

ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON CATALIZADORES TIPO ZEOLITAS

EDGAR JAVIER PATIÑO REYES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
Convenio UIS-ICP
Bucaramanga, 2009**

ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON CATALIZADORES TIPO ZEOLITAS

AUTOR:
Ing. EDGAR JAVIER PATIÑO REYES

Trabajo de Investigación, presentado como requisito parcial para optar al título de
Magíster en Ingeniería Química.

CODIRECTOR UIS:
Ph.D. LEONARDO ACEVEDO.

CODIRECTOR ICP:
Ph.D. LUÍS JAVIER HOYOS.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
Convenio UIS-ICP
Bucaramanga, 2009

AGRADECIMIENTOS

Hay que tener fe!!

Siempre se podrá hacer todo mejor cada día!!

Agradezco de manera infinita a mi familia; mi madre y su entrega incondicional, Mi padre por su apoyo y confianza, a mi hermano Jimmy ¡mi otra mitad! Siempre presente!

Eternas gracias también a la amistad, a Iván hermano del alma y por supuesto al inolvidable grupo de alumnos de la mejor escuela de esta maestría: Tania, Carito, Sandro, Carlos, Edwin, Fabio. Con quienes en los momentos más felices y también en los coyunturales siempre con una sonrisa y un comentario inteligente superamos cualquier situación.

Finalmente, un agradecimiento al amor por aparecer de nuevo!!

Este trabajo está dedicado a la memoria de mi abuelo Cristóbal Patiño Fuentes, un prohombre quien con su sabiduría y ejemplo nos animó a vivir plenamente con esta humanidad!!

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE	4
2.1. OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE GLICERINA ..	4
2.2. ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ÁCIDO ACÉTICO	9
2.3. APLICACIONES DE ZEOLITAS EN REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN.....	10
3. METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN Y PROCESAMIENTO DE RESULTADOS.	13
3.1. ZEOLITAS	13
3.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	14
3.2.1. Propiedades texturales.	14
3.2.2. Difracción de rayos X (DRX).	14
3.2.3. Caracterización microscópica (SEM-EDX).	15
3.3. PRUEBAS DE ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA	16
3.3.1. Materiales y reactivos.	16
3.3.2. Montaje experimental.....	17
3.3.3. Reacción de esterificación de glicerina.	17
3.3.4. Análisis de productos de reacción por cromatografía de gases (GC).....	18
3.3.5. Optimización condiciones de reacción.	19
3.4. TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO DE ZEOLITAS.....	20
3.5. SOLUBILIDAD DE ACETATOS DE GLICERINA EN COMBUSTIBLES.....	21
4. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	22
4.1. CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS	22
4.2. PRUEBAS DE ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON CATALIZADORES SÓLIDOS TIPO ZEOLITAS	33
4.3. OPTIMIZACIÓN DE CONDICIONES DE REACCIÓN PARA ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA	38
4.4. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCIÓN.....	47
4.5. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS EN LA SELECTIVIDAD DE PRODUCTOS PARA ZEOLITA USY CBV 760	48
4.6. ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ZEOLITA USY CBV 760 DESALUMINIZADA	49
4.7. PRUEBAS DE SOLUBILIDAD DE ACETATOS EN COMBUSTIBLES	52
4.8. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE TRIACETINA A PARTIR DE GLICERINA	54
5. CONCLUSIONES	56
6. RECOMENDACIONES	58
BIBLIOGRAFÍA	59

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. EFECTOS EN LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL BIODIESEL POR ADICIÓN DE TRIACETINA.	8
TABLA 2. ZEOLITAS EVALUADAS EN LA REACCIÓN ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA.....	13
TABLA 3. ÍNDICES DE MILLER PARA EL CÁLCULO DE TAMAÑO UNIDAD DE CELDA ZEOLITAS Y.....	15
TABLA 4. IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS POR CROMATOGRFÍA DE GASES (GC-FID)	18
TABLA 5. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ÁCIDO ACÉTICO	20
TABLA 6. PROPIEDADES TEXTURALES DE ZEOLITAS COMERCIALES.....	23
TABLA 7. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS PARA LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA (3 HORAS DE REACCIÓN, CARGA ZEOLITA ZSM-5= 10%P GLICEROL).....	38
TABLA 8. PROPIEDADES TEXTURALES ZEOLITA USY CBV 760 Y ZEOLITAS TRATADAS HIDROTÉRMICAMENTE.....	51

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. RUTAS QUÍMICAS PARA SÍNTESIS DE PRODUCTOS A PARTIR DE GLICERINA...	5
FIGURA 2. RUTAS DE APROVECHAMIENTO DE CARBONATO DE GLICEROL OBTENIDO A PARTIR DE GLICERINA.....	6
FIGURA 3. RUTAS CATALÍTICAS PARA LA SÍNTESIS SELECTIVA DE MONO GLICÉRIDOS Y ÉSTERES DE GLICEROL.....	6
FIGURA 4. ESQUEMA DE PRODUCCIÓN TRADICIONAL DE BIODIESEL.....	7
FIGURA 5. ESQUEMA DE PRODUCCIÓN INTEGRADA DE BIODIESEL OXIGENADO.....	8
FIGURA 6. REACCIÓN DE PRODUCCIÓN DE MONOACETINA.....	9
FIGURA 7. REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL CON ÁCIDO ACÉTICO.....	10
FIGURA 8. REACCIÓN GENERAL DE ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL.....	12
FIGURA 9. REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL CON ISOBUTILENO.....	12
FIGURA 10. MONTAJE EXPERIMENTAL ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA.....	17
FIGURA 11. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE N ₂ A 77 °K PARA MORDENITA Y ZSM-5.....	22
FIGURA 12. DISTRIBUCIÓN TAMAÑO DE PORO DESORCIÓN BJH PARA A) ZEOLITAS ZSM-5 B) ZEOLITAS ZSM-5 CBV 8014 Y MORDENITA.....	24
FIGURA 13. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE N ₂ A 77 °K PARA ZEOLITAS TIPO FAUJASITA.....	24
FIGURA 14. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DESORCIÓN BJH PARA ZEOLITAS TIPO FAUJASITA.....	25
FIGURA 15. DIFRACTÓGRAMA ZEOLITA ZSM-5 CBV 2314 Y PATRÓN ZSM-5.....	26
FIGURA 16. DIFRACTÓGRAMA ZEOLITAS ZSM-5 CBV 2314 Y CBV 8014.....	27
FIGURA 17. DIFRACTÓGRAMAS PARA ZEOLITA Y CBV 400 (RELACIÓN MOLAR 5,1) Y ZEOLITA USY CBV 760 (RELACIÓN MOLAR 60).....	28
FIGURA 18. ANÁLISIS SUPERFICIAL Y COMPOSICIÓN PARA ZEOLITA ZSM-5 CBV 2314.....	29
FIGURA 19. ANÁLISIS SUPERFICIAL Y COMPOSICIÓN PARA ZEOLITA ZSM-5 CBV 8014.....	30
FIGURA 20. ANÁLISIS SUPERFICIAL Y COMPOSICIÓN PARA ZEOLITA Y CBV 400.....	31
FIGURA 21. ANÁLISIS SUPERFICIAL Y COMPOSICIÓN PARA ZEOLITA USY CBV 760.....	32
FIGURA 22. CONVERSIÓN DE GLICERINA CON DIFERENTES ZEOLITAS (110 °C, RM 1:3, 3 H DE REACCIÓN).....	33
FIGURA 23. . SELECTIVIDAD A DIACETINA Y TRIACETINA, REACCIÓN CON ZEOLITAS (110 °C, RM 1:3, 3 H DE REACCIÓN).....	35
FIGURA 24. SELECTIVIDAD A DIACETINA Y TRIACETINA (COMBINADA), REACCIÓN CON ZEOLITAS (110 °C, RM 1:3, 3 H DE REACCIÓN).....	36
FIGURA 25. MODELO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA Y ANÁLISIS DE PARETO PARA LA CONVERSIÓN DE GLICERINA.....	39
FIGURA 26. AJUSTE DEL MODELO A DATOS EXPERIMENTALES PARA LA CONVERSIÓN DE GLICERINA.....	40
FIGURA 27. CONTORNOS DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA ESTIMADA PARA LA CONVERSIÓN DE GLICERINA.....	40
FIGURA 28. ANÁLISIS DE EFECTOS PRINCIPALES EN LA CONVERSIÓN DE GLICERINA....	41
FIGURA 29. ANÁLISIS DE INTERRELACIONES TEMPERATURA Y RELACIÓN MOLAR REACTIVOS EN CONVERSIÓN GLICERINA.....	42
FIGURA 30. SUPERFICIE DE RESPUESTA ESTIMADA Y ANÁLISIS DE PARETO PARA EL MODELO MATEMÁTICO DE PRODUCCIÓN DE MONOACETINA.....	43

FIGURA 31. ANÁLISIS DE EFECTOS PRINCIPALES E INTERACCIONES PARA MONOACETINA	43
FIGURA 32. ANÁLISIS DE PARETO PARA LOS MODELOS MATEMÁTICOS SELECTIVIDAD DE DIACETINA Y TRIACETINA	44
FIGURA 33. SUPERFICIE DE RESPUESTA ESTIMADA PARA LA SELECTIVIDAD DIACETINA Y TRIACETINA (COMBINADA).....	45
FIGURA 34. ANÁLISIS DE PARETO MODELO MATEMÁTICO PRODUCCIÓN DIACETINA + TRIACETINA).....	46
FIGURA 35. ANÁLISIS DE EFECTOS E INTERACCIONES MODELO MATEMÁTICO PRODUCCIÓN DIACETINA + TRIACETINA.....	46
FIGURA 36. EFECTO INCREMENTO DEL TIEMPO REACCIÓN ZEOLITA ZSM-5 CBV 8014	47
FIGURA 37. EFECTO DEL CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN MOLAR DE REACTIVOS PARA LA CONVERSIÓN DE GLICEROL Y SELECTIVIDAD A PRODUCTOS.	49
FIGURA 38. . RESULTADOS ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ZEOLITAS TRATADAS HIDROTÉRMICAMENTE. (110°C, RM 1:6, CARGA ZEOLITA=10 %P GLICEROL)	50
FIGURA 39. DISTRIBUCIÓN TAMAÑO DE PORO DESORCIÓN BJH PARA ZEOLITAS USY CON TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO.....	51
FIGURA 40. FOTOGRAFÍAS PRUEBAS DE SOLUBILIDAD DE TRIACETINA AL 10%P EN COMBUSTIBLES.....	53
FIGURA 41. FOTOGRAFÍAS PRUEBAS DE SOLUBILIDAD DE DIACETINA AL 10%P EN COMBUSTIBLES.....	53
FIGURA 42. ESQUEMA DE PROCESAMIENTO DE GLICERINA PARA LA PRODUCCIÓN DE TRIACETINA	55

TÍTULO: ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON CATALIZADORES TIPO ZEOLITAS*

AUTOR: EDGAR JAVIER PATIÑO REYES **

PALABRAS CLAVES: GLICERINA, BIODIESEL, ESTERIFICACIÓN, ZEOLITA, ZSM-5.

DESCRIPCIÓN:

En el presente estudio se evaluaron tres familias de zeolitas para la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético; una mordenita, tres zeolitas ZSM-5 y cuatro zeolitas Y. La conversión de glicerina y selectividad a productos (acetatos) obtenida con las zeolitas fue comparada con una prueba blanco, es decir, sin catalizador sólido. La evaluación de estos catalizadores mostró una mayor actividad y selectividad de productos sustituidos, diacetina y triacetina, con las zeolitas ZSM-5; mientras los mejores resultados para las zeolitas Y, se lograron con las zeolitas de mayor relación sílice-alúmina (zeolitas tipo USY). La optimización de las condiciones de reacción, usando una zeolita ZSM-5 CBV 8014, encontró que tanto la temperatura como la relación molar de reactivos ejercen una influencia significativa en la conversión de glicerina; mientras para la selectividad a productos sustituidos, la variable de mayor influencia es la relación molar de reactivos. También se determinó que el aumento del tiempo de reacción favorece la conversión total de la glicerina, mientras que la selectividad a productos permanece casi constante. Por otra parte, se halló que el uso de zeolitas tipo USY, tratadas hidrotérmicamente, no favorece la reacción de esterificación de glicerina.

Finalmente, se estudió la solubilidad de los productos de la reacción de esterificación en tres diferentes combustibles: diesel, gasolina y biodiesel. Los resultados muestran la necesidad de una etapa inicial de separación del ácido acético, antes de recuperar la triacetina con biodiesel.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química,
Directores: Leonardo Acevedo y Luís Javier Hoyos.

TITLE: ESTERIFICATION OF GLYCEROL WITH ZEOLITE TYPE CATALYST*.

AUTHOR: EDGAR JAVIER PATIÑO REYES **

KEY WORDS: GLYCEROL, BIODIESEL, ESTERIFICACION, ZEOLITE, ZSM-5.

DESCRIPTION:

In this study, three families of zeolites for acetic acid esterification reaction with glycerol: one mordenite, three ZSM-5 zeolites and four Y zeolite were tested. The conversion of glycerol and selectivity to products (acetates) obtained with the zeolites was compared with a blank test, i.e. without solid catalyst. The evaluation of these catalysts showed higher activity and selectivity of triacetin and diacetin with ZSM-5 zeolite, while the best results for the Y zeolites, were achieved with the highest ratio of zeolite silica-alumina (USY zeolites type). The optimization of reaction conditions using a ZSM-5 CBV 8014 zeolite found that both temperature and molar ratio of reagents exert a significant influence on the glycerol conversion, while in the selectivity of substituted glycerol acetylated products molar ratio of reagents is the most influential variable. It also found that increasing the reaction time favors the conversion of glycerol, while the selectivity of products remains almost constant. Moreover, it was found that the use of hydrotreated USY zeolites is not helpful for promoting glycerol esterification reaction.

Finally, we studied the solubility of the products of esterification reaction in three different fuels: diesel, gasoline and biodiesel. The results also show the need for an initial separation process of acetic acid, before recovering triacetin with biodiesel.

*** Trabajo de Investigación**

**** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química,
Directores: Leonardo Acevedo y Luís Javier Hoyos.**

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de diversificar la canasta energética mundial ha promovido el surgimiento de una nueva generación de combustibles derivados de la biomasa. Entre estos biocombustibles se encuentra el biodiesel a partir de aceites vegetales. La producción de biodiesel mediante transesterificación o alcoholólisis, consiste en la reacción de aceites vegetales con alcohol para formar ésteres y glicerol, en presencia de un catalizador ácido o básico. Mediante el proceso de transesterificación de aceites con metanol, por cada tonelada de metil ésteres (biodiesel) producida se obtiene 0,1 toneladas de glicerina (glicerol). Existe una creciente producción mundial de biodiesel y enormes cantidades de glicerina salen al mercado, lo cual ha llevado a una variabilidad alta en el precio **[10, 33]**.

En el caso colombiano, mediante la entrada de la ley 939 de 2004 se incentivó el desarrollo del biodiesel a partir de aceite de palma y su uso en mezclas B5 (5% de biodiesel-95% diesel) a partir de enero del 2008. Se estima que en el país se alcanzará una producción de 721.000 toneladas-año de biodiesel, con lo cual se generarían 72.000 toneladas-año de glicerina **[24]**. Ahora bien, la glicerina en bruto obtenida por transesterificación de aceites vegetales, requiere un proceso de refinamiento para su venta como glicerina purificada, o su aprovechamiento en otras rutas químicas para generar productos de valor agregado.

Existe el interés por parte de ECOPETROL, y dada su participación en la Sociedad Ecodiesel Colombia S.A. (productora de biodiesel a partir de aceite de palma en el Magdalena Medio) de encontrar alternativas para la valorización de la glicerina subproducto, teniendo en cuenta que esta planta producirá 100.000 toneladas-año de biodiesel y 10.000 toneladas-año de glicerina. ECOPETROL por medio de su Instituto de Investigación (ECOPETROL-ICP), desarrolla en la actualidad un Programa de Investigación en Biocombustibles, con un proyecto marco para Nuevos Usos de la

Glicerina. Este trabajo de investigación se integra a tales propósitos, mediante el estudio de la obtención de acetatos por esterificación de glicerina con ácido acético en fase heterogénea usando zeolitas. Estos productos son de interés para el negocio porque pueden ser empleados como aditivos oxigenados para gasolina, diesel y biodiesel.

El empleo de catalizadores sólidos, por ejemplo zeolitas, permite superar los problemas asociados al uso de catalizadores ácidos líquidos, los cuales presentan fuertes inconvenientes ambientales y técnicos:

- Tratamientos de neutralización
- Separación de productos
- Corrosión de equipos
- Disposición de efluentes líquidos, etc.

Por su parte, las zeolitas poseen carácter ácido, gran estabilidad térmica y facilidad para su recuperación por filtración después de la reacción así como un tratamiento sencillo para recuperar su actividad catalítica, lo que permite plantear un proceso más sostenible frente al tradicional modo en fase homogénea. Esto permitiría integrar un nuevo proceso a las plantas productoras de biodiesel del país y dar respuesta a una necesidad de aprovechamiento del exceso de glicerina, teniendo en cuenta la cada vez más exigente normativa ambiental y así poder acceder a los mercados externos mediante productos de valor agregado como son los esteres de glicerina, en especial la triacetina.

En el presente estudio se evaluaron tres familias de zeolitas para la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético; una mordenita, tres zeolitas ZSM-5 y cuatro zeolitas Y. La conversión de glicerina y selectividad a productos (acetatos) obtenida con las zeolitas fue comparada con una prueba blanco, es decir, sin catalizador sólido. Se utilizó un sistema de reacción con extracción de productos por destilación y las condiciones de prueba fueron 110 °C y una relación molar de glicerol-ácido acético 1:3 durante 3 horas. La evaluación de estos catalizadores mostró una mayor actividad (87%) y selectividad de productos sustituidos, diacetina y triacetina (44%), con las zeolitas ZSM-

5; mientras los mejores resultados para las zeolitas Y, se lograron con las zeolitas de mayor relación sílice-alúmina (zeolitas tipo USY). La optimización de las condiciones de reacción, usando una zeolita ZSM-5 CBV 8014, encontró que tanto la temperatura como la relación molar de reactivos ejercen una influencia significativa en la conversión de glicerina; mientras para la selectividad a productos sustituidos la variable de mayor influencia es la relación molar de reactivos. El punto óptimo para la producción de diacetina (DAG) y triacetina (TAG), con zeolita ZSM-5 CBV 8014 se logra con unas condiciones de reacción de 119,4 °C y una relación molar de reactivos 1:7.52 y se alcanza una selectividad combinada (DAG+TAG) de 58,16%p con una conversión de glicerina del 95.37%.

Se concluye que a nivel de laboratorio, el empleo de zeolitas ZSM-5 y zeolitas USY para la reacción de esterificación de glicerina tiene una alta factibilidad técnica y su implementación ofrece un proceso alternativo para el aprovechamiento del exceso de glicerina obtenida en las plantas de biodiesel; además que supera los problemas asociados con el uso de catalizadores líquidos.

2. ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE

Este capítulo presenta una breve revisión de los principales procesos de aprovechamiento de glicerina (sección 2.1.), descripción del proceso y productos de esterificación de glicerina con ácido acético (sección 2.2.) y aplicaciones de zeolitas en reacciones de esterificación.

2.1. OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE GLICERINA

La glicerina, glicerol o 1,2,3 propano triol es un líquido incoloro, inodoro, de sabor dulce e higroscópico, soluble en agua y etanol, G.E. 1.261 (20 °C/ 4 °C), punto de fusión 17.8 °C, ebulle con descomposición a 290°C [29].

Los principales usos de la glicerina han estado relacionado con la farmacéutica, cosmética y alimentos, para lo cual debe poseer alta pureza (>99%). Dada la actual abundancia de glicerina en el mercado por la creciente producción de biodiesel, intensos esfuerzos se hacen por encontrar nuevas aplicaciones para este compuesto. La presencia de grupos hidróxilos le confiere gran reactividad química y son múltiples los compuestos intermedios y finales que se pueden obtener a partir de este subproducto de la transesterificación de aceites vegetales.

