂ y Pt/ γ -Al₂O₃ (W/F=4.15 g·min/mol; T=325 °C; m=50 mg).

Tabla 2. Resultados de acidez obtenida por TPD-NH₃.

Material	T (máxima) °C	Fuerza ácida	Acidez mmol NH ₃ /g	Acidez Total mmol NH ₃ /g
Pt/CeO ₂	110	Débil	0.2323	
	190	Débil		
	210	Media	0.0243	0.3232
	450	Fuerte	0.0697	
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	120	Débil	0.288	
	220	Media	0.135	0.624
	550	Fuerte	0.201	

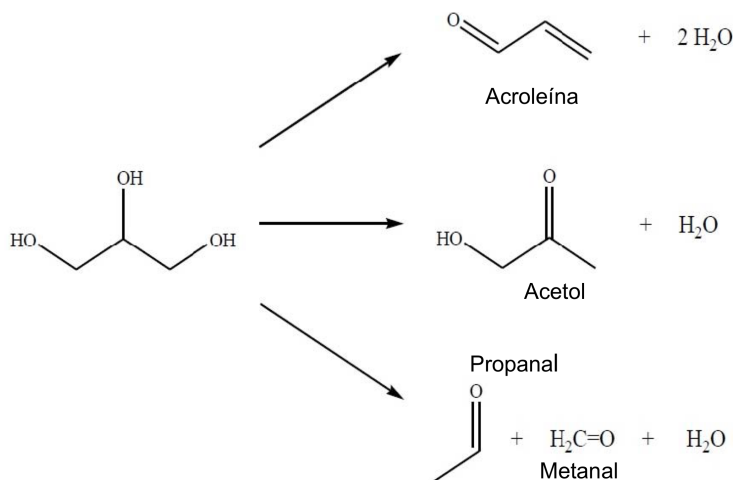


Fig. 11. Esquema de la reacción de glicerol.

Tabla 3. Porcentajes de selectividad molar a 45 minutos de reacción (W/F=4.15 g.min/mol; T=325 °C; m=50 mg)

Catalizador	%S				
	Acetol	Acroleína	Propanal	Acetaldehído	Al. Alílico
Pt/CeO ₂	46	36	10	6	2
Pt/γ-Al ₂ O ₃	18	46	19	11	6

El glicerol es una molécula muy reactiva debido a la presencia de los grupos alcohol primario y secundario que pueden ser reemplazados por otros grupos. El esquema de reacción es muy complejo, ya que en presencia de sitios ácidos se presenta la deshidratación y en presencia de sitios metálicos puede haber hidrogenación o hidrogenólisis por la ruptura de enlaces C-O o C-C de la molécula de glicerol, por tanto se puede tener una gran gama de productos. En la Figura 11 se presenta un esquema sencillo de la transformación catalítica de glicerol.

Bajo las condiciones estudiadas, los productos de reacción obtenidos fueron: acroleína, propanal, acetol, acetaldehído y alcohol alílico. Se calculó la selectividad de reacción para ambos catalizadores y se observó que los productos mayoritarios fueron acroleína, propanal y acetol, en tanto que los otros dos productos se obtuvieron en menor proporción (Figura 12). La selectividad hacia la acroleína fue mayor en el Pt/γ-Al₂O₃, mientras que para el catalizador de Pt/CeO₂ la selectividad preferente fue hacia el acetol.

En la literatura (Vasconcelos-Santiago y col., 2011; Martínez-Rico y col., 2016) se reporta que la mayor selectividad hacia la acroleína es consecuencia

de la concentración y naturaleza de los sitios ácidos, que favorece la reacción de deshidratación del glicerol. En tanto que, la obtención del alcohol alílico puede ocurrir en dos etapas, una por la deshidratación para formar la acroleína y la otra, por una hidrogenación para formar el alcohol alílico (García-Delgado y col., 2014). La selectividad mayor de acroleína en el Pt/γ-Al₂O₃ puede atribuirse a su alta área superficial y acidez.