La figura 1 resume las principales rutas de aprovechamiento de la glicerina:

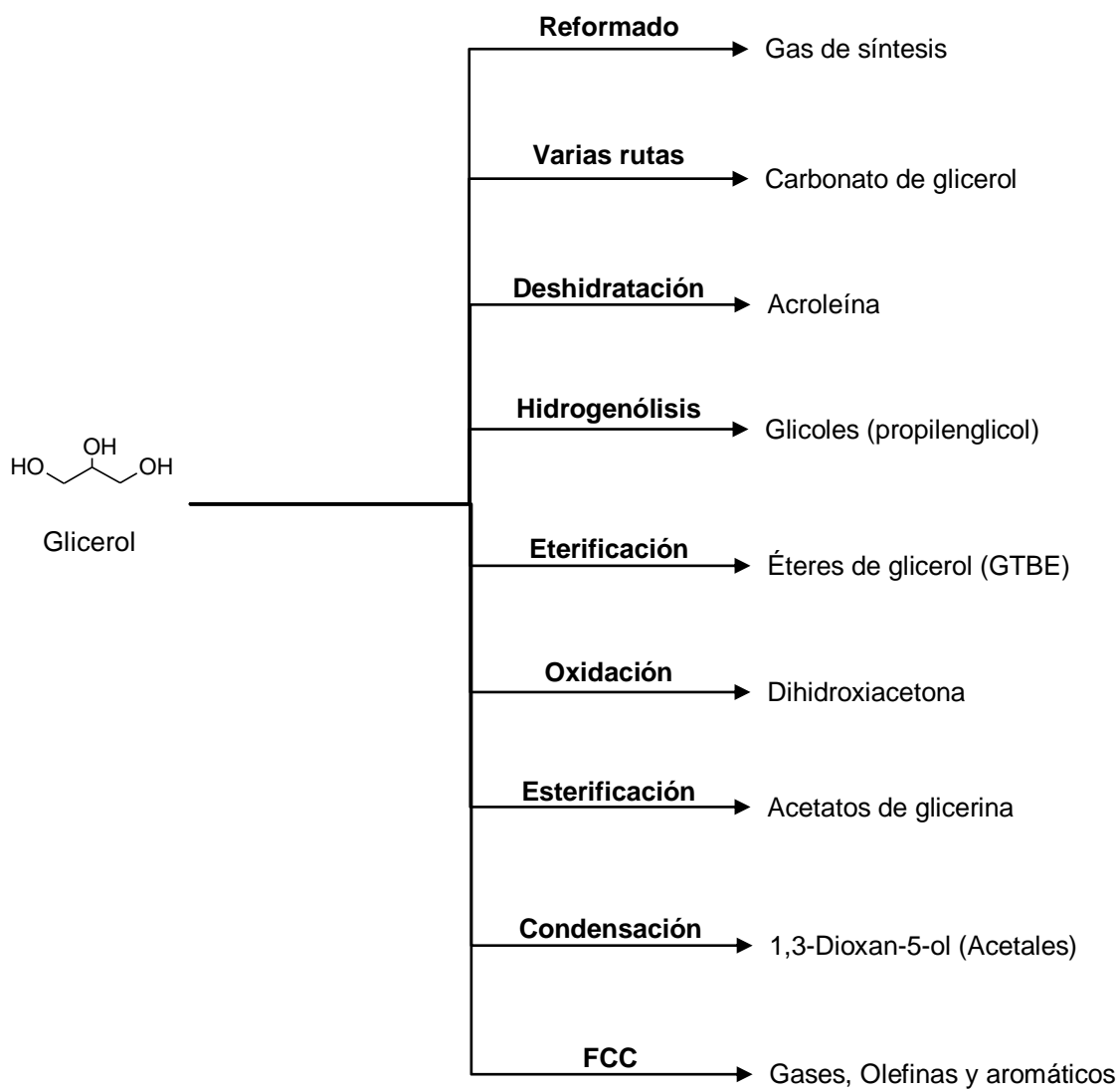


Figura 1. Rutas químicas para síntesis de productos a partir de glicerina

Múltiples investigaciones se desarrollan actualmente para el aprovechamiento de la glicerina, y se centran en la obtención de intermedios químicos tales como carbonato de glicerol, glicoles, éteres y esteres para generar productos de mayor valor agregado. La gama de productos es amplia y cubre campos como pinturas, solventes, detergentes, polímeros, etc (figura 2).

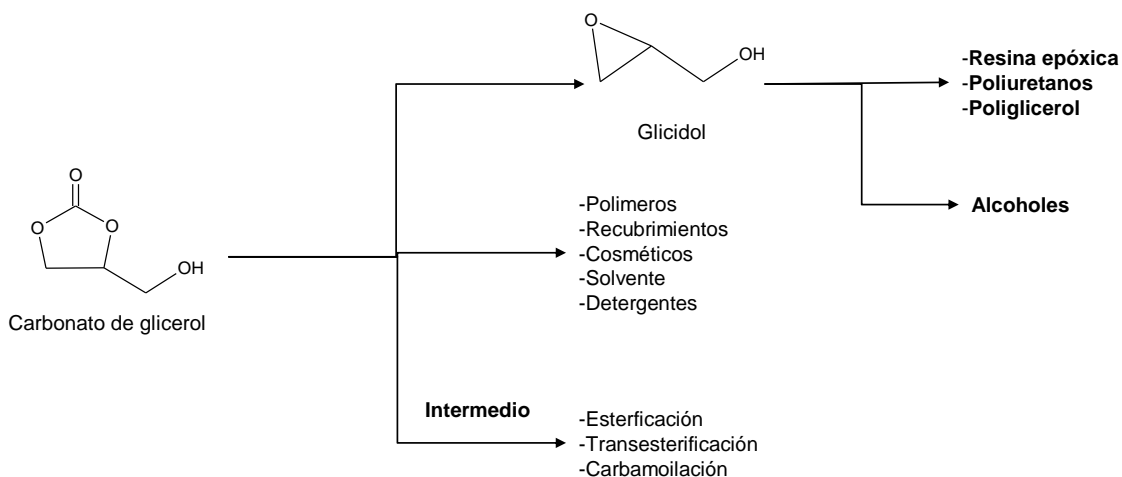


Figura 2. Rutas de aprovechamiento de carbonato de glicerol obtenido a partir de glicerina

Cabe destacar los trabajos realizados por Barrault et al [1, 7, 30] quienes utilizan diferentes rutas químicas para obtener productos de alto valor agregado tales como poli gliceroles, glicéridos y ésteres a partir de glicerol (figura 3).

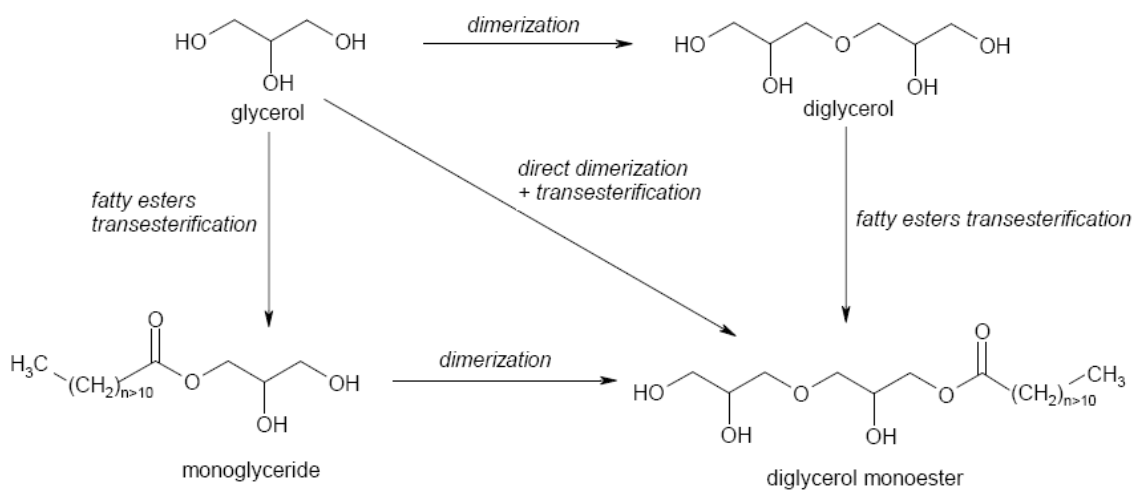


Figura 3. Rutas catalíticas para la síntesis selectiva de mono glicéridos y ésteres de glicerol.

Los ésteres, éteres, cetales y otros compuestos oxigenados derivados del glicerol pueden ser agregados como aditivos para combustibles [8, 15, 27, 28]. Estos aditivos oxigenados disminuyen la viscosidad y mejoran el punto de nube en el biodiesel. En el diesel disminuyen la emisión de material particulado y otras emisiones; en gasolinas estos aditivos mejoran el índice de octano [26].

El modo de producción actual de biodiesel contempla el glicerol como un subproducto del proceso, tal como se presenta en la figura 4. La conversión de glicerina en un compuesto soluble en combustibles y que además provea efectos benéficos en las propiedades de los mismos, genera una alternativa *“in situ”* y permite hacer una integración del proceso (figura 5).

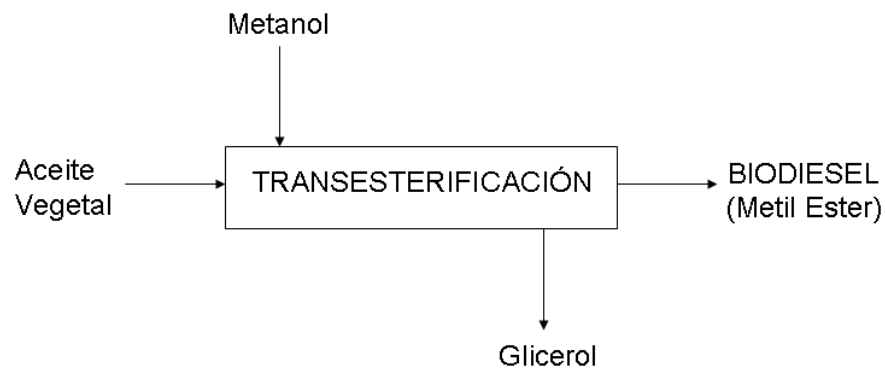


Figura 4. Esquema de producción tradicional de biodiesel

El uso de derivados esterificados de glicerina como aditivos para combustibles, es reportado por Delgado (2003) [8]. La adición de triacetina (triacetato de glicerol) mejora las propiedades en frío del biodiesel, tal como se observa en la tabla 1.

La atención sobre los acetatos de glicerol se centra principalmente en el triacetina, que es el compuesto más sustituido y se explica básicamente por su mayor solubilidad en los combustibles.

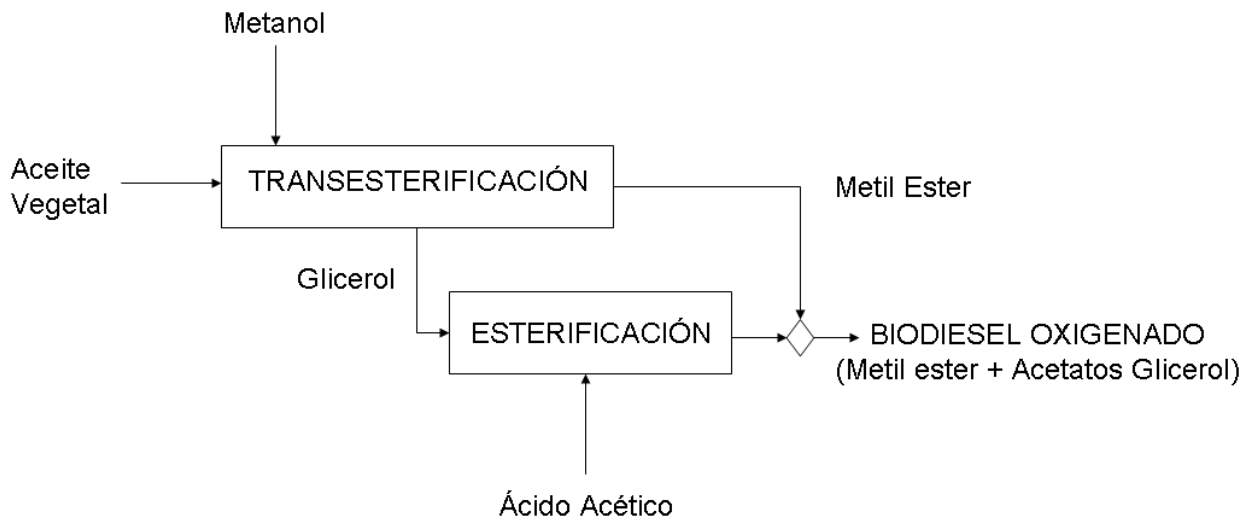


Figura 5. Esquema de producción integrada de biodiesel oxigenado

El mono acetato de glicerol no es soluble en combustibles debido a su fuerte carácter polar por la presencia de dos grupos hidroxilos. Por tanto, es deseable que la conversión de glicerina se dirija hacia la producción de diacetina y triacetina que son los compuestos mas sustituidos.

Tabla 1. Efectos en las propiedades fisicoquímicas del biodiesel por adición de triacetina.

Mezclas de Aceite de colza y triacetato de glicerina				
PARAMETROS	aceite colza	aceite colza + 1% triacetina	aceite colza + 5% triacetina	aceite colza + 10% triacetina
Densidad (g*cc ⁻³)	0.8592	0.8615	0.8689	0.8806
Punto congelación (°C)	-7	-16	-16	-17
Viscosidad a - 10°C (Cst)	No medible	No medible	931.2	453.9

Fuente: Patente EP 1331260A2, Delgado (2003).

2.2. ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ÁCIDO ACÉTICO

La reacción de esterificación de Fischer entre glicerina y ácido acético produce el éster (acetatos de glicerol) y agua. La esterificación de glicerina se realiza en medio ácido a temperaturas superiores de 100°C; es una reacción reversible que produce inicialmente compuestos mono sustituidos (1-glicerol acetato y 2-glicerol acetato) y agua (figura 6), luego la reacción continua hasta obtener compuestos di sustituidos (1,3-di glicerol acetato y 1,2 -di glicerol acetato) + agua y luego finaliza con el glicerol triacetato y más agua.

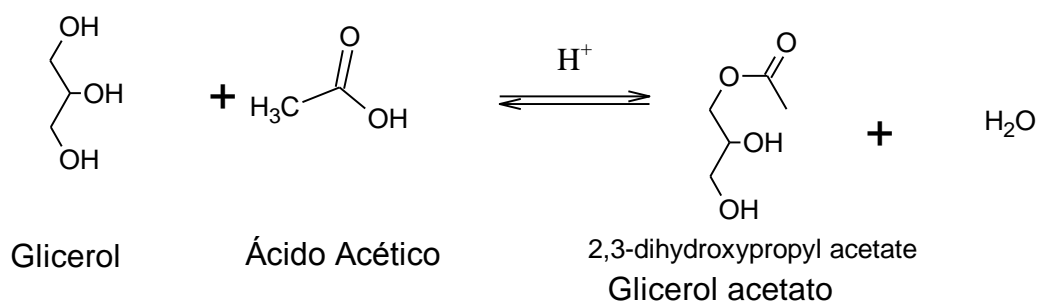


Figura 6. Reacción de producción de Monoacetina

Como cualquier reacción de esterificación, es afectada por el equilibrio químico por lo se normalmente se trabaja con el retiro de productos (el agua por ejemplo) o la adición de reactivo en exceso, normalmente el ácido acético. Los derivados mono sustituidos (1-glicerol acetato + 2-glicerol acetato) son comercializados como un solo producto bajo el nombre de Acetín, Monoacetina o Acetina y tiene usos en farmacéutica. Los productos di sustituidos (1,2-di glicerol acetato + 1,3-di glicerol acetato) son vendidos como Diacetín, Diacetina y tiene usos como pesticida. La triacetina se usa en farmacéutica.

La figura 7 presenta las reacciones generales para la esterificación de glicerina.

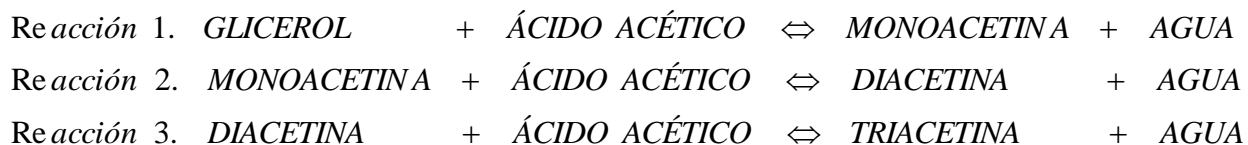


Figura 7. Reacciones de esterificación de glicerol con ácido acético

2.3. APLICACIONES DE ZEOLITAS EN REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

La aplicación de zeolitas como catalizadores ácidos en procesos relacionados con la producción de biodiesel ha cobrado gran importancia. Por ejemplo Brito et al (2007) [5] reportan el uso de zeolitas tipo Y para transesterificar el aceite vegetal con alto contenido de ácidos grasos libres (>2%), como una alternativa para el aprovechamiento de aceites usados o aceites fuera de especificación y a los cuales no es factible el proceso alcalino.

Kirumakki et al [17, 18] han estudiado la esterificación del ácido acético con alcoholes en fase líquida con varias zeolitas. Para esto emplearon zeolita Beta, ZSM-5 y HY. Los mejores resultados se lograron con zeolita Beta y ZSM-5.

Jermy y Pandurangan (2006) [16], compararon la esterificación de ácido acético y diferentes alcoholes con catalizadores tipo tamiz o mesoporosos (Al-MCM-41) frente a varios tipos de zeolitas y HPAs (Heteropoly acids). Los mejores resultados fueron logrados con catalizadores mesoporosos, hasta un 87%, mientras las conversiones con zeolitas oscilaron entre 25% y 60%. El bajo rendimiento de las zeolitas es atribuido a limitaciones difusionales por la estructura microporosa propia de la zeolita y su bajo tamaño de poro comparado frente al catalizador tipo tamiz. La zeolita HY da el más alto rendimiento para n-butanol, mientras la Mordenita lo es para el isobutanol y ter-butanol.

Otras estructuras porosas han sido utilizadas para reacciones de esterificación. Melero (2007) [26] presentó los resultados del empleo de meso estructuras funcionalizadas de ácido sulfónico (Propil Pr, areno Ar, perfluoro F), para la obtención de aditivos derivados por esterificación de glicerol con ácido acético. Los resultados fueron comparables a los obtenidos con resina Amberlyst-15, Nafion SAC-13 y catálisis homogénea con ácido sulfúrico.

Goncalves et al [9] presenta los resultados de la esterificación de glicerol y ácido acético con varios catalizadores sólidos incluidos zeolitas ZSM-5 (relación molar Si/Al 28), USY (relación molar Si/Al 4.5). Las pruebas se realizaron con un sistema a reflujo, 110 °C, 2 g glicerol (21.7 mmol), relación molar 1:3 glicerol/Acido Acético, cantidad de catalizador 2 mmol/g. Los mejores resultados fueron encontrados para catalizadores tipo resina Amberlita. Otros tipos de catalizadores sólidos también son reportados: Braga y otros investigadores brasileños [4], publicaron un trabajo sobre esterificación de ácido acético con varios alcoholes sobre catalizadores soportados de pentóxido de niobio ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Esto muestra el interés por encontrar catalizadores sólidos que sustituyan el uso de catalizadores líquidos.

Es de anotar que anteriormente las zeolitas han sido utilizadas como agentes catalíticos para esterificación. Sánchez y otros investigadores españoles [32], publicaron en 1997 la esterificación de glicerol con ácido oleico empleando zeolita Y, logrando una reacción selectiva hacia el mono oleato de glicerol, producto de interés como agente emulsificante. Estos autores citan también trabajos de Aracil (1992) y Cheng (1989) que utilizan zeolitas para reacciones de esterificación.

La sustitución del aditivo oxigenado metil terbutil éter (MTBE), contaminante de medios acuáticos, por Glicerol Terbutil Éter (GTBE) que se obtiene a partir de glicerol e isobutileno es una alternativa explorada en EEUU desde hace 20 años [27, 28]. Esta alternativa utilizaría el glicerol subproducto de la transesterificación de aceites y aprovecharía la infraestructura existente del proceso MTBE, especialmente en países como EEUU que han sacado de mercado el MTBE. La mezcla de de metil ésteres (FAME) y los éteres de glicerol forman un nuevo biodiesel oxigenado (82% FAME-18% mono, di, tri-éteres de glicerol) [28].

En el caso Colombiano, el desarrollo de esta ruta requiere la construcción de plantas y la disponibilidad de isobutileno, que es un bien escaso en nuestras refinerías.

Varios autores han evaluado esta ruta de aprovechamiento del glicerol, se destacan los trabajos de Klepaková [19, 20, 21], Karinen y Krause [22]. Estos trabajos utilizan catalizadores tipo Catex, así como zeolitas HY y Beta. Los resultados encontrados muestran conversiones de glicerol del orden del 95% para zeolita HY a 60°C y del 100% para zeolita Beta a 60°C, con selectividad a productos entre 70-81%, [20]. Las condiciones de reacción empleadas fueron entre 50-90°C y entre 150-200 psig. Las figuras 8 y 9 muestran las reacciones para obtener los éteres de glicerol.

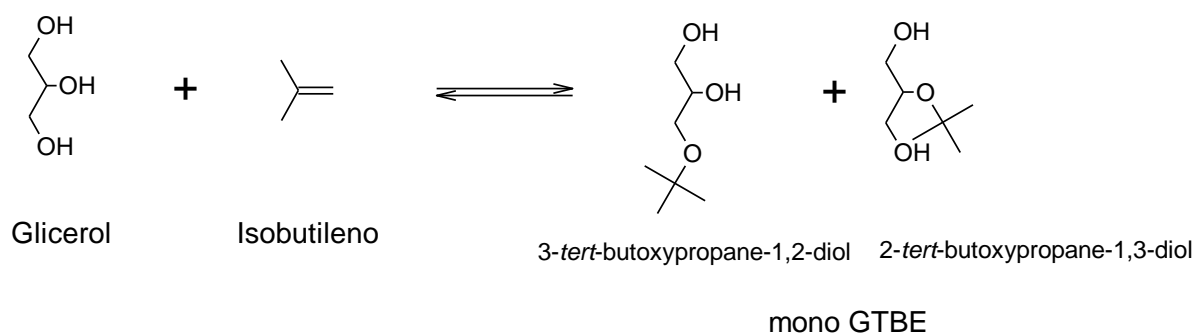


Figura 8. Reacción General de Eterificación de Glicerol

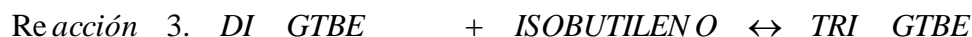
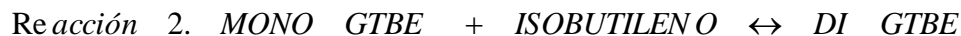


Figura 9. Reacciones de Eterificación de Glicerol con Isobutileno.

Estos resultados muestran que las zeolitas pueden formar grandes moléculas como glicerol terbutil éteres y contrastan con los bajos rendimientos presentados por Goncalves [9], para la esterificación de glicerol.

3. METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN Y PROCESAMIENTO DE RESULTADOS.

Este capítulo presenta los materiales y métodos empleados en el presente estudio.

3.1. ZEOLITAS

Zeolitas comerciales de varios tipos de familia y relación sílice-alúmina fueron utilizadas durante las pruebas de esterificación de glicerina. La tabla 2 muestra las zeolitas empleadas; los datos corresponden a información del fabricante.

Tabla 2. Zeolitas evaluadas en la reacción esterificación de glicerina

No.	NOMBRE	TIPO ZEOLITA	Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Catión	Na_2O (%p)	Área superficial (m_2/g)
1	CBV 21A	Mordenita	20	NH4	0,08	500
2	CBV 2314	ZSM-5	23	NH4	0,05	425
3	CBV 5524G	ZSM-5	50	NH4	0,05	425
4	CBV 8014	ZSM-5	80	NH4	0,05	425
5	CBV 400	Y	5,1	Hidrogeno	2,8	730
6	CBV 600	Y	5,2	Hidrogeno	0,2	660
7	CBV 720	USY	30	Hidrogeno	0,03	780
8	CBV 760	USY	60	Hidrogeno	0,03	720

Todas las zeolitas recibieron un tratamiento térmico (calcinación) inicial para eliminar cualquier tipo de impureza adsorbida o humedad, además para obtener la forma protonada (hidrógeno) en las zeolitas que estaban en forma amonio.

Este tratamiento se realizó a 823 °K (550 °C), durante dos horas, con una rampa de calentamiento inicial de 10 °C por minuto; en un horno Thermolyne 30400 programable.

Las zeolitas calcinadas fueron almacenadas en un frascos herméticos y depositadas en un recipiente aislado que contenía silica-gel.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Esta sección contiene las diferentes técnicas instrumentales utilizadas para caracterizar las diferentes propiedades de los catalizadores empleados en la reacción de esterificación de glicerina.

3.2.1. Propiedades texturales.

Las características de sorción de las zeolitas fueron determinadas por adsorción y desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido 77 °K (-196°C), utilizando un equipo ASAP 2000 de Micromeritics. El calculo de área superficial fue realizado con el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), en un rango de presiones relativas (P/Po) entre 0.05 y 0.3 donde la relación lineal fue mantenida.

3.2.2. Difracción de rayos X (DRX).

Los difractogramas de las zeolitas fueron obtenidos en un Difractómetro de Rayos-X, marca Siemens modelo D500, equipado con lámpara de Cu y monocromador de grafito. Los datos fueron adquiridos en un rango 2θ de 2-35° con un paso angular de 0.02° y un tiempo de 10 segundos por paso. Las muestras de zeolita fueron preparadas previamente con patrón de silicio (5% contenido silicio/zeolita), luego fueron colocadas en el porta muestra del equipo para su análisis. Se utilizó la base de datos del equipo para comparar las fichas JCPDS de las estructuras de zeolitas Y y MFI con los difractogramas obtenidos y verificar los tipos de estructura.

El cálculo del tamaño de unidad de celda (TUC) para las zeolitas Y, se realizó con base en los valores de distancia interplanar (d_{hkl}) obtenidos del difractograma, y tomando como referencia los índices de Miller de seis planos cristalinos de una zeolita NaY, los cuales se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Índices de Miller para el cálculo de tamaño unidad de celda zeolitas Y

NaY				
d	Intensidad (%)	h	k	l
14,3	100	1	1	1
8,7	80	2	2	0
7,38	80	3	1	1
5,66	100	3	3	1
4,76	80	5	1	1
4,36	80	4	4	0

Con el tamaño de unidad de celda (TUC) en Ångstrom y aplicando las correlaciones de Breck para zeolita Y, se determinó el contenido de Aluminio por unidad de celda y/o la relación molar sílice-alúmina.

$$Al \left(\frac{\text{átomos}}{\text{unidad celda}} \right) = 115.2 (TUC - 24.191)$$

$$Si \left(\frac{\text{átomos}}{\text{unidad celda}} \right) = 115.2 - Al \left(\frac{\text{átomos}}{\text{unidad celda}} \right)$$

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = \frac{51.72 - 2(TUC)}{(TUC - 24.191)}$$

Ecuación 1. Correlación de Breck

3.2.3. Caracterización microscópica (SEM-EDX).

Las zeolitas fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Energía Dispersa (SEM-EDX). Se utilizó un microscopio electrónico Leo 1450VP, equipado con sistema de rayos X por energía dispersa OXFORD INCA. Las muestras

fueron recubiertas con grafito para su análisis. Las imágenes (micrografías) fueron obtenidas usando un detector de electrones retrodispersos (BSE), los contrastes de intensidad observados dependen principalmente del número atómico promedio. Las zonas más claras en BSE corresponden a número atómico promedio elevado, en tanto que las oscuras pertenecen a números atómicos bajos.

Los rayos X característicos, por medio de los cuales se identifican los elementos presentes, son emitidos dentro de un rango de profundidades de la muestra que va desde su superficie hasta unas pocas micras. El tipo de detector EDX empleado permite detectar todos los elementos de $Z \geq 5$, que se encuentren en la zona analizada. La altura de los picos en los espectros pueden interpretarse de manera preliminar como reflejo de la abundancia relativa de estos elementos en la parte analizada, sin embargo su interpretación cuantitativa está sujeta a una serie de fenómenos que se presentan en la muestra por la interacción de los rayos X con ella y por la probabilidad de ocurrencia de la emisión característica de cada elemento.

3.3. PRUEBAS DE ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA

En el presente estudio, la esterificación de glicerina con ácido acético se realizó en presencia de zeolitas como catalizador sólido. El objetivo de esta parte de la investigación es comparar el comportamiento de cada tipo de zeolita en la conversión de glicerina y selectividad hacia productos (acetatos) frente a la reacción sin catalizador sólido (prueba Blanco).

3.3.1. Materiales y reactivos.

Ácido acético (99,5%) de Fluka, glicerol (99.5%) de Merck, triacetina (99.5%) de Aldrich, diacetina (50%) grado técnico (mezcla al 50% de di acetatos de glicerol y triacetina) de Aldrich. Cartuchos de celulosa regenerada de 0.2 micras y 30 mm de diámetro, de Agilent Technologies. Las zeolitas fueron obtenidas de Zeolyst Internacional.

3.3.2. Montaje experimental.

Para evitar el equilibrio químico y promover la extensión de la reacción de esterificación, se usó un sistema de reacción con destilación (columna tipo Vigreux).

La temperatura de reacción fue verificada mediante un termómetro digital que tenía acoplada una termocupla al balón de reacción, el control de temperatura se realizó manualmente mediante una plancha de calentamiento digital Cole Palmer. Para evitar las pérdidas de calor el sistema de reacción fue revestido con aislante térmico. La figura 10 muestra un esquema del sistema de reacción utilizado.

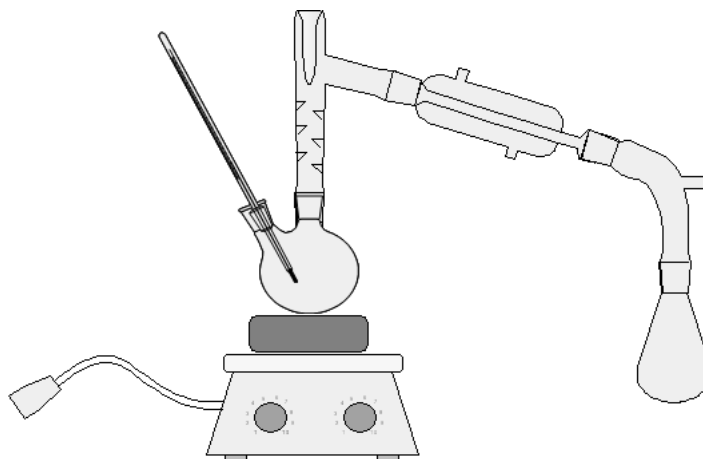


Figura 10. Montaje experimental esterificación de glicerina

3.3.3. Reacción de esterificación de glicerina.

Una mezcla de 5 gramos de glicerol y 9.79 gramos ácido acético (equivalente a una relación molar 1:3 glicerol-ácido acético) fueron cargados a un balón de reacción de 25 ml, la carga de catalizador fue 0.5 gramos (10% del glicerol). El balón de reacción fue montado al sistema de reacción, las condiciones de proceso fueron 3 horas de reacción, 110°C y agitación magnética a 700 rpm, para garantizar completa homogenización y eliminar restricciones por transferencia de masa.

Cumplido el tiempo de reacción, se retiró el suministro de calor y la agitación; luego la solución fue enfriada y filtrada usando un cartucho de celulosa para retirar el catalizador. Los productos de reacción fueron llevados para análisis por cromatografía de gases.

Las pruebas fueron realizadas por duplicado para cada catalizador y la prueba blanco.

3.3.4. Análisis de productos de reacción por cromatografía de gases (GC).

Los productos de la reacción de esterificación fueron analizados por cromatografía de gases. El método que se desarrolló para cuantificar la glicerina y la conversión a acetatos de glicerol, se realizó en un cromatógrafo Agilent 7890, usando una Columna Stabilwax (30m*0.32mm*0.25um,), con detector FID, gas de arrastre helio, inyector con división de flujo y horno a temperatura programable.

La cuantificación se hizo por el método del estándar interno usando 1,4 butanodiol.

La identificación se realizó con base en tiempos de retención característicos para las sustancias patrón, excepto para los monoacetatos de glicerol que no hay presentación tipo reactivo en el mercado.

Los tiempos de retención (minutos) hallados para cada uno de los compuestos se presenta en la tabla 4:

Tabla 4. Identificación de productos por cromatografía de gases (GC-FID)

Compuesto	Tiempo Retención (Min)
Acetol	1.844
Triacetina	10.113
Diacetina	11.817
Glicerol	12.575
Monoacetina	12,159 y 12,189

La identificación plena de los productos se realizó en un cromatógrafo Agilent 7890A acoplado a un detector de masas 5975C, usando una Columna DB1-MS (60m*0.25mm*0.25um,). Sólo los productos de reacción y los reactivos sin reaccionar fueron detectados, ningún otro compuesto fue observado en el análisis GC-MSD.

El calculo de la conversión de glicerol y selectividad a productos fueron hechos con base en el análisis por cromatografía de gases. La selectividad a un producto se expresa como el porcentaje en peso del acetato dividido por la sumatoria de los porcentajes en peso de los productos de reacción (Jermy y Pandurangan, 2005 [16]).

$$\% \text{Conversión} = \frac{\% \text{ peso inicial glicerol} - \% \text{ peso final glicerol}}{\% \text{ peso inicial glicerol}} \times 100$$

$$\% \text{Selectividad producto} = \frac{\% \text{ peso producto}}{\sum \% \text{ peso productos}} \times 100$$

Ecuación 2. Calculo de selectividad de acetatos y conversión de glicerina

3.3.5. Optimización condiciones de reacción.

Durante esta fase de la investigación se optimizó las condiciones de reacción para lograr la más alta conversión de glicerol e incrementar la selectividad hacia los productos sustituidos (diacetina y triacetina) con uno de los mejores catalizadores. Se buscó establecer la influencia de las variables más significativas de la reacción y obtener un modelo matemático que correlacione la relación molar del glicerol-ácido acético y la temperatura (variables) sobre la conversión del glicerol y selectividad de los acetatos de glicerina (factores de respuesta) [25].

Se aplicó un diseño experimental factorial 3^2 con repeticiones en el punto central (tabla 5), obteniendo la desviación de la respuesta experimental (conversión de glicerol y selectividad de productos).

Tabla 5. Diseño experimental para la esterificación de glicerina con ácido acético

	Codificación	Relación molar Glicerol-Ácido Acético	Temperatura (°C)
Nivel 1	-1	1:3	100
Nivel 2	0	1:6	110
Nivel 3	+1	1:9	120
Repetibilidad	Experimento central (110°C RM 1:6) 2 veces		
Total	$3^2+2= 11$ experimentos		

3.4. TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO DE ZEOLITAS

Para analizar el efecto del uso de zeolitas con una mayor relación sílice-alúmina en la reacción de esterificación de glicerina, muestras de zeolita USY CBV 760 fueron tratadas hidrotérmicamente bajo las siguientes condiciones:

- Tratamiento I. 600°C, 5 horas y 50% de vapor de agua
- Tratamiento II. 700°C, 5 horas y 50% de vapor de agua.

La desaluminización fue realizada en la Unidad de Desactivación Hidrotérmica (UDH) de ECOPETROL-ICP. Esta unidad es tipo CM Furnaces Modelo 1000K-VTF-0300-24-47 compuesta por dos hornos, reactor de cuarzo con capacidad 50-150 g de catalizador, sistema de inyección de agua y equipos auxiliares.

Muestras de las zeolitas desaluminizadas fueron enviadas a caracterización de áreas, difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM); también fueron evaluadas en el sistema de reacción de esterificación de glicerina; a fin de compararlas con la zeolita base USY CBV 760.

3.5. SOLUBILIDAD DE ACETATOS DE GLICERINA EN COMBUSTIBLES

Para establecer el uso potencial de los diferentes acetatos de glicerina como aditivos de combustibles, fueron realizadas pruebas de solubilidad de los productos de reacción y los reactivos analíticos (ácido acético, diacetina y triacetina) en gasolina, diesel y biodiesel. Estas pruebas fueron hechas a condiciones ambiente, en probetas graduadas y con seguimiento a 0.5, 1, 3 y 24 horas para establecer la solubilidad máxima del producto y la estabilidad de la mezcla.

4. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS

La figura 11 muestra las isothermas de adsorción y desorción de N_2 a 77°K para la zeolita tipo mordenita y las tres ZSM-5. La mordenita CBV 21 A exhibe una isoterma tipo I, con una meseta a presiones relativas altas, como resultado de una estructura primordialmente microporosa. Las propiedades texturales confirman que la mayor parte del área superficial de la mordenita es aportada por área microporosa (85%) siendo baja la contribución de mesoporos.

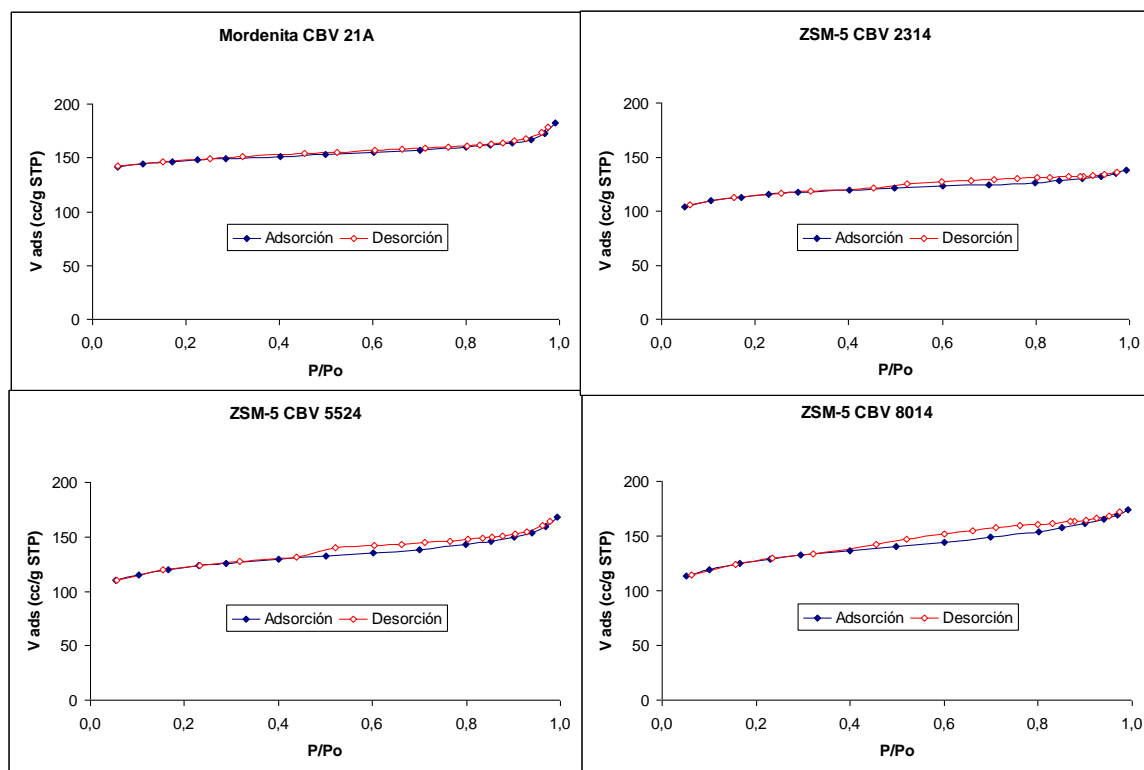


Figura 11. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 a 77 °K para Mordenita y ZSM-5.

Por otra parte, las tres zeolitas tipo ZSM-5 poseen Isotermas tipo IV (clasificación Brunauer, Emmett y Teller), que corresponde a materiales que contienen poros en el rango de 2-50 nm (20-500 Å), llamados mesoporos. Este tipo de isotermas presentan el efecto de histéresis debido a la condensación capilar que ocurre en los poros finos. A simple vista se puede notar un incremento en el efecto de histéresis según la disminución del porcentaje de área microporosa en las zeolitas ZSM-5. El análisis del volumen de microporo de las zeolitas ZSM-5 (tabla 6), muestra una reducción según aumenta la relación molar sílice-alúmina, lo cual es consecuente con la extracción de aluminio de la unidad de celda y la disminución del tamaño de la misma. El aumento en la mesoporosidad de estas zeolitas a una mayor relación sílice-alúmina, se ve reflejado por dos hechos: reducción del porcentaje de microporosidad y un mayor volumen total de poro, pese a la disminución del volumen de microporo.

La comparación de estas cuatro zeolitas permite establecer el siguiente orden según el incremento del área mesoporosa:

ZSM-5 CBV 8014 > ZSM-5 CBV 5524 > ZSM-5 CBV 2314 > Mordenita CBV 21A

Tabla 6. Propiedades texturales de zeolitas comerciales

Zeolita	NOMBRE MUESTRA	AREA SUP. (BET) (m ² /g)	VOLUMEN TOTAL DE PORO (cc/g)	VOLUMEN MICROPORO (cc/g)	AREA DE MICROPORO (m ² /g)	AREA EXTERNA (m ² /g)	AREA MICROPORO (%)
Mordenita Rel. 20	CBV 21A	455	0,2817	0,1991	389	66	85%
ZSM-5 Rel. 23	CBV 2314	357	0,2132	0,1323	257	100	72%
ZSM-5 Rel. 50	CBV 5524G	386	0,2603	0,1294	252	134	65%
ZSM-5 Rel. 80	CBV 8014	404	0,2697	0,1248	241	163	60%
Y Rel. 5,2	CBV 600	608	0,3631	0,22050	533	75	88%
USY Rel. 30	CBV 720	678	0,4779	0,24809	478	200	71%
USY Rel. 60	CBV 760	619	0,4525	0,207545	402	217	65%

La distribución BJH de tamaño de poro para estas cuatro zeolitas muestra tamaños bien definidos para las zeolitas ZSM-5 que van de 36 a 43 Å y de 53 Å para la modernita (figura 12).