Sin embargo, la obtención del acetol (1-hidroxiacetona) se deriva de la protonación del hidroxilo terminal del glicerol. Esta es una reacción menos probable de acuerdo a varios cálculos teóricos (Nimlos y col., 2006) que analizan mecanismos exclusivamente tipo ácido-base. Sin embargo, el acetol es termodinámicamente más estable que la acroleína, por lo que la primera conclusión que podemos obtener es que el tiempo de residencia de los intermediarios de reacción son mayores en el catalizador soportado en ceria. Además, se ha mostrado que puede intervenir un mecanismo tipo rédox (Liu y col., 2015) y la existencia de este mecanismo puede también explicar la selectividad hacia acetol en este sistema. El comportamiento de reducción de este catalizador es

una evidencia en favor de esta interpretación.

Conclusiones

Se sintetizaron soportes de óxido de cerio y óxido de aluminio (γ -alúmina), con tamaño nanométrico. La morfología del CeO_2 fue en barras desordenadas, en comparación con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que presenta una morfología de pequeños aglomerados de partículas no uniformes.

Ambos materiales resultaron ser materiales mesoporosos, con diámetros de poro comparables entre ellos. La acidez de los soportes fue mayor en el Pt/CeO_2 , que en el $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Al depositar el metal, la acidez disminuyó. Los tamaños de partícula de Pt fueron mayores de 10 nm.

Ambos catalizadores fueron activos en la reacción de deshidratación de glicerol en las condiciones estudiadas. Las conversiones totales a los productos estuvieron entre 45-60%. Los productos mayoritarios fueron la acroleína y el acetol. La selectividad mayor fue hacia acroleína en el catalizador de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y hacia el acetol en el Pt/CeO_2 . Esto se explica en términos de la acidez y los sitios rédox de los materiales estudiados.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo en los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) al Dr. Leonardo González (UAM-A). Además, se agradece el apoyo financiero otorgado por el Proyecto de RED Prodep. Catálisis Ambiental N° 12412820 2015.

Referencias

- Atia, H., Armbruster, U., Martin, A. (2008). Dehydration of glicerol in phase gas using heteropolyacid catalysts. *Journal of Catalysis* 258, 71-82.
- Arteaga G., Choren, E., Homez I., Zarraga J. y Buriel M. (1999). Infrared study of interaction between the carbon monoxide and support in platinum-supported catalysts. *Revista Tecnica de la Facultad de Ingenieria Universidad del Zulia* 22, 18-27.
- Damianova S., Pérez C.A., Schmal M., Bueno J.M.C. (2002). Characterization of ceria coated alumina carrier. *Applied Catalysis A: General* 234, 271-282.
- Daiguebonne, C., Guillou, O., Baux, C., Le Dret, F. y Boubekeur, K. (2001). A new bidimensional material: $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ (Ln: La, Ce): synthesis and crystal structure. *Journal of Materials Alloys Compounds* 323, 193-198.
- Diaz de León Cabrero M. y Sánchez Castillo M.A. (2016). Base para la conversión de triglicéridos y fosfolípidos en combustibles verdes usando catalizadores mesoporosos. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 111-128.
- Félix, H. (1997). Producción de acroleína a partir de la oxidación parcial de propileno, usando un sistema catalítico Sb-Sn-O. Proyecto Terminal. Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.
- García-Delgado F.J., Viniegra M., Arroyo R., Córdoba G. y Martín N. (2014). Óxidos de hierro máxicos y soportados en la transformación de alcoholes. *Actas XXIV CICAT*, P-337. Medellín Colombia.
- Jo, B.Y., Kim, E.J. y Moon, S.H. (2007). Performance of the Mo-Bi-Fe-K-O catalysts prepared from sol-gel containing a drying control chemical additives in the partial oxidation of propylene. *Appl. Catal. A: Gen* 332, 257-262.
- Katryniok, B., Paul, Bellière-Baca, V., Rey, P. y Dumeignil, F. (2010). Glycerol dehydration to acrolein in the context of a new uses of glycerol. *Green Chemistry* 12, 2079-2098.
- López-Pedrajas S., Estevez R., Navarro R., Luna D. y Bautista F.M. (2016). Catalytic behaviour of mesoporous metal phosphates in the gas-phase glycerol transformation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* 421, 92-101.
- Lieske, H., Liestz, G., Spinder H. y Volter J. (1983). Reaction of platinum in oxygen and hydrogen-treated $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Temperature Programmed Reduction, adsorption and redispersion of platinum. *Journal of Catalysis* 81, 8-12.