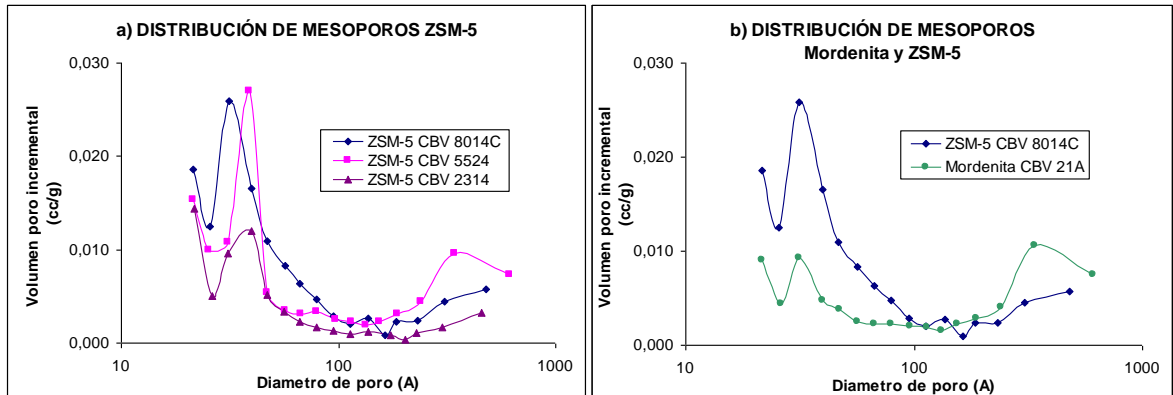


Figura 12. Distribución tamaño de poro desorción BJH para a) zeolitas ZSM-5 b) zeolitas ZSM-5 CBV 8014 y Mordenita

La figura 13 muestra las isothermas de adsorción y desorción de N_2 a 77°K para la zeolita tipo faujasita en sus dos formas Y y USY. Todas estas zeolitas tienen isothermas tipo IV, siendo el efecto de histéresis mayor para las zeolitas tipo USY.

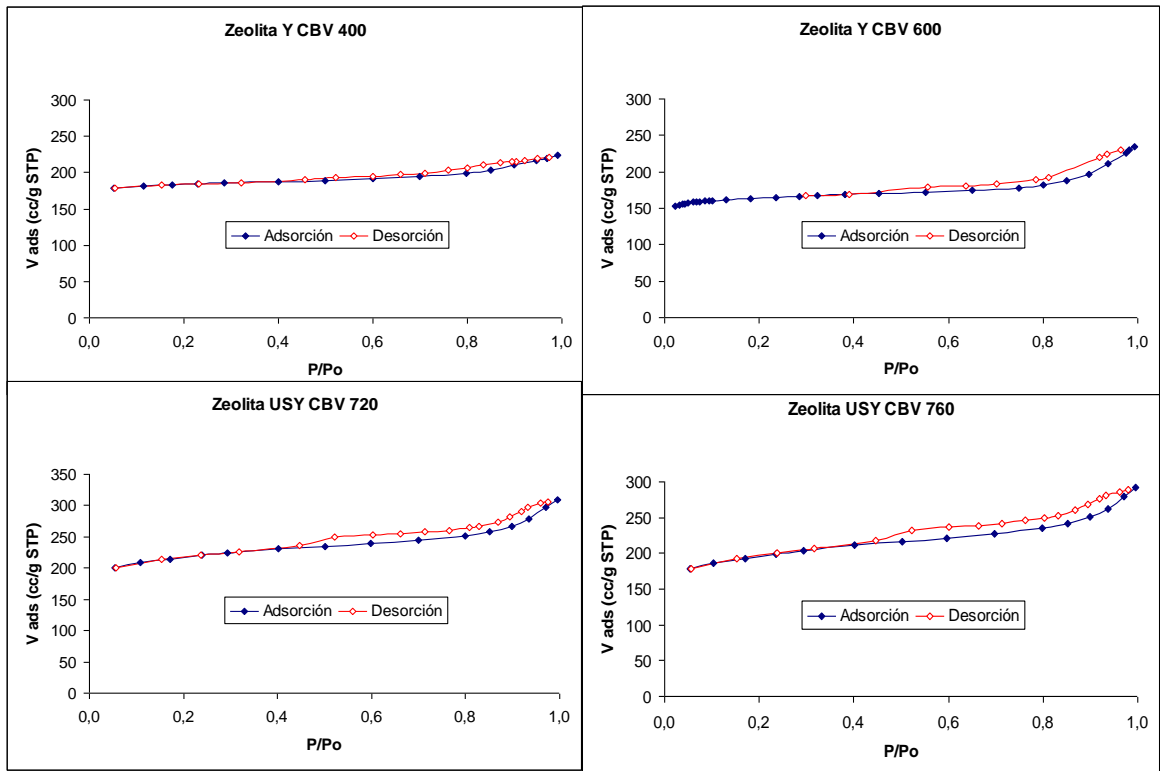


Figura 13. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 a 77 °K para zeolitas tipo faujasita

El análisis de las propiedades texturales identifica que las dos zeolitas Y poseen un marcado carácter microporoso (CBV 400 y CBV 600), mientras las USY aumentan su carácter mesoporoso por tener mayor cantidad de área no microporosa y un aumento en el volumen total de poro, ver tabla 6. Comparando las dos zeolitas USY se observa una correspondencia entre el aumento de la relación molar sílice-alúmina y un menor tamaño del volumen de microporo (USY CBV 720 vol_{micro} 0.24 cc/g vs. USY CBV 760 vol_{micro} 0.24 cc/g).

Una comparación para las zeolitas tipo faujasita usadas permite establecer el siguiente orden según el incremento del área mesoporosa:

$$USY\ CBV\ 760 > USY\ CBV\ 720 > Y\ CBV\ 600$$

La distribución de tamaño de poro para estas zeolitas (figura 14), muestra distribuciones bien definidas para las zeolitas USY y con valores cercanos de tamaño de poro (USY CBV 720 46 Å y USY CBV 760 48Å)

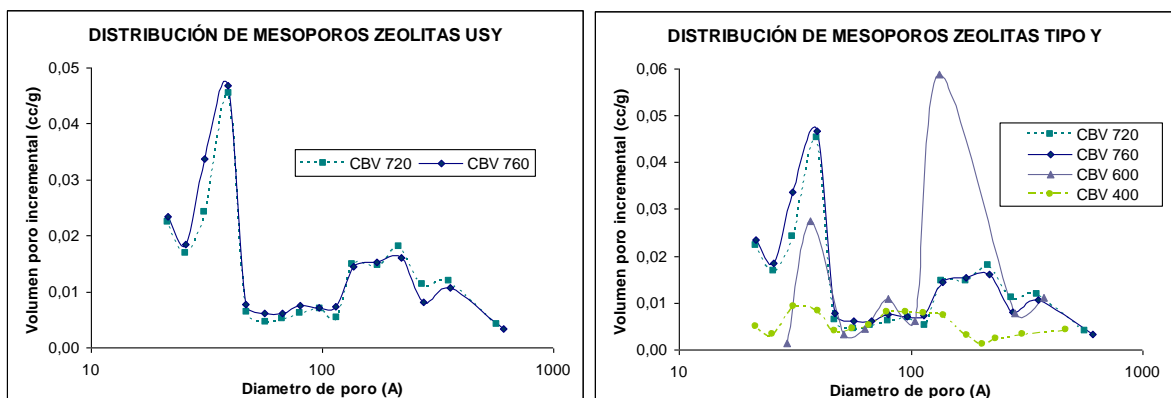


Figura 14. Distribución de tamaño de poro desorción BJH para zeolitas tipo faujasita

A condiciones similares de relación molar SiO_2/Al_2O_3 o porcentaje de microporosidad, se observa que las zeolitas USY poseen mayor volumen total de poro y de microporo con respecto a sus similares zeolitas ZSM-5. Por ejemplo, la zeolita ZSM-5 CBV 5524 y

zeolita USY CBV 760 poseen una microporosidad similar cercana al 65% sin embargo presentan grandes diferencias en el tamaño total de poro y volumen de microporo explicado por su naturaleza distinta de tipo de zeolita.

Los difractogramas para la zeolita ZSM-5 CBV 2314 y ZSM-5 CBV 8014 son presentados a continuación (figuras 15 y 16) y son típicos para estructuras tipo MFI.

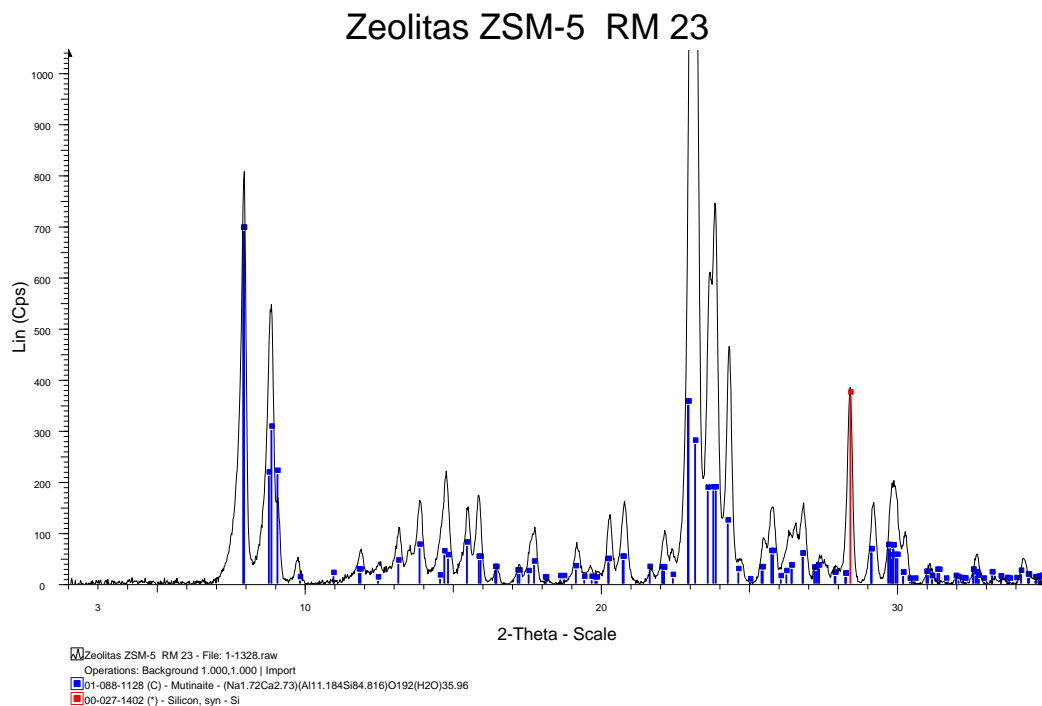


Figura 15. Difractograma zeolita ZSM-5 CBV 2314 y patrón ZSM-5

Las líneas color azul representan los picos de la zeolita ZSM-5 natural (mutinaite), mientras la línea color rojo corresponde al patrón de silicio.

La figura 16 compara las dos zeolitas ZSM-5, confirmando la estructura cristalina de las zeolitas usadas. Nótese la mayor intensidad en algunos picos de la zeolita con mayor relación sílice-alúmina, situación comprobada por otros autores (Groen et al, 2004)

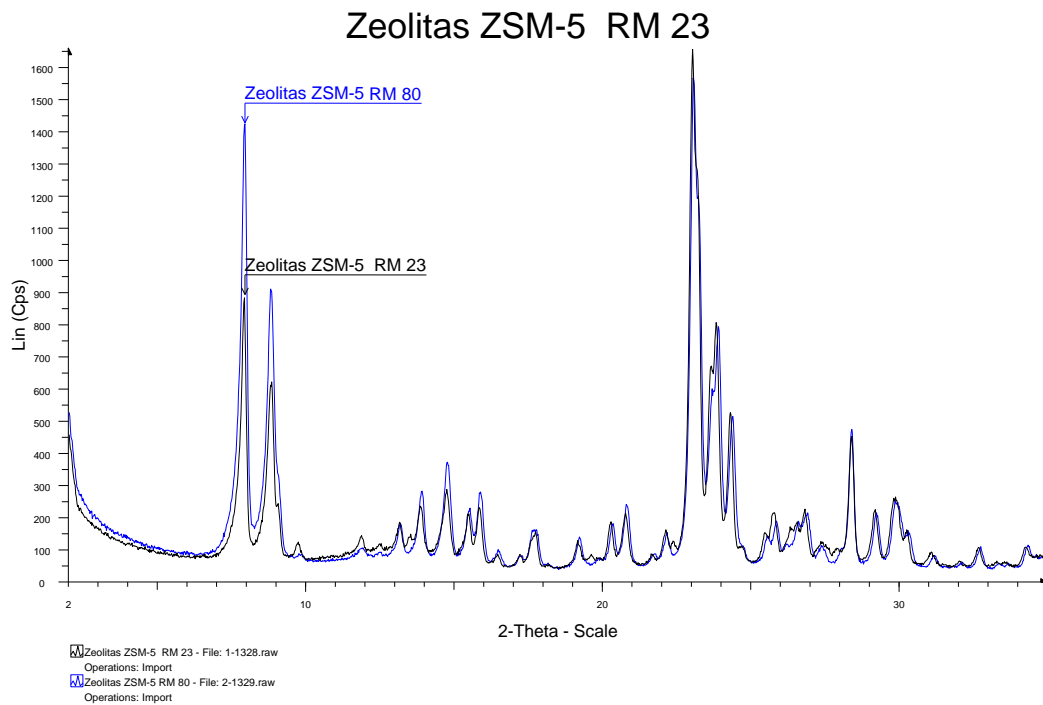
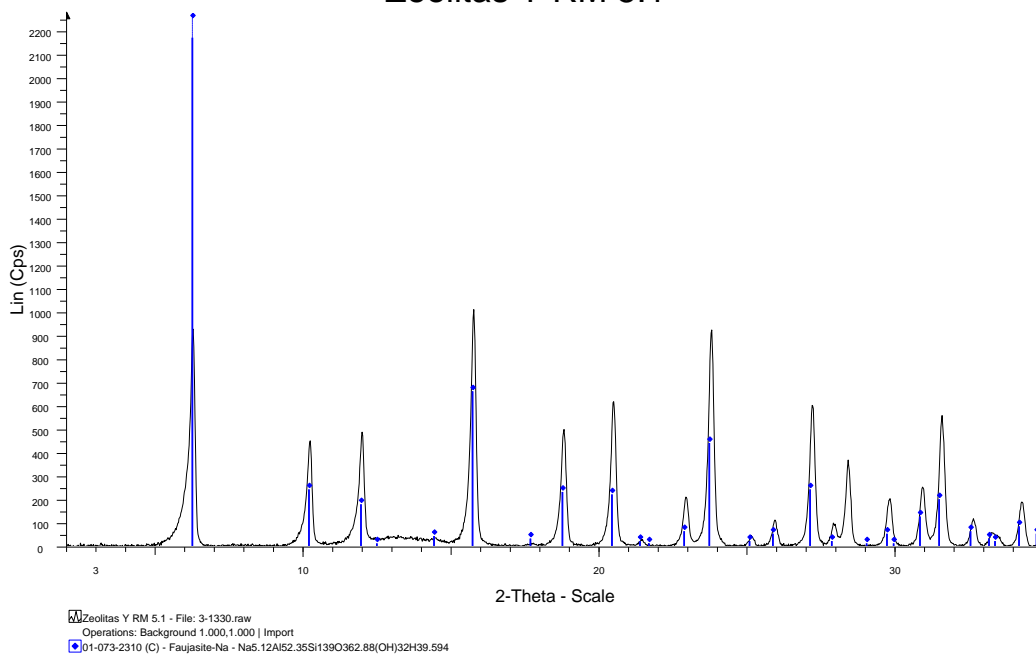


Figura 16. Difractograma zeolitas ZSM-5 CBV 2314 y CBV 8014

Las estructuras para las zeolitas Y, fue comparada con faujasita sódica (NaY). También se observa una mayor intensidad en algunos picos para la zeolita Y de mayor relación molar sílice-alúmina.

Los difractogramas para zeolita Y CBV 400 (relación molar 5,1) y zeolita USY CBV 760 (relación molar 60) son presentados a continuación en la figura 17:

Zeolitas Y RM 5.1



Zeolitas Y RM 5.1

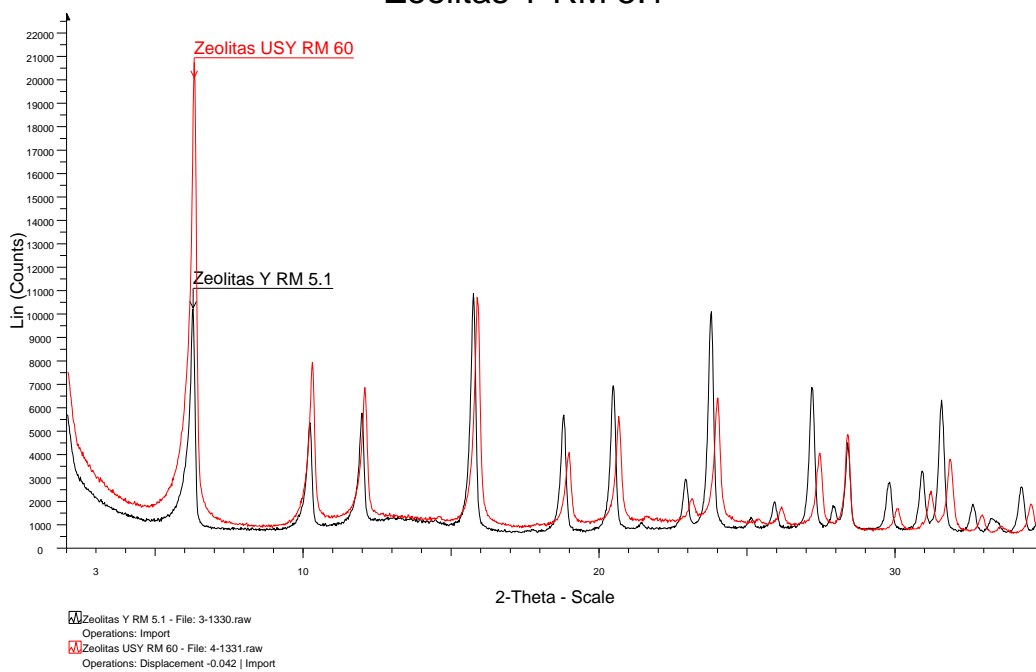


Figura 17. Difractogramas para zeolita Y CBV 400 (relación molar 5,1) y zeolita USY CBV 760 (relación molar 60)

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) se realizó a cuatro zeolitas, a fin de comparar las propiedades superficiales entre catalizadores de diferente familia y relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

El análisis para zeolita ZSM-5 CBV 2314 indica un material particulado fino y de aspecto amorfo que tiende a aglomerarse, compuesto por aluminio, silicio y oxígeno (figura 18). La detección de un pequeño porcentaje de carbono puede deberse al material usado de recubrimiento (grafito) y pegante que es usado para fijar la muestra. La composición elemental presenta un material homogéneo ya que los análisis puntuales sobre partículas y sobre toda la muestra son siempre reproducibles y presentan un valor de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 34, que es superior al reportado por el fabricante.

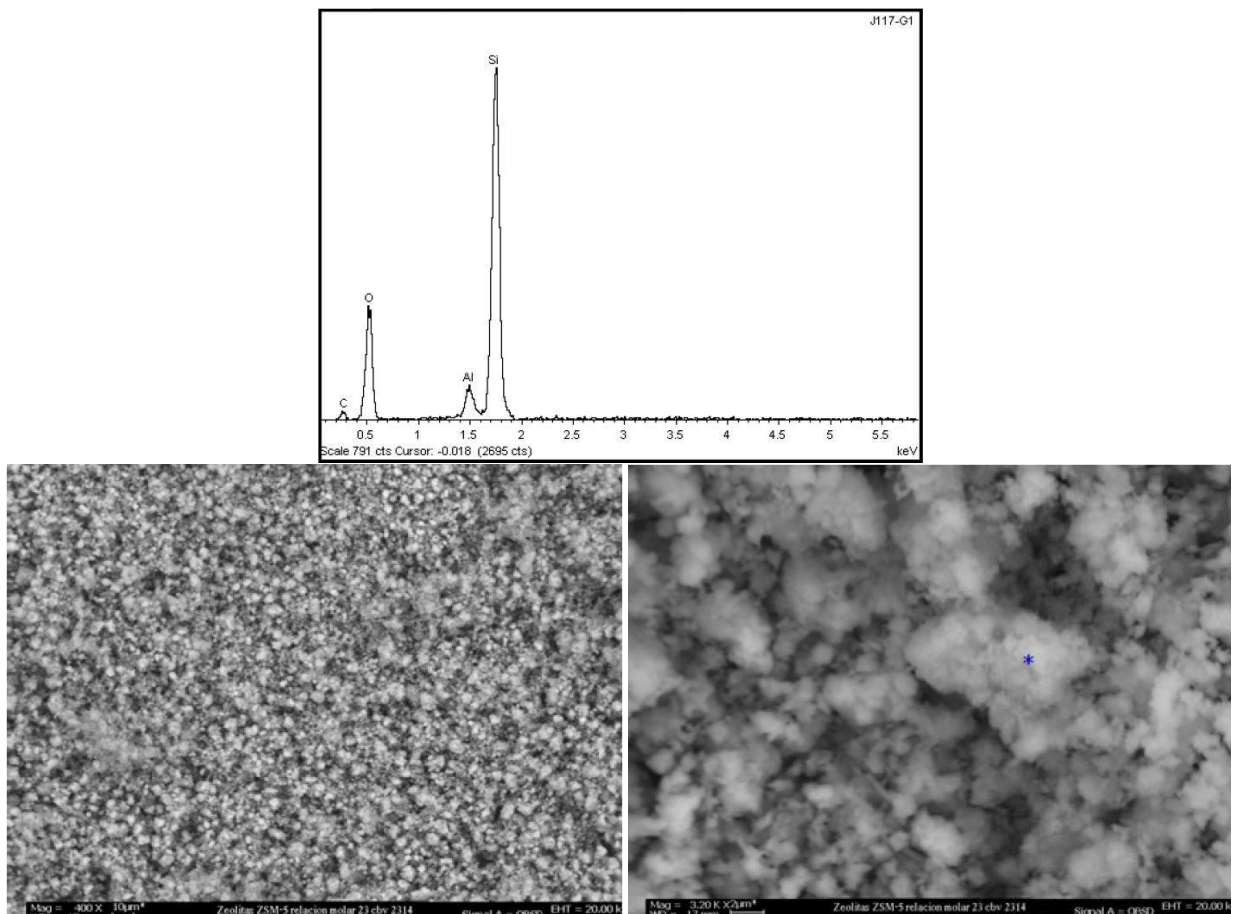


Figura 18. Análisis superficial y composición para zeolita ZSM-5 CBV 2314.

La zeolita ZSM-5 CBV 8014 se caracteriza por ser un material particulado tamaño muy fino, de composición homogénea y aspecto amorfo (figura 19). Se observan algunas partículas de mayor tamaño pero de igual composición al material general y presenta un valor de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 120, superior al reportado por el fabricante de 80.

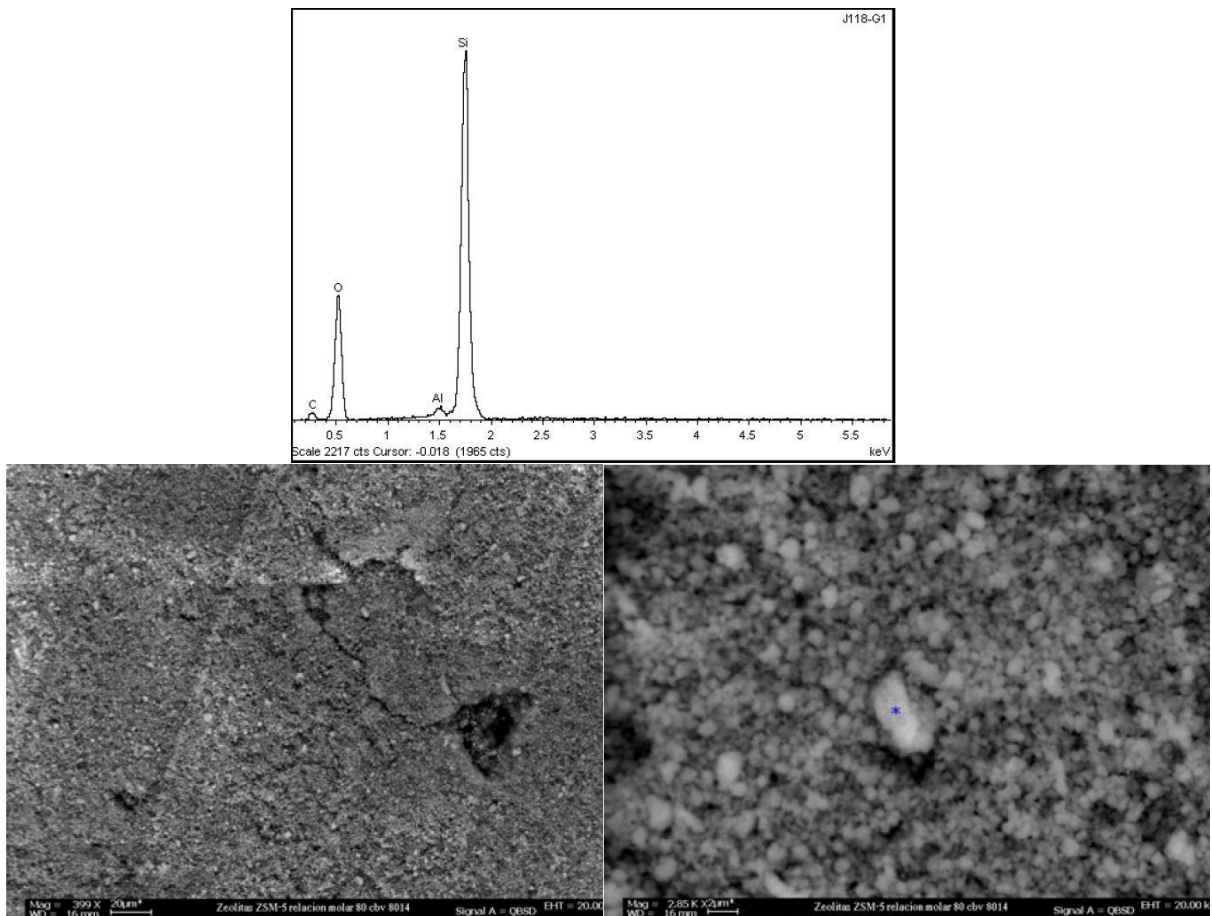


Figura 19. Análisis superficial y composición para zeolita ZSM-5 CBV 8014

Aunque no se hizo análisis elemental, estos resultados sugieren que la relación Si/Al es mayor en la parte externa de los cristales de zeolita ZSM-5. Esto podría explicarse debido a la presencia de estructuras extrared en la zeolita, generadas en el proceso de síntesis o tratamientos especiales para obtener estructuras estables y/o con un grado determinado de aluminio en la red cristalina. Por tanto la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenidas por el análisis SEM-EDX se aproximan al contenido de la muestra total y no a la estructura cristalina (zeolita), por lo que en la literatura se suele diferenciar en relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

global y para la estructura cristalina o framework (Batonneau et al, 2008 [2]). Esto es factible teniendo en cuenta que la técnica de microanálisis analiza desde la superficie principalmente (ver numeral 3.2.3 Análisis SEM-EDX), mientras la técnica de Difracción de rayos X (DRX) se basa sólo en la estructura cristalina (zeolita). También hay que tener en cuenta también que las zeolitas utilizadas corresponden a muestras comerciales lo que involucra una mayor dificultad para su caracterización (información restringida), pero dada la importancia práctica de las mismas se justifica su investigación.

El análisis SEM-EDX para la zeolita Y CBV 400, muestra características de un material particulado de tamaño muy fino, composición y morfologías homogéneas; con tendencia a hacer aglomerados (figura 20). Presenta un valor de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 6 y un contenido de Na_2O_3 de 2.043%, valores muy cercanos a los reportados por el fabricante.

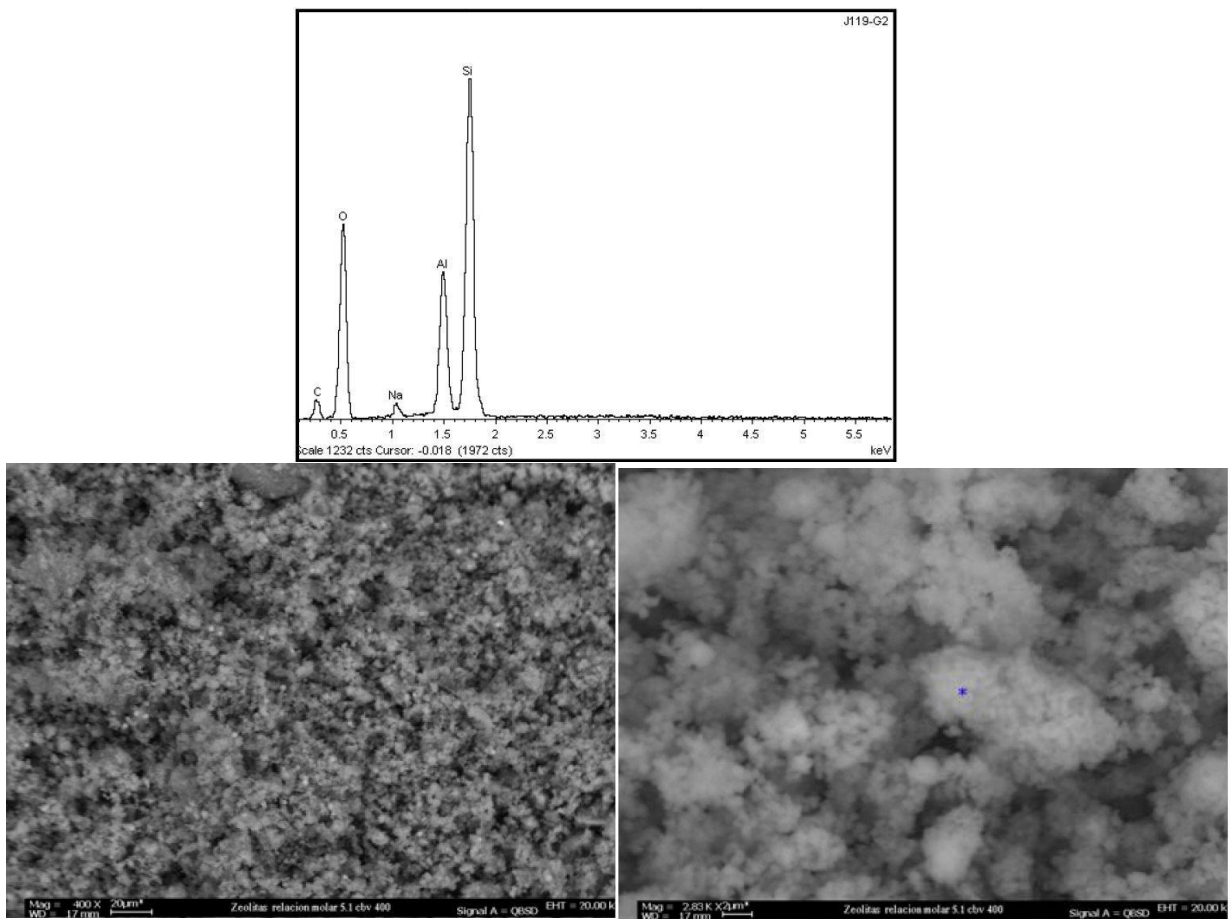


Figura 20. Análisis superficial y composición para zeolita Y CBV 400.

Se analizó también una zeolita tipo USY (CBV 760) que al igual de las otras zeolitas tiene características de material particulado con tamaño muy fino, composición y morfología homogénea; con tendencia a formar aglomerados (figura 21). Presenta un valor de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 60, y no se detectó sodio en la muestra.

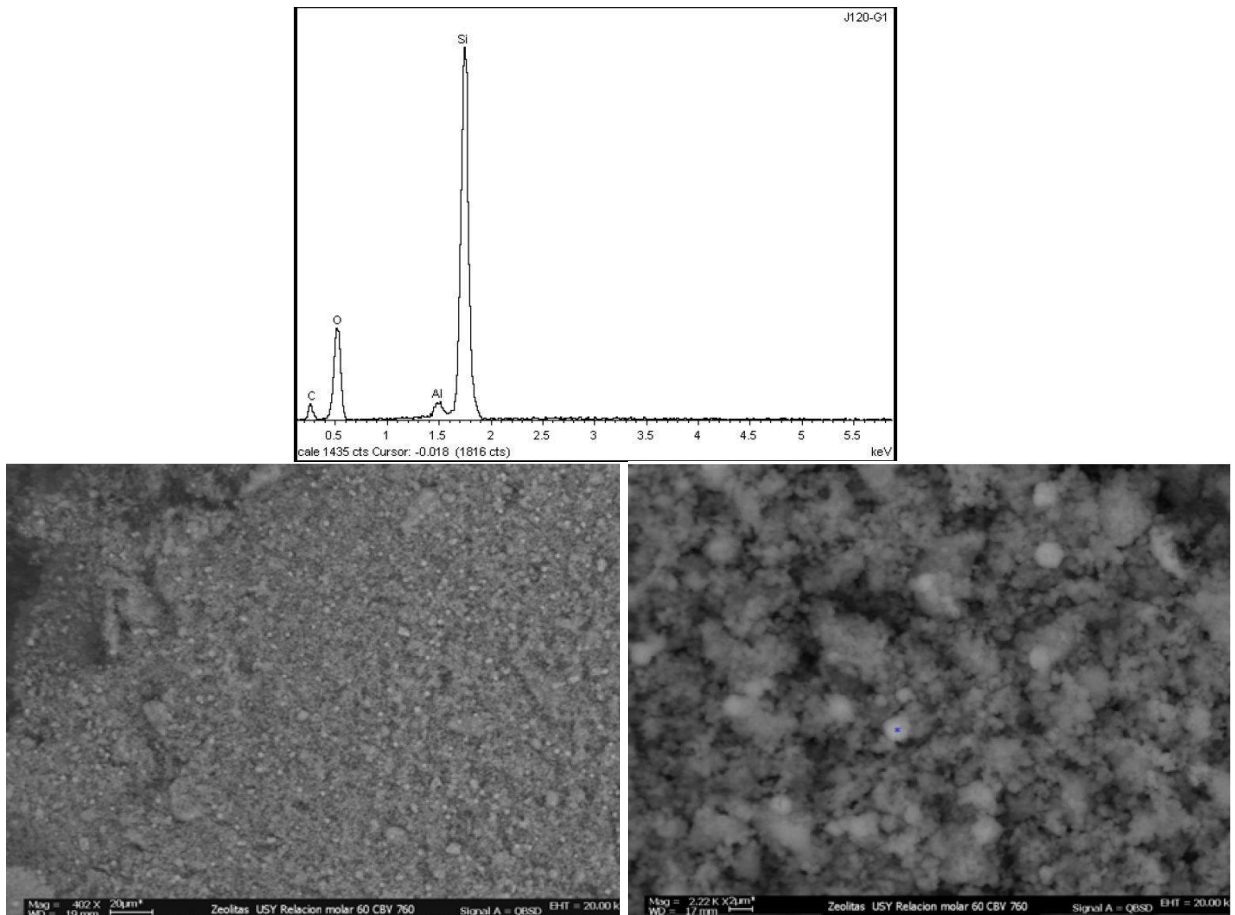


Figura 21. Análisis superficial y composición para zeolita USY CBV 760.

En general se observa que ambos tipos de zeolitas (USY y ZSM-5) presentan una distribución más homogénea y con menor tendencia a aglomerarse a medida que aumenta la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.2. PRUEBAS DE ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON CATALIZADORES SÓLIDOS TIPO ZEOLITAS

Los resultados experimentales muestran que la conversión de glicerina varía significativamente de acuerdo con la naturaleza del catalizador sólido: tipo de zeolita y relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La figura 22 compara la conversión de cada catalizador sólido con respecto a la prueba blanco o sin carga de catalizador. De los catalizadores evaluados, la Mordenita CBV 21A y las dos zeolitas tipo Y (CBV 400 y CBV 600) poseen un pobre desempeño, la Mordenita tiene una conversión ligeramente mayor al blanco (68% vs. 65%) mientras las dos zeolitas Y incluso presentan conversiones menores al blanco (61 y 58% respectivamente).

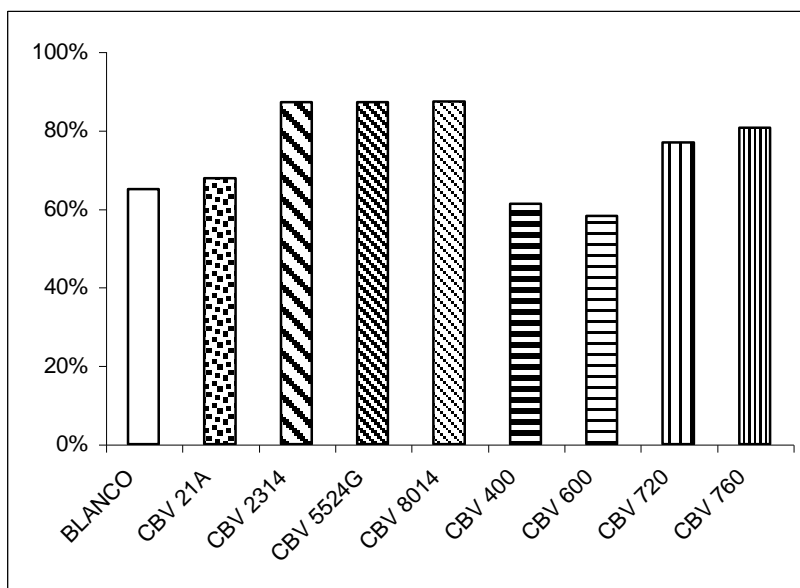


Figura 22. Conversión de glicerina con diferentes zeolitas (110 °C, RM 1:3, 3 h de reacción).

Las zeolitas ZSM-5 presentan un comportamiento altamente activo, las conversiones de glicerol para las tres zeolitas ZSM-5 están en el orden del 87%, y son prácticamente independientes de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada catalizador, lo que muestra la fuerte actividad de la familia ZSM-5 para esta reacción de esterificación.

Aunque las zeolitas USY poseen una conversión de glicerol inferior que las zeolitas ZSM-5, su rendimiento es superior a la prueba blanco e indica su uso factible como catalizador ácido para la esterificación del glicerol. La zeolita USY CBV 760, la cual es más desaluminizada que la USY CBV 720, dio una conversión de cuatro puntos porcentuales superior a ésta (81 vs. 77%).

Estos resultados de conversión glicerina son aceptables con respecto a los reportados por Melero (2007) que presenta unos rendimientos entre 85% y 95% para varios catalizadores sólidos (Amberlyst-15 y varios catalizadores mesoporosos funcionalizados) y ácido sulfúrico. Vale la pena aclarar que Melero usó una hora de reacción más (4 horas en total) y un sistema de reacción presurizado, para mantener en fase líquida los reactivos y temperatura de 125°C. En este punto, es interesante analizar el efecto del sistema de reacción, puesto que Melero (2007) reporta conversiones de glicerol de alrededor de 40%, cuando no usa catalizador sólido (relación glicerol-ácido acético 1:9, temperatura 125°C) y en el presente estudio se logró una conversión de 65% sin catalizador sólido, con una relación molar de reactivos 1:3 y 110°C. Esto muestra que el empleo de un sistema que permita la extracción de productos de reacción no deseables como el agua o un sistema que genere cambios dinámicos en la composición (sistema reacción a reflujo) puede favorecer la reacción de esterificación de glicerina a unas condiciones energéticas inferiores.

Ahora bien, la selectividad a diacetina conserva las mismas tendencias encontradas para la conversión de glicerina: zeolitas ZSM-5 más efectivas, con valores cercanos al 40% y zeolitas USY con valores por el orden del 30% (CBV 720 31%, CBV 760 34%). En el caso de los otros catalizadores (mordenita y zeolitas Y) los resultados son igualmente pobres a los hallados durante la conversión de glicerol (figura 23).

La selectividad del acetato más sustituido, triacetina, se obtiene con las zeolitas USY, en especial la zeolita CBV 760 que produce un 46% más de este acetato, comparado con la mejor zeolita ZSM-5, que es la CBV 5524G.