- Liu L., Wang B., Du Y., Zhong Z., Borgna A. (2015). Bifunctional $\text{MoO}_3\text{VO}_x/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* 175, 1-12.
- Martín N., Viniegra M. y Córdoba G. (2015). Generalidades de la biomasa y su transformación. *Contactos* 95, 37-45.
- Martínez-Rico M., Aguilar-Pliego J., Torres-Rodríguez M. García-Ruiz M., Pérez-Pariente J. y Marquez-Alvarez C. (2016) Alúminas mesoporosas como catalizadores en la reacción de deshidratación de glicerol. *Actas del XXV CICAT 1-8*, Montevideo, Uruguay.
- McDevitt, N.T. y Baun, W.L. (1964). Infrared absorption study of metal oxides in low frequency region ($700\text{-}240\text{ cm}^{-1}$). *Spectrochimica Acta* 20, 799-808.
- Marquez-Alvarez C., Zilkova N., Pérez-Pariente J. y Cejka J. (2008). Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas. *Catalysis Review* 50, 222-286.
- Martínez, R.M. (2013). Síntesis y caracterización de óxidos de cerio y aluminio con aplicaciones catalíticas en la deshidratación del glicerol. Proyecto Terminal. Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. México.
- Nimlos M.R., Blanksby S.J., Qian X., Himmel M. E., Johnson D.K. (2006). Mechanism of glycerol dehydration. *Journal of Physical Chemistry A* 110, 6145-6156.
- Potdar, H.S., Jun, K.W., Bae, J.W. y Kim, S.M. (2007). Synthesis of nanosized porous γ -alumina powder via precipitation/digestion route. *Applied Catalysis A: General* 321, 109-115.
- Rao, P.M., Goldberg-Oppenheimer, P., Kabaya, S., Vega, S., Landau, M.V. (2007). Proton enriched high-surface-area cesium salt of phosphotungstic heteropolyacid with enhanced catalytic activity fabricated by nanocasting strategy prepared from sol-gel solution containing a drying control chemical additive in the partial oxidation of propylene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* 275, 214-227.
- Rong L., Wang T, Jin Y. (2014). Catalytic dehydration to acrolein over HPW supported on Cs^+ modified SBA-15. *Catalysis Today* 233, 127-132.
- Suprun, W., Lutecki, M., Haber, T. y Papp, H. (2009). Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: activity and deactivation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* 309, 71-78.
- Urretavizcaya, G., Cavalieri, A.L., Porto Lopez, J.M., Sobrados, I., Sanz, J. (1998). Thermal evolution of alumina prepared by the sol-gel technique. *Journal of Material Synthesis Process* 6, 1-7.
- Vasconcelos-Santiago J.S., Lima C.L., Filho J.M., Oliveira A.C., Barriers E.M., De Sousa F.F., Rocha M.G.C., Pascal B., y Oliveira A.C. (2011). Activity of nanocasted oxides for gas-phase dehydration of glycerol. *Chemical Engineering Journal* 168, 656-664.
- Wang, X. y Gorte, R.J. (2003). The effect of Fe and other promoters on the activity of Pt/Ceria for the water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General* 247, 157.