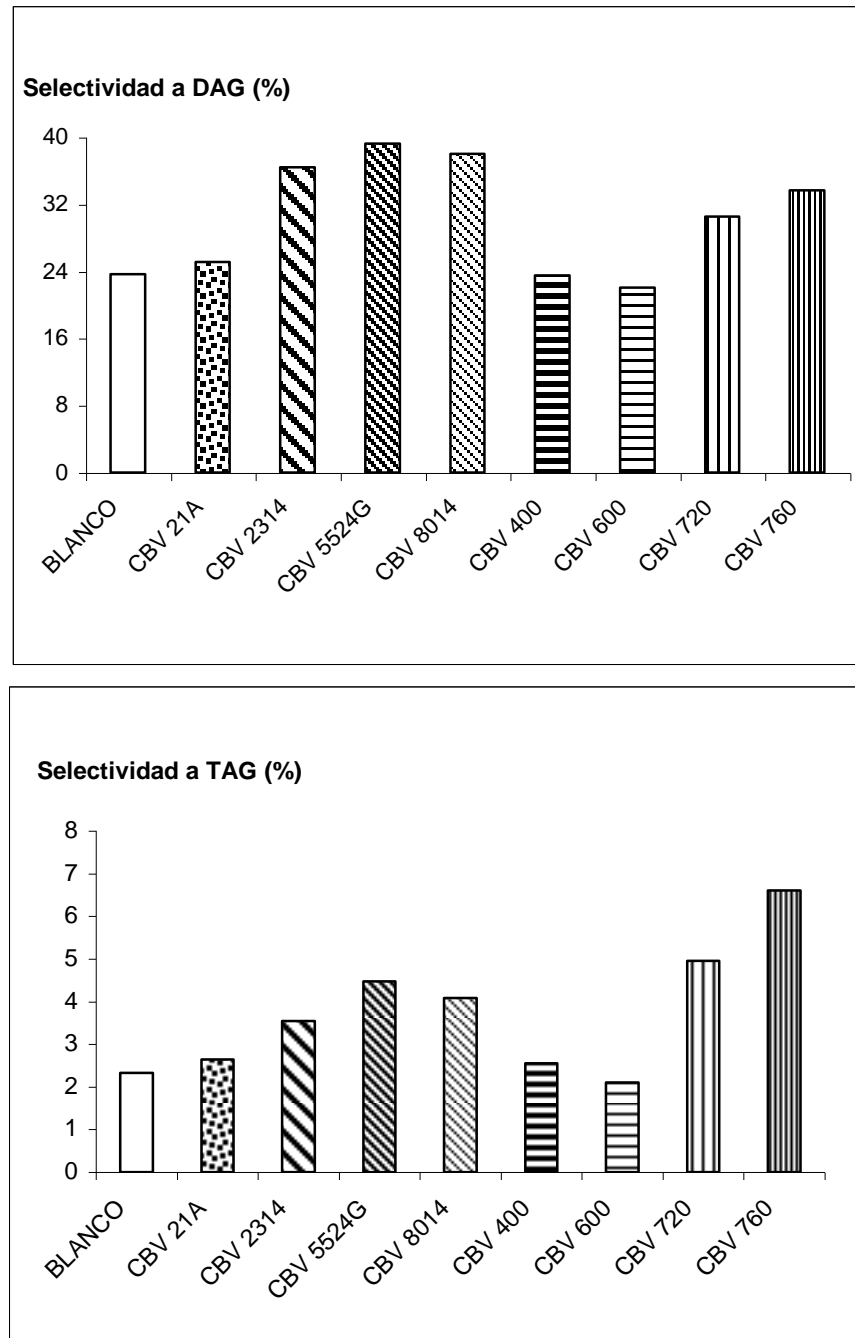


Figura 23. . Selectividad a diacetina y triacetina, reacción con zeolitas (110 °C, RM 1:3, 3 h de reacción).

La producción de diacetina y triacetina, que son los acetatos de mayor interés, se consigue con las zeolitas ZSM-5, en especial con la zeolita ZSM-5 CBV 5524G que logra un 44% frente a un 40% de la zeolita USY CBV 760 (figura 24).

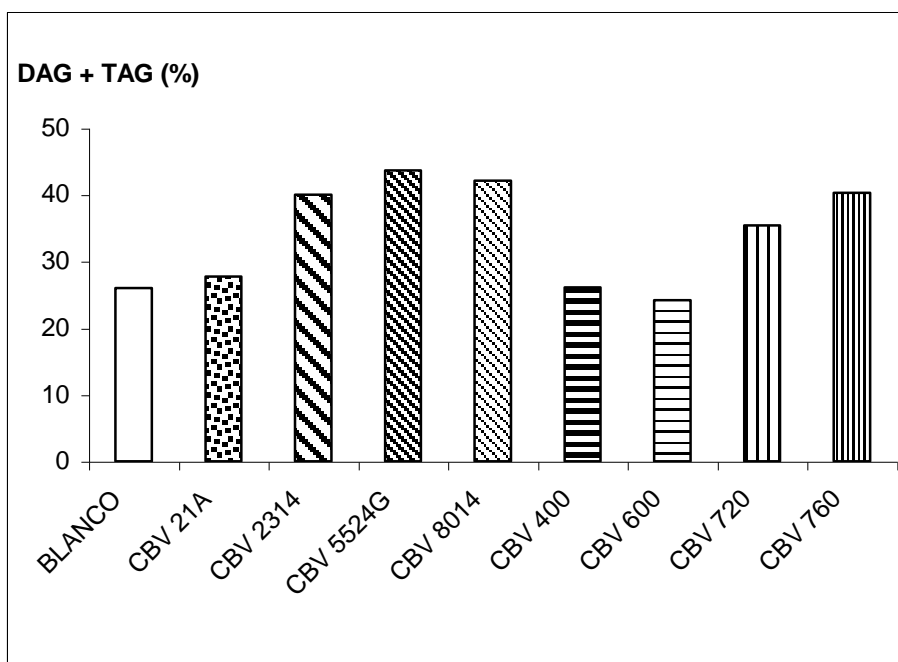


Figura 24. Selectividad a diacetina y triacetina (combinada), reacción con zeolitas (110 °C, RM 1:3, 3 h de reacción).

En resumen la mayor actividad y selectividad a productos, se observa en catalizadores con relación sílice-alúmina elevada y que poseen mesoporosidad en sus estructuras cristalinas. Estos resultados se podrían explicar por una mayor accesibilidad de los reactivos a los sitios por la presencia de mesoporos en el catalizador y/o una mayor fuerza ácida en los sitios activos del catalizador. En este trabajo no existen los elementos para determinar cual es la razón por la que se favorece la conversión de glicerina con los catalizadores de mayor relación sílice-alúmina y mayor mesoporosidad, dado que no se pudo hacer una caracterización de los sitios activos por TPD con amoniaco, debido a que el equipo está fuera de servicio.

No obstante en la literatura se reporta que cuando se usan zeolitas para reacciones de esterificación, las zeolitas ZSM-5 presentan un comportamiento superior a las zeolitas Y a relaciones similares sílice-alúmina (Kirumakki **[18]**). Así mismo esta diferencia entre los dos tipos de familia de zeolitas es comprobada experimentalmente por Goncalves **[9]** y es explicada por la reacción de cada zeolita frente al agua (carácter hidrofílico-hidrofóbico); y plantea que las zeolitas ZSM-5 presentan un mayor carácter hidrofóbico ya que poseen un menor tamaño de poro que las zeolitas Y, permitiendo que menos moléculas de agua puedan ubicarse en el interior de los poros y afectar los sitios activos.

Hay diferentes tratamientos que se pueden realizar en las zeolitas para modificar las propiedades texturales y la actividad catalítica de las mismas **[3, 6, 23, 31]**. Los tratamientos con ácidos fuertes (HCl, HNO₃) remueven el aluminio de la estructura y cambia las propiedades texturales por modificaciones en los mesoporos y microporos de la zeolita. Un tratamiento con ácidos débiles es ocasiones es recomendable cuando se requiere disminuir la actividad del catalizador sin ocasionar mayores cambios en las propiedades texturales (Chung, 2008 **[6]**).

El desarrollo de tratamientos alcalinos para zeolitas que favorecen la creación de mesoporos por extracción del silicio de la red cristalina, mientras mantienen la actividad catalítica de la zeolita ha sido evaluado por Groen y su equipo de colaboradores **[11, 12, 13, 14]**. Este tratamiento alcalino de zeolitas, también llamado desilicación, es reportado como una alternativa para su superar las limitaciones difusionales propias de las zeolitas por la creación de mesoporos intracristalinos; estos favorecen un mayor acceso de los reactivos a los sitios activos presentes en las estructura cristalina. Este tipo de tratamiento alcalino fue aplicado por Wei **[34]** en zeolitas ZSM-12 mejorando la difusividad de diferentes hidrocarburos hasta en un 100% sin afectar notoriamente la distribución de los sitios activos de la zeolita. También Groen **[12]** lo aplicó en zeolita tipo Mordenita (MOR) y logró mejorar la actividad catalítica en la reacción de alquilación de benceno y etileno por cambios en la mesoporosidad de la zeolita.

4.3. OPTIMIZACIÓN DE CONDICIONES DE REACCIÓN PARA ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA

Con base en los resultados de las evaluaciones de los diferentes catalizadores, se observó que las zeolitas ZSM-5 presentaron el mejor comportamiento para la conversión de glicerina y la producción de acetatos mas sustituidos. La zeolita ZSM-5 CBV 8014 se eligió para la optimización de las condiciones de reacción por ser la zeolita ZSM-5 más activa. La tabla 7 resume los resultados experimentales y los calculados por el modelo:

Tabla 7. Resultados experimentales y calculados para la reacción de esterificación de glicerina (3 horas de reacción, carga zeolita ZSM-5= 10%p glicerol)

			CONVERSION (%)		SELECTIVIDAD TAG (%)		SELECTIVIDAD DAG (%)		SELECTIVIDAD MAG (%)	
No	Relación Glicerol-AA (R)	Temp. (°C) (T)	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc
1	1:3 (-1)	100 (-1)	80,83	81,46	3,05	2,73	36,03	37,21	60,92	60,05
2	1:6 (0)	100 (-1)	89,47	88,38	5,95	5,56	49,08	45,37	44,97	49,08
3	1:9 (+1)	100 (-1)	88,16	88,62	5,12	5,83	39,91	42,44	54,97	51,73
4	1:3 (-1)	110 (0)	87,21	86,50	4,29	5,13	37,94	37,97	57,78	56,91
5	1:6 (0)	110 (0)	92,61	93,36	8,80	8,68	45,92	46,79	45,28	44,53
6	1:6 (0)	110 (0)	92,50	93,36	8,51	8,68	46,07	46,79	45,42	44,53
7	1:6 (0)	110 (0)	93,88	93,36	8,36	8,68	45,75	46,79	45,89	44,53
8	1:9 (+1)	110 (0)	93,92	93,54	10,89	9,68	47,21	44,54	41,89	45,77
9	1:3 (-1)	120 (+1)	87,54	87,63	4,87	4,35	39,44	38,23	55,69	57,42
10	1:6 (0)	120 (+1)	94,43	94,43	8,62	8,64	46,66	47,73	44,72	43,63
11	1:9 (+1)	120 (+1)	94,62	94,54	9,87	10,37	46,02	46,16	44,11	43,47

El experimento central, 110°C y relación molar reactivos 1:6, fue realizado tres veces para revisar la reproducibilidad del método experimental y obtener la desviación estándar para cada uno de los factores de respuesta: conversión de glicerol, 92.99 ±0.77%; selectividad a triacetina (TAG), 8.56 ±0.23%; selectividad a diacetina (DAG), 45.91 ±0.16%; selectividad a monoacetina (MAG), 45.53 ±0.32%. Con base en estos resultados, se puede concluir que el error experimental para las variables estudiadas es aceptable y no excesivamente significativo.

El modelo matemático para la conversión de glicerina muestra que tanto la relación molar de reactivos (R) como la temperatura (T) ejercen una influencia significativa y positiva en el incremento de la conversión, como se aprecia en la figura 25. Es de notar que las variables R y T en la ecuación del modelo corresponden a los valores codificados (-1 hasta 1).

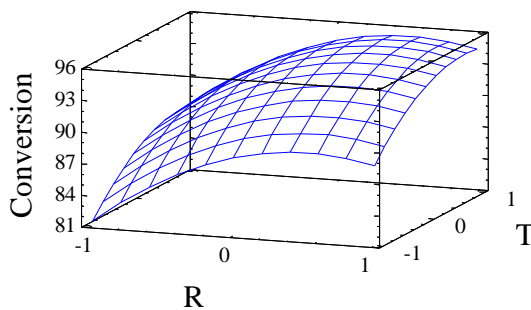
$$\text{Conversión} = 93,3611 + 3,52 * R + 3,02167 * T - 3,34263 * R^2 - 0,0625 * R * T - 1,95763 * T^2$$

$$R\text{-cuadrada} = 0,9780$$

Ecuación 3. Modelo matemático para la conversión de glicerina

El factor de ajuste del modelo (R-cuadrada) es igual 0,9780, lo que indica que los factores tenidos en cuenta para el modelo tienen un 97,80% de incidencia y hay un 2,2% de factores que no se pudieron controlar.

Superficie de respuesta estimada Conversión



Análisis de Pareto Conversión Glicerina

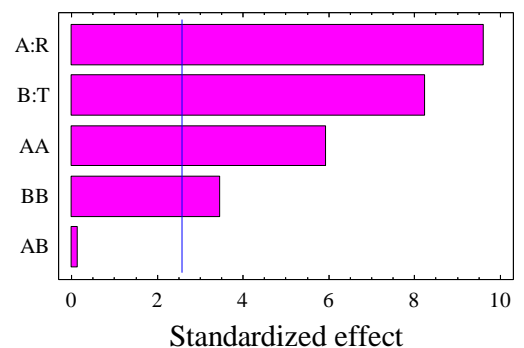


Figura 25. Modelo de superficie de respuesta y análisis de Pareto para la conversión de glicerina

El análisis de Pareto indica que el factor de interacción (AB) entre la temperatura y la relación molar de reactivos no es significativo, incluso pudiéndose eliminar del modelo.

La relación entre los valores experimentales y los calculados por el modelo son presentados en la gráfica 26 y determinan que son muy cercanos entre si, encontrando un alto ajuste del modelo. La superficie de respuesta obtenida es presentada en la figura 27.

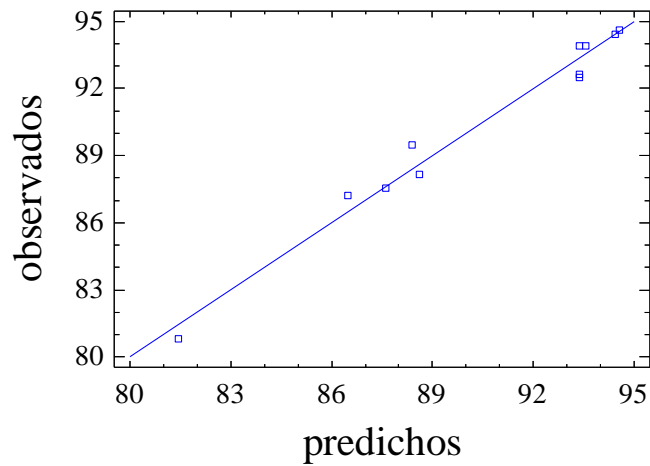


Figura 26. Ajuste del modelo a datos experimentales para la conversión de glicerina

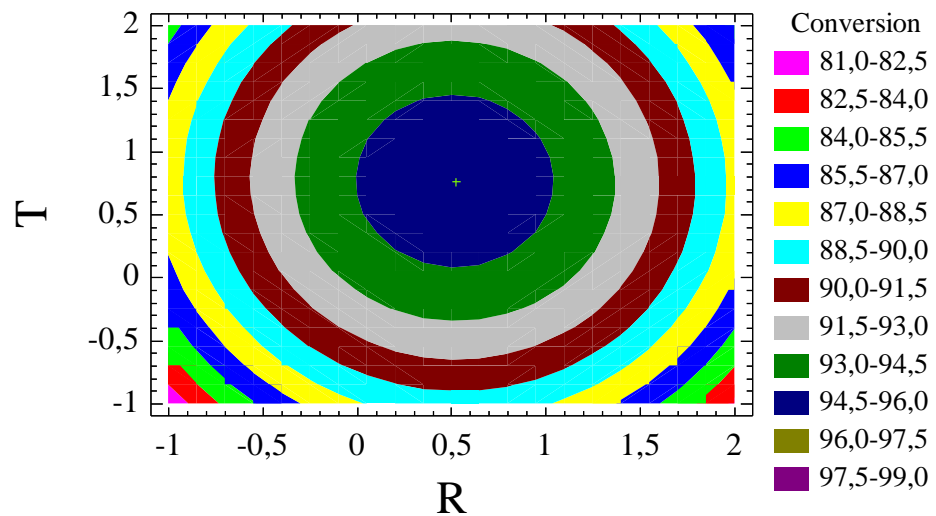


Figura 27. Contornos de la superficie de respuesta estimada para la conversión de glicerina

El modelo estima que la máxima conversión de glicerina en el rango de estudio es 95.43% y se logra a unas condiciones de 0.511907 para R y 0.763312 para T, es decir, una relación molar glicerol-Ácido Acético de 1:7.54 y 117.6 °C como condiciones de reacción.

El análisis de efectos principales muestra el comportamiento de cada una de las variables y su máximo local para la conversión de glicerina es presentado en la figura 28.

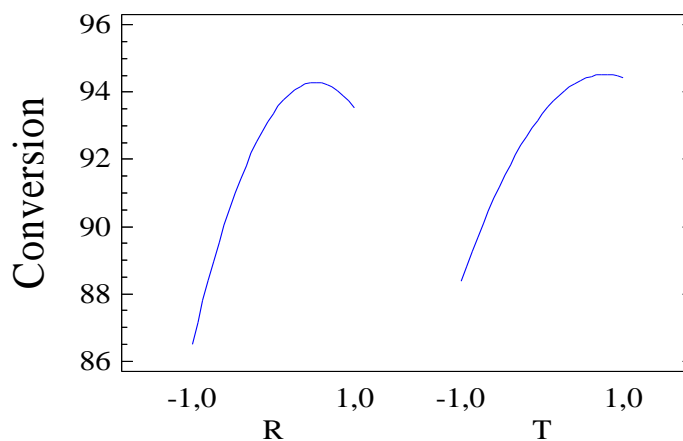


Figura 28. Análisis de efectos principales en la conversión de glicerina

El análisis gráfico (figura 29) de las interrelaciones de las variables para la conversión de glicerina, indica que si se trabaja a bajas relaciones molares de reactivos y modificamos la temperatura ésta influye positivamente en la conversión, los deltas de conversión se incrementan a medida que aumenta la relación molar de reactivos hasta llegar al máximo. En tanto, cuando se trabaja a baja temperatura y hay cambios en la concentración, ésta influye más significativamente y con un delta de conversión casi constante en todo el rango de trabajo de la temperatura.

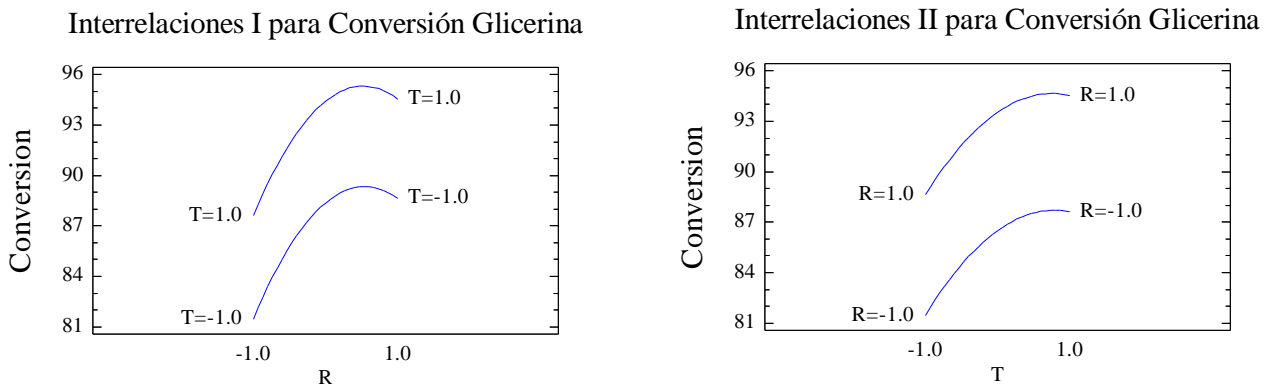


Figura 29. Análisis de interrelaciones temperatura y relación molar reactivos en conversión glicerina

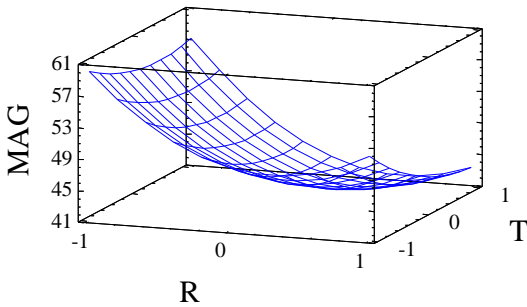
La producción de monoacetina (MAG) es influenciada significativamente por la relación molar de reactivos, según el análisis de Pareto; mientras el factor temperatura no posee mayor relevancia (figura 30). Nuevamente se encuentra, que el factor de interacción (AB) no es importante para la producción de monoacetina, como en el caso de la conversión de glicerina.

$$MAG = 44,5253 - 5,57*R - 2,72333*T + 6,81684*R^2 - 1,4075*R*T + 1,82684*T^2$$

$$R\text{-cuadrada} = 0.8835$$

Ecuación 4. Modelo matemático selectividad a Monoacetina (MAG)

Superficie de Respuesta Estimada para Monoacetina



Análisis de Pareto para Monoacetina

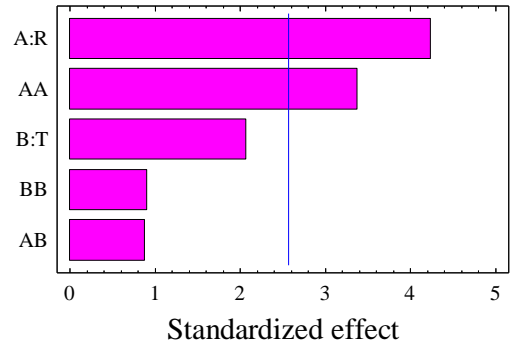
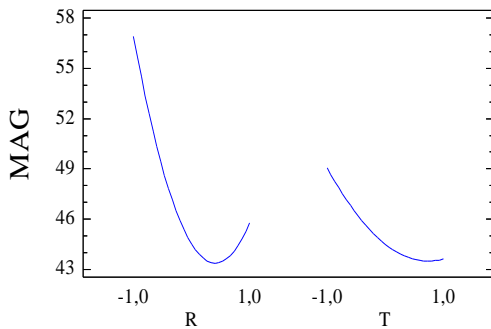


Figura 30. Superficie de respuesta estimada y análisis de Pareto para el modelo matemático de producción de Monoacetina

Por otra parte, cuando se trabaja a bajas relaciones molares de reactivos, los cambios de temperatura no juegan un rol significativo y la reducción de monoacetina es mínima, pasa de 60% a 57%. A mayores relaciones molares de reactivos, el delta de reducción de monoacetina se incrementa cuando se presentan cambios en la temperatura de reacción., la alta temperatura favorece la disminución en la producción de monoacetina (figura 31).

Efectos principales para Monoacetina



Interacciones para Monoacetina

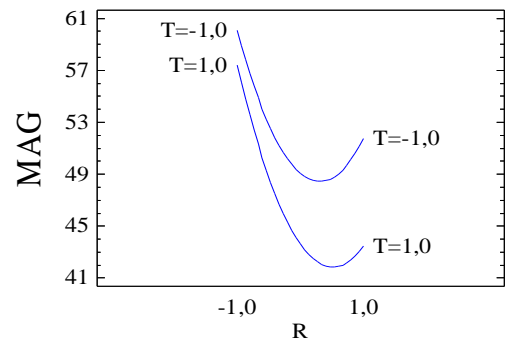


Figura 31. Análisis de efectos principales e interacciones para Monoacetina

Se obtuvieron los siguientes modelos matemáticos para la producción de los dos compuestos más sustituidos, diacetina (DAG) y triacetina (TAG)

$$DAG = 46,7937 + 3,28833*R + 1,18333*T - 5,53921*R^2 + 0,675*R*T - 0,244211*T^2$$

$R\text{-cuadrada} = 0,8268$

$$TAG = 8,68105 + 2,27833*R + 1,54*T - 1,27763*R^2 + 0,7325*R*T - 1,58263*T^2$$

$R\text{-cuadrada} = 0,9452$

Ecuación 5. Modelos matemáticos para la selectividad Diacetina y Triacetina

El modelo matemático para la diacetina, registra como la variable de mayor influencia la concentración de reactivos, mientras en la producción de triacetina ambas variables influyen significativamente, como se observa en los análisis de Pareto respectivos (figura 32).

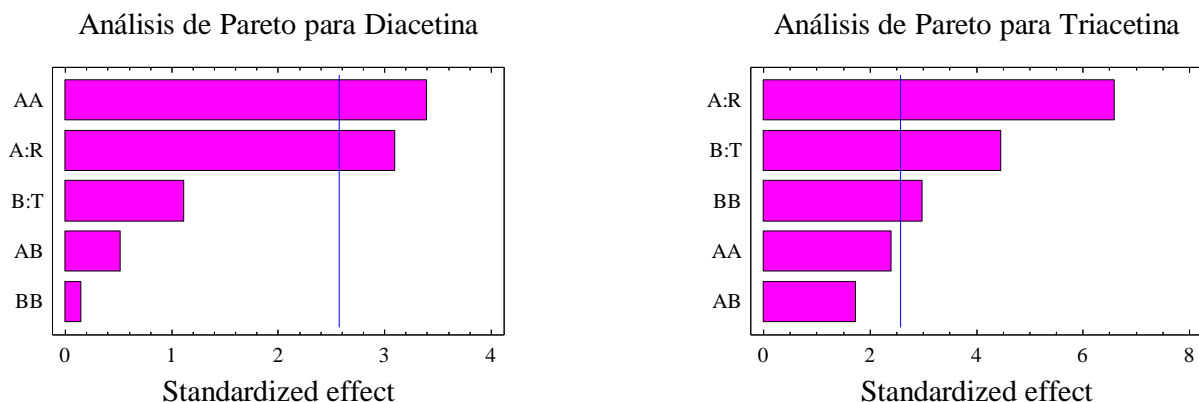


Figura 32. Análisis de Pareto para los modelos matemáticos selectividad de Diacetina y Triacetina

El modelo calcula una producción máxima de 10,50 %p de triacetina a condiciones R= 1 y T= 0.7177, es decir una relación molar de reactivos de 1:9 y 117,17 °C.

El valor óptimo de la diacetina es 48.44%p y se logra a condiciones $R=0.3576$ y $T=1$, es decir una relación molar de reactivos 1: 7,07 y temperatura de 120°C.

Para cumplir el objetivo de maximizar la selectividad hacia diacetina y triacetina, se introdujo una función combinada para obtener el modelo de producción de ambos acetatos:

$$DAG + TAG = 55,4747 + 5,57*R + 2,72333*T - 6,81684*R^2 + 1,4075*R*T - 1,82684*T^2$$
$$R\text{-cuadrada} = 0,8835$$

Ecuación 6. Modelo matemático combinado selectividad Diacetina + Triacetina

El valor óptimo es 58,16%, a unas condiciones $R=0.506$ y $T=0.940$, es decir relación molar de reactivos 1: 7,518 y temperatura de reacción 119,4°C. En estas condiciones las conversión de glicerina es 95.37%, lo cual es inferior 0.06 puntos porcentuales del valor óptimo obtenido para la conversión de glicerina (figura 33).

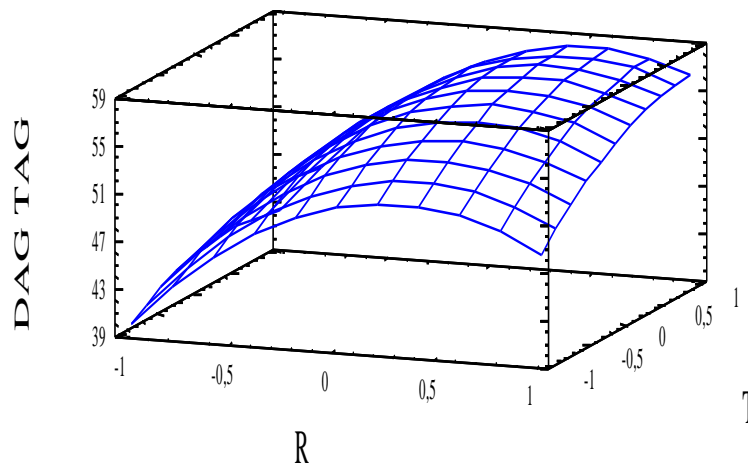


Figura 33. Superficie de respuesta estimada para la selectividad diacetina y triacetina (combinada)

El modelo matemático para la producción combinada DAG+TAG muestra que la variable de mayor influencia es la concentración de reactivos, mientras la interacción de los factores y la temperatura no poseen un valor preponderante (figura 34).

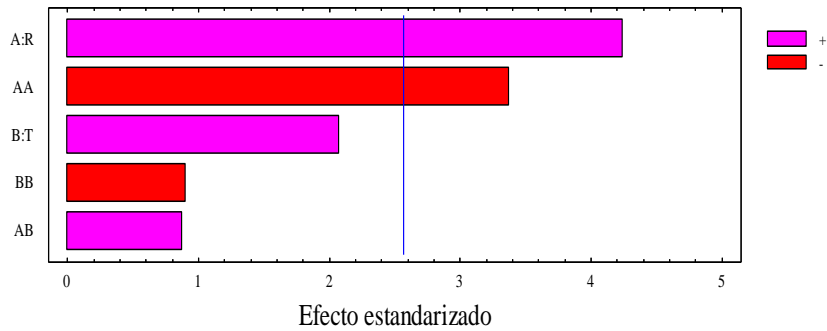


Figura 34. Análisis de Pareto modelo matemático producción diacetina + triacetina)

El gráfico 35 muestra el análisis de efectos principales para la producción combinada de diacetina y triacetina. Es notoria la sensibilidad que tiene la selectividad combinada a la concentración molar de reactivos, pues con la más baja concentración alcanza un valor de 43% mientras con la menor temperatura (110 °C) es del 51%.

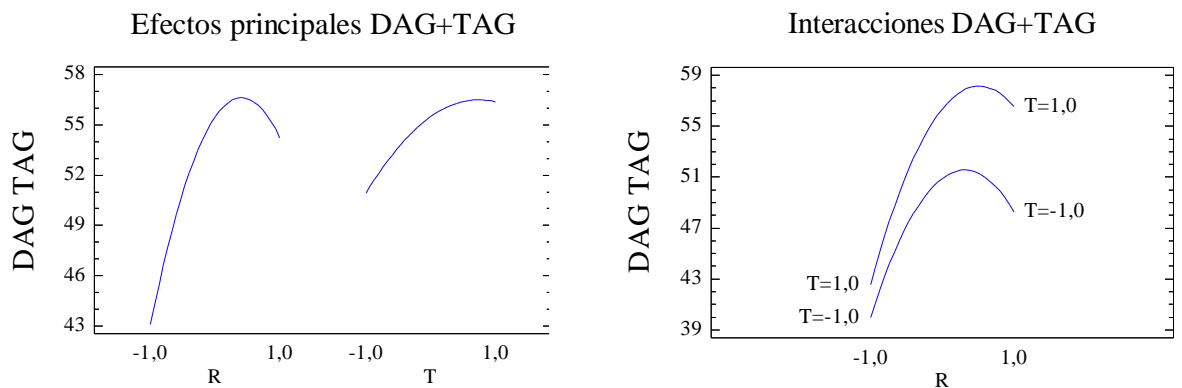


Figura 35. Análisis de efectos e interacciones modelo matemático producción diacetina + triacetina

Esta situación se refleja nuevamente en el gráfico de interacciones, donde a la más baja concentración, los cambios de temperatura tienen un efecto mínimo en la selectividad. Una mayor relación molar de reactivos conduce a deltas de selectividad mayores cuando hay cambios en la temperatura de reacción.

4.4. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCIÓN

Durante las pruebas con zeolitas y en la optimización de las condiciones de reacción con zeolita CBV 8014 no se logró la conversión completa de glicerina, por lo que se aumentó en una hora el tiempo de reacción (4 horas en total). Al cabo de las cuales, la glicerina se convirtió totalmente (100%) y se logró un leve incremento en la formación de triacetina (8.5% a 10% en peso) mientras la diacetina se mantuvo constante (45% en peso), tal como se observa en la figura 36.

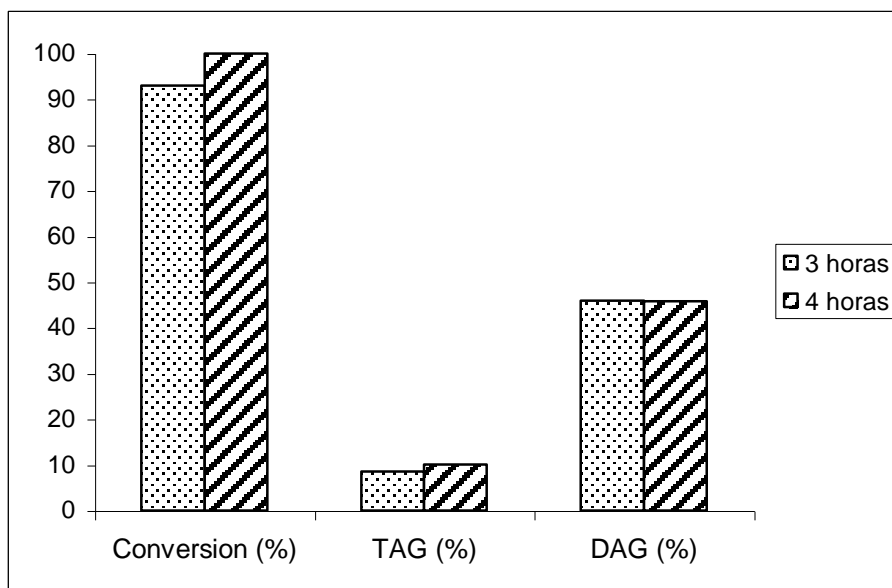


Figura 36. Efecto incremento del tiempo reacción zeolita ZSM-5 CBV 8014 (110°C, RM 1:6)

El efecto principal al aumentar el tiempo de reacción fue la conversión total de la glicerina, mientras la selectividad a productos permaneció prácticamente constante; la selectividad combinada (DAG+TAG) fue 54,47% para tres horas y 55.84% para cuatro horas de reacción.

4.5. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS EN LA SELECTIVIDAD DE PRODUCTOS PARA ZEOLITA USY CBV 760

En el proceso de optimización de condiciones de reacción para la zeolita ZSM-5 CBV 8014, se encontró que la variable principal para maximizar la selectividad a productos es la concentración de reactivos, logrando incrementos hasta del 100% en la producción de triacetina tanto a 110° y 120° C de temperatura de reacción. Dado que la zeolita USY CBV 760 presentó la mayor selectividad hacia triacetina, se buscó conocer el efecto de la concentración de reactivos en esta zeolita, las pruebas fueron realizadas a 110°C.

El aumento en la relación molar de los reactivos (RM) favoreció la reacción de esterificación de glicerina, usando zeolita USY CBV 760. La conversión aumenta pasa de 80% al 94%, con la mayor relación molar (RM 1:9) mientras la selectividad hacia triacetina, presentó un incremento del 46% y 65% para relaciones molares 1:6 y 1:9 respectivamente, con respecto al caso base (RM 1:3). Esto se puede observar en la figura 37.

Otro aspecto a resaltar es la selectividad combinada (DAG+TAG) que pasa de 40% (RM 1:3) hasta 51% (RM 1:9), esto tiene un impacto significativo en la producción de productos más valiosos de esta reacción de esterificación.

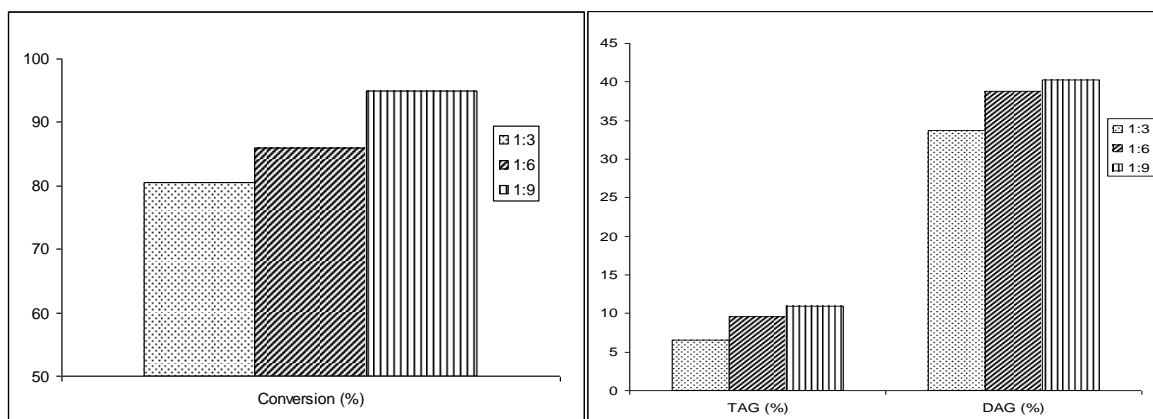


Figura 37. Efecto del cambio en la concentración molar de reactivos para la conversión de glicerol y selectividad a productos. (Zeolita USY CBV 760, 110°C, carga zeolita=10 %p glicerol)

Los resultados para la zeolita USY CBV 760 y zeolita ZSM-5 CBV 8014, a condiciones similares de reacción (110°C, RM 1:9) muestran conversiones de glicerina y formación de triacetina similares (94% conversión, 11% TAG). Ahora bien, la zeolita ZSM-5 resulta más activa en la formación de diacetina, logrando una selectividad del 47% vs. 40% de la zeolita USY; y por tanto una selectividad combinada superior (DAG+TAG) del 58% vs. 51%. Se concluye entonces que la zeolita ZSM-5 CBV 8014 presenta una mayor selectividad a productos sustituidos que la zeolita USY CBV 760.

4.6. ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ZEOLITA USY CBV 760 DESALUMINIZADA

El empleo de zeolitas desaluminizadas mediante tratamiento hidrotérmico no favoreció la reacción de esterificación de glicerina. Ninguno de los tratamientos empleados (600°C, 700°C) mejoró la conversión de glicerina y ésta descendió hasta nueve puntos porcentuales (caso base 84% vs. 75%), tal como se ve en la figura 38.

Esta reducción en la actividad catalítica podría explicarse por la pérdida de sitios ácidos tipo Bronsted cuando se aplica tratamientos hidrotérmicos y se extrae el aluminio de la red cristalina (Batonneau-gener at el [2]). Sin embargo la falta de un análisis por Infrarrojo

(FT-IR) para estudiar la distribución de los sitios activos Bronsted/Lewis no permite validar tal suposición.

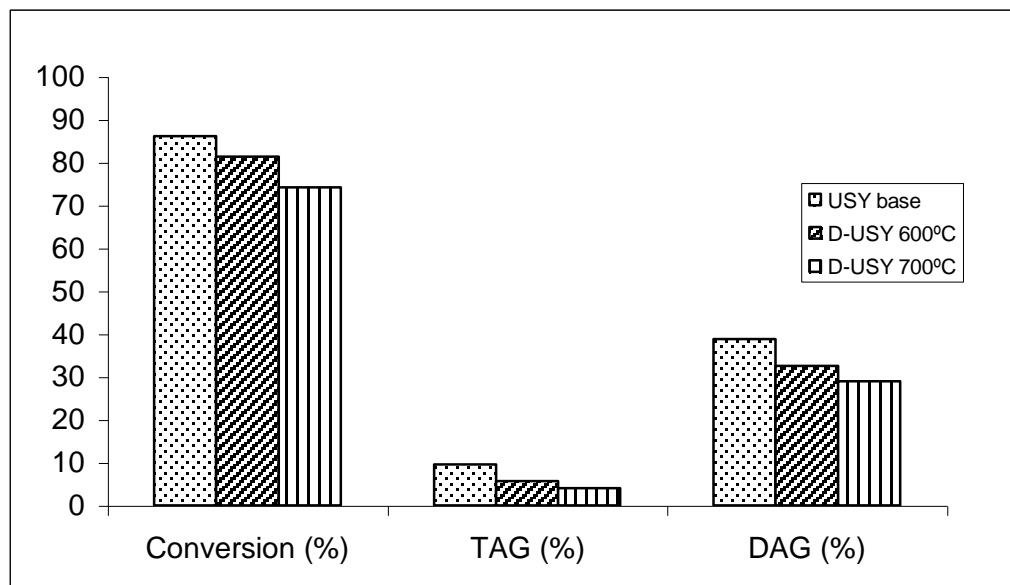


Figura 38. . Resultados esterificación de glicerina con zeolitas tratadas hidrotérmicamente. (110°C, RM 1:6, carga zeolita=10 %p glicerol)

Ahora bien, con el tratamiento hidrotérmico suceden cambios a nivel de las propiedades texturales de las zeolitas y esto podría explicar porque ocurren cambios no sólo en la actividad sino en la selectividad a productos que también se ve reducida cuando se emplean zeolitas USY CBV 760 desaluminizadas.

Como es de esperar, las zeolitas desaluminizadas aumentan su relación sílice-alúmina por pérdida del aluminio en la red, teniendo un menor tamaño de celda y por tanto un menor volumen de microporo, no se observan cambios sensibles en el área total (tabla 8).

Tabla 8. Propiedades texturales zeolita USY CBV 760 y zeolitas tratadas hidrotérmicamente.

Zeolita	NOMBRE MUESTRA	AREA SUP. (BET) (m ² /g)	VOLUMEN TOTAL DE PORO (cc/g)	DIAMETRO PROMEDIO DE PORO (A)	VOLUMEN MICROPORO (cc/g)	TAMAÑO UNIDAD CELDA (Å)	RELACIÓN MOLAR SiO ₂ /Al ₂ O ₃
USY Rel. 60	CBV 760	619	0,4525	46,2909	0,207545	24,2757	37
USY TTO 600 °C	D600	620	0,4257	59,4050	0,183032	24,2676	42
USY TTO 700 °C	D700	588	0,4219	62,3620	0,178275	24,2336	76

El tratamiento hidrotérmico favorece la distribución de tamaño de poro tal como se observa en el gráfico de distribución BJH (figura 39), pero esto no tiene un efecto positivo sobre la conversión de glicerina ni la selectividad a productos.

En análisis SEM-EDX para las zeolitas desaluminizadas observó material particulado de tamaño muy fino y homogéneo, de composición química muy similar.

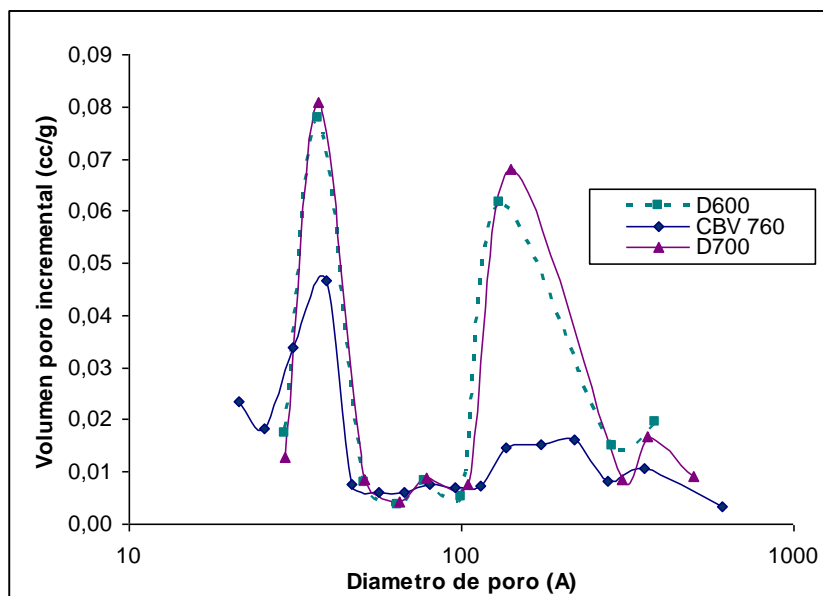


Figura 39. Distribución tamaño de poro desorción BJH para zeolitas USY con tratamiento hidrotérmico

4.7. PRUEBAS DE SOLUBILIDAD DE ACETATOS EN COMBUSTIBLES

La reacción de esterificación de glicerina llevada a conversión completa, produce una mezcla final de ácido acético y acetatos de glicerina en diferentes proporciones. El ácido acético es usado como reactivo en exceso para promover la conversión de la glicerina y la formación de productos sustituidos, por lo cual se requiere recuperar el reactivo sobrante del proceso.

Los resultados de solubilidad para mezclas de combustible y ácido acético 90-10% v/v, determinaron que el ácido acético es soluble en tal proporción para cualquiera de los combustibles utilizados: biodiesel, diesel y gasolina. Estas mezclas presentan buena estabilidad y homogeneidad. Para concentraciones superiores al 10% de ácido acético en diesel se presenta separación de fases. Con base en estos resultados, recuperar el ácido acético de la mezcla de reacción usando combustibles como solvente de extracción no es viable y se necesita diseñar otra alternativa para la separación de este reactivo y su posterior recuperación al proceso de esterificación.

La triacetina (TAG) presenta una solubilidad máxima del 6% v/v en gasolina y del 2% v/v en diesel a 25°C, estos resultados no permiten recomendar estos combustibles para recuperar o separar este acetato de la mezcla y fijan un valor límite para el empleo de la triacetina como aditivo para los mismos. Estos valores difieren de los reportados por Melero [26] citando a Wessendorf, quien presenta resultados para mezclas al 10% de triacetina con gasolina y diesel, sin especificar las condiciones de temperatura o medición de dichas mezclas. La triacetina no solubilizada posee un efecto de arrastre de color tanto en la gasolina como en el diesel, definiendo claramente la separación de las dos fases líquidas (figura 40).

De otra parte, la triacetina posee una alta solubilidad en biodiesel, mezclas preparadas al 5%, 10%, 15% y 20% v/v presentan completa homogeneidad, con un beneficio adicional porque la triacetina solubiliza parte de los precipitados propios del biodiesel, lo cual es uno de los problemas actuales que posee este biocombustible.

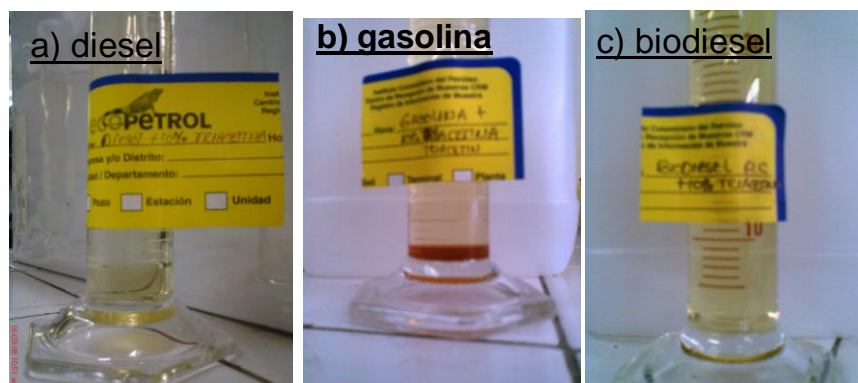


Figura 40. Fotografías pruebas de solubilidad de triacetina al 10%p en combustibles

La evaluación de diacetina grado técnico 50% (mezcla al 50%p de diacetatos y triacetina) en combustibles, determinó que no es soluble en diesel ni gasolina. Se presenta un fenómeno de arrastre del color de los combustibles hacia la diacetina tal como se observa en la gráfica 41.

La solubilidad de esta mezcla de diacetina grado técnico en biodiesel es parcial y corresponde básicamente a la presencia de la triacetina en la mezcla. De esta forma se infiere que los diacetatos de glicerol (diacetina) poseen una nula solubilidad en el biodiesel.



Figura 41. Fotografías pruebas de solubilidad de diacetina al 10%p en combustibles

Estas pruebas permiten resaltar que el biodiesel es el solvente más adecuado para recuperar la triacetina. La diacetina y la monoacetina poseen poca afinidad al biodiesel por la presencia de grupos hidroxilo, lo cual les confiere polaridad y una baja solubilidad en medio orgánico.

4.8. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE TRIACETINA A PARTIR DE GLICERINA

El proceso de aprovechamiento de glicerina mediante esterificación con ácido acético involucra la producción de tres productos; monoacetina, diacetina y triacetina. Con base en los resultados de solubilidad hallados y el interés de aprovechar el acetato más soluble, es decir, la triacetina como aditivo para combustibles se sugiere un esquema de procesamiento (figura 42) que contemple:

1. Etapa de reacción.

El proceso es tipo batch para la carga de catalizador y materia prima (glicerina y ácido acético). Las condiciones de reacción son las determinadas para la producción óptima de diacetina y triacetina, es decir 119°C y relación molar glicerol-ácido acético 1:7.5 con un tiempo de reacción de cuatro horas. Se puede disponer de una batería de reactores batch para alimentar en forma continua la etapa siguiente de destilación. Para optimizar la reacción de esterificación se puede contemplar la inyección de ácido acético recuperado y la monoacetina y diacetina provenientes del proceso de extracción L-L.

2. Etapa de destilación

La diferencia en las propiedades físicas entre el ácido acético (p. eb. 118°C) y los acetatos de glicerina (p eb. superiores a 200°C) permite usar una columna de destilación para separar y recuperar el ácido acético. El gasto energético no aumentaría demasiado teniendo en cuenta que las condiciones de reacción están alrededor de los 110°C. La mezcla de acetatos pasa a una etapa de recuperación.

3. Extracción líquido-líquido

Esta etapa está diseñada para la recuperación de la triacetina con biodiesel, y obtener una mezcla de triacetina-biodiesel hasta el 20%p. La etapa de extracción permite obtener una corriente de monoacetina y diacetina que puede ser cargada a la etapa de reacción para favorecer la producción de triacetina.

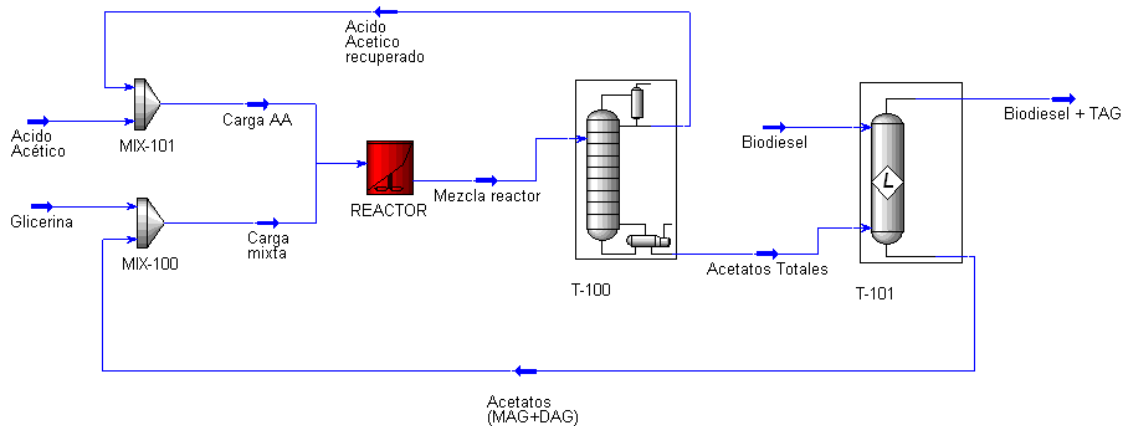


Figura 42. Esquema de procesamiento de glicerina para la producción de triacetina

5. CONCLUSIONES

Con base en este estudio, se presentan las siguientes conclusiones:

1. Se comprobó a nivel de laboratorio que las zeolitas ZSM-5 y zeolitas USY poseen una alta factibilidad técnica para su empleo en la reacción de esterificación de glicerina, obteniendo altas conversiones de glicerina y selectividad a productos sustituidos.
2. La familia de zeolitas ZSM-5 exhiben las mayores conversiones de glicerol, esta conversión es independiente de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada catalizador ZSM-5 evaluado. Por su parte, la actividad de las zeolitas USY se incrementa con el aumento de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pero éstas poseen un comportamiento catalítico inferior a las zeolitas ZSM-5.
3. La zeolitas USY poseen una mayor selectividad hacia triacetina que las zeolitas ZSM-5, pero un rendimiento inferior en la formación de diacetina. Por tanto la selectividad combinada (DAG+TAG) resulta superior en las zeolitas ZSM-5.
4. El modelo matemático para la conversión de glicerina con zeolita ZSM-5 CBV 8014 determinó que tanto la temperatura como la relación molar de reactivos presentan una influencia significativa y estima que la máxima conversión (95.43%) se logra a unas condiciones reacción de 117.6 °C y relación molar de glicerol-Ácido Acético de 1:7.54. Para la selectividad combinada se encontró que la relación molar de reactivos presenta la mayor influencia y determina un valor óptimo de 58,16%p, a 119,4 °C y una relación molar de reactivos 1: 7.52, con una conversión de glicerina del 95.37%. El aumento del tiempo de reacción de tres a cuatro horas favorece la conversión total de la glicerina, mientras la selectividad a productos permanece casi constante.

5. El incremento en la relación molar de reactivos usando zeolita USY CBV 760 favorece la conversión de glicerina y selectividad a productos, pero presenta un rendimiento inferior en la formación de diacetina que la zeolita ZSM-5 CBV 8014 a condiciones similares de reacción (110 °C, RM 1:9, 3 horas reacción).
6. El empleo de zeolita USY CBV 760 tratada hidrotérmicamente no favorece la conversión de glicerina ni la selectividad a productos.
7. Las pruebas de solubilidad muestran que el ácido acético es soluble en los combustibles evaluados (gasolina, diesel y biodiesel) por lo que es necesario su retiro mediante destilación, para recuperar este reactivo al proceso.
8. La triacetina (TAG) presenta una solubilidad máxima del 6% v/v en gasolina y del 2% v/v en diesel a 25°C. Además es soluble en biodiesel en diferentes proporciones, mientras la diacetina no es soluble en ninguno de los combustibles evaluados. Esto hace factible emplear el biodiesel para recuperar la triacetina y usar mezclas diesel-biodiesel aditivado con triacetina.
9. Se planteó un esquema de procesamiento de glicerina mediante esterificación con ácido acético para maximizar la producción de triacetina y su recuperación con biodiesel.

6. RECOMENDACIONES

1. Analizar la acidez de las zeolitas mediante otras técnicas instrumentales, por ejemplo infra-rojo, como alternativa al análisis de desorción con amoníaco (TPD) y determinar la distribución de los sitios activos en las zeolitas y su influencia en la reacción de esterificación cuando se utilizan zeolitas de diferente relación molar sílice-alúmina.
2. Realizar tratamientos tipo alcalino en zeolitas para mejorar la mesoporosidad y determinar su influencia en la reacción de esterificación de glicerina.
3. Evaluar el efecto de la triacetina como aditivo mejorador de las propiedades del biodiesel obtenido a partir de aceite de palma (formación de depósitos, viscosidad a bajas temperaturas, punto de nube).
4. Investigar el efecto de la triacetina en las propiedades físicoquímicas del combustible diesel y de las mezclas diesel-biodiesel, tales como: índice de cetano, estabilidad, viscosidad, etc.

BIBLIOGRAFÍA

1. Barrault, J.; Clacens, J.M.; Pouilloux, Y. Selective oligomerization of glycerol over mesoporous catalysts. *Topics in catalysis*, 2004, 27.1-4, 137-142.
2. Batonneau-gener et al. Influence of steaming and acid-leaching treatments on the hydrophobicity of HBEA zeolite determined under static conditions. *Microporous and Mesoporous Material* 110 (2008) 480-487
3. Bernasconi, Samantha; Bokhoven, Jeroen; Krumeich, Frank; Pirngruber, Gerhard; Prins, Roel. Formation of mesopores in zeolite beta by steaming: a secondary pore channel system in the (001) plane. *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 21-26.
4. Braga, V.S.; Barros, I.; García, F.; Dias, S.; Dias, J.S. Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on silica–alumina catalysts. *Catalysis. Today* (2008).
5. Brito, A.; Borges, M. E.; Otero, N. Zeolite Y as a Heterogeneous Catalyst in Biodiesel Fuel Production from Used Vegetable Oil. *Energy & Fuels* 2007, 21, 3280–3283.
6. Chung, Kyong-Hwan. Dealumination of mordenites with acetic acid and their catalytic activity in the alkylation of cumene. *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 544-550.
7. Clacens, J.M.; Barrault, J.; Pouilloux, Y. Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Applied Catalysis A: General* 227 (2002) 181–190.

8. Delgado, Juan. Patente EP 1331260A2 y A3. Procedure to obtain biodiesel fuel with improved properties at low temperature. 2003.
9. Goncalves, Valter; Pinto, Bianca; Silva, Joao; Mota, Claudio. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catalysis Today* 133-135 (2008) 673-677.
10. Graff, Gordon. Glycerin market in 2008 is a tale of two grades: Crude vs. refined. September 2008.
<http://www.purchasing.com/article/CA6591825.html>
11. Groen, Johan; Abelló, Sonia; Villaescusa, Luís A.; Pérez-Ramírez, Javier. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 114, Issues 1-3, 1 September 2008, Pages 93-102.
12. Groen, Johan; Sano, Tsuneji; Moulijn, Jacob; Pérez-Ramírez, Javier. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. *Journal of Catalysis* 251 (2007) 21-27.
13. Groen, Johan; Moulijn, Jacob; Pérez-Ramírez, Javier. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination. *Microporous and Mesoporous Material* 87 (2005) 153-161.
14. Groen, J.C.; Peffer, L.A.A.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramírez, J. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. *Microporous and Mesoporous Material* 69 (2004) 29-34.
15. Hillion, Gerard; Delfort, Bruno; Durand, Isabelle. Method for producing biofuels, transforming triglycerides into at least two diesel fuels families: fatty acid

monoesters and ethers and/or soluble glycerol acetals. Patent application publication US2007/ 0283619 A1, 2007.

16. Jermy, B. R.; Pandurangan, A. Catalytic application of Al-MCM-41 in the esterification of acetic acid with various alcohols. *Applied Catalysis A: General* 288 (2005) 25–33
17. Kirumakki, S. R.; Nagaraju, N.; Narayanan, S. A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites HB, HY and HZSM5. *Applied Catalysis A: General* 273 (2004) 1–9
18. Kirumakki, S. R.; Nagaraju, N.; Chary, K. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. *Applied Catalysis A: General* 299 (2006) 185–192
19. Klepáčová, K.; Mravec, D.; Hájeková, E.; Bajus, M. Etherification of Glycerol. *Petroleum and Coal*, Vol. 45, 1-2, 2003, 54–57.
20. Klepáčová, K.; Mravec, D.; Bajus, M. Tert-Butylation of glycerol catalyzed by ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General* 294 (2005) 141–147
21. Klepáčová, K.; Mravec, D.; Kaszonyi, A.; Bajus, M. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Applied Catalysis A: General* 328 (2007) 1–13
22. Karinen, R.S.; Krause, A.O.I. New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis A: General* 306 (2006) 128–133
23. Lutz, W.; Toufar, H.; Heidemann, D.; Salman, N.;c, Ruscher, C.H.; Gesing, T.M.; Buhl, J.; Bertram, R. Siliceous extra-framework species in dealuminated Y zeolites generated by steaming. *Microporous and Mesoporous Materials* 104 (2007) 171–178.

24. Mesa-Dishington, Jens. Biodiesel de palma, una realidad en Colombia. Presentación en Biofuels Americas Conference & Expo III. Fedepalma. Cartagena, Colombia. Marzo 2007
25. Montgomery, Douglas. Design and Analysis of Experiments. 5th Edition. P 218-276; 427-500.
26. Melero, Juan; Grieken, Rafael van; Morales, Gabriel; Paniagua, Marta. Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel. Energy & Fuels 2007, 21, 1782-1791
27. Nouredinni, Hossein. Process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit. Chemical and Biomolecular Engineering Research. And Publications, University of Nebraska, 1997.
28. Nouredinni, Hossein; Dailey, W.R.; Hunt, B.A. Production of ethers of glycerol from crude glycerol-The by-product of diesel production. Chemical and Biomolecular Engineering Research. And Publications, University of Nebraska, 1998.
29. Perry, Robert; Green, Don W.; Maloney, James O. Perry Manual del Ingeniero Químico. Sexta edición. Tabla 3-2 página 3-44.
30. Pouilloux, Yannick; Ramirez, Alfonso E.; Charles, Gwenaëlle; Barrault, Joël. Designed of modified mesoporous silica for selective preparation of diglycerol esters in one-step process. Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, UMR6503 CNRS-Université de Poitiers.
31. Salman, N.; Ruscher, C.H.; Buhl, J-Chr.; Lutz, W.; Toufar, H.; Stocker, M. Effect of temperature and time in the hydrothermal treatment of HY. Zeolite. Microporous and Mesoporous Materials 90 (2006) 339-346.

32. Sánchez, Nieves; Martínez, Mercedes; Aracil, José. Selective Esterification of glycerine to 1-glicerol monooleate. *Ind. Chem. Res.* 1997, 36, 1524-1528.
33. Taylor, Judith. ICIS pricing glycerine (US gulf). Mayo 2008.
http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage170.asp
34. Wei, Xiaotong; Smirniotis, Panagiotis. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication. *Microporous and Mesoporous Material* 97 (2006) 97-106.