

**ESTUDIO EXPLORATORIO SOBRE EL CRAQUEO CATALÍTICO DE  
GLICERINA CRUDA SUBPRODUCTO DE LA ELABORACIÓN DE BIODIESEL**

**MANUEL ALEJANDRO ECHEVERRY LÓPEZ  
ANDRÉS BEDOYA GARCÍA**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE INGENIERÍAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
SANTIAGO DE CALI  
2012**

**ESTUDIO EXPLORATORIO SOBRE EL CRAQUEO CATALÍTICO DE  
GLICERINA CRUDA SUBPRODUCTO DE LA ELABORACIÓN DE BIODIESEL**

**MANUEL ALEJANDRO ECHEVERRY LÓPEZ  
ANDRÉS BEDOYA GARCÍA**

**Proyecto de grado presentado como requisito para optar el título de  
Ingeniero Químico**

**Dir. María Helena Pinzón C. Ph.D**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE INGENIERÍAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
SANTIAGO DE CALI  
2012**

## **AGRACECIMIENTOS**

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a todas las personas que ayudaron a realizar este proyecto, en especial a:

Gloria Lasso por ayudar en todos los temas relacionados con el proyecto de grado, brindarnos ánimo en los momentos más difíciles, como también darnos su confianza, consejos y amistad incomparable.

María del Pilar Hurtado, por realizar el análisis cromatográfico de los productos gaseosos de forma desinteresada.

Julián Urresta, por ayudarnos en los asuntos relacionados con la preparación del catalizador y brindar su confianza en el laboratorio

María Helena Pinzón, por dirigir el proyecto de grado y dar su tiempo para revisión del documento.

Lizeth Escobar Lara, por ayudar con la derivatización de la fracción MT y ayudar en temas relacionados con el proyecto de grado.

Álvaro Botina por realizar la cromatografía de gases de la fracción MT derivatizada y por tolerar las extensas corridas experimentales.

Nhora Yamileth Suaterna y Pauli Giraldo, por brindarnos su confianza y colaborar con el préstamo de equipos y material de laboratorio, por realizar los espectros IR y por su amistad.

Laboratorio de combustibles de la univalle, por colaborar en la medición del punto de flamabilidad de la fracción MT.

Danny Mercedes Acevedo asesorarnos en muestreo de gases y facilitarnos las herramientas para ello.

Grupo GEAS, por permitirnos usar su campana de extracción para liberar los gases de reacción previamente tratados.

Apelis Mercado de GRADESA.S.A. por regalarnos la muestra de glicerina cruda.

*Agradezco a mis padres, María López y Carlos Echeverry por su inmenso apoyo, sacrificio y tolerancia en el transcurso de este proyecto.*

*A mi hermano por darme motivación, servirme de ejemplo, aconsejarme y colaborarme.*

*A mi novia Alexandra Gutiérrez por darme cariño, ánimo y amor en los momentos buenos y malos.*

*A mi familia por ayudarme y darme animo en algunos momentos.*

*A los demás que tuvieron parte implícitamente en este proyecto.*

*Manuel Alejandro Echeverry López*

*Primero que todo agradezco a mi familia en especial a mi madre Margoth Bedoya y a mi tío Heriberto Bedoya por brindarme su apoyo y cariño durante la realización de este proyecto.*

*Agradezco también a mi novia Tatiana Pérez por acompañarme en todo momento y darme aliento tanto en los momentos buenos como malos.*

*Por último, agradezco a todos mis amigos de la universidad y a las demás personas involucradas directa o indirectamente en el logro de esta meta tan importante.*

*Andrés Bedoya García*

## CONTENIDO

|                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCCIÓN</b>                                                             | <b>1</b>  |
| <b>1. MARCO TEÓRICO</b>                                                         | <b>3</b>  |
| 1.1. ANTECEDENTES                                                               | 3         |
| 1.2. MARCO CONCEPTUAL                                                           | 6         |
| <b>2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>                                               | <b>8</b>  |
| 2.1. MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA                             | 8         |
| 2.1.1. Muestreo de la materia prima                                             | 8         |
| 2.1.2. Composición química general de la materia prima.                         | 9         |
| 2.1.3. Determinación de propiedades fisicoquímicas de la materia prima.         | 13        |
| 2.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR                              | 13        |
| 2.3. ENSAYOS CATALÍTICOS                                                        | 14        |
| 2.3.1. Adecuación del montaje de reacción.                                      | 14        |
| 2.3.2. Determinación del tiempo de reacción.                                    | 17        |
| 2.3.3. Craqueo catalítico de glicerina cruda.                                   | 17        |
| 2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DEL CRAQUEO CATALÍTICO DE GLICERINA CRUDA | 19        |
| <b>3. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>                                              | <b>21</b> |
| 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA GLICERINA CRUDA                                      | 21        |

|           |                                                                                          |           |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1.1.    | Composición química general de la materia prima.                                         | 21        |
| 3.1.2.    | Propiedades fisicoquímicas de la materia prima.                                          | 27        |
| 3.2.      | CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR                                                          | 28        |
| 3.3.      | TIEMPO DE REACCIÓN                                                                       | 30        |
| 3.4.      | CRAQUEO CATALÍTICO                                                                       | 32        |
| 3.4.1.    | Efectos de los parámetros de proceso.                                                    | 32        |
| 3.4.2.    | Caracterización preliminar de PG de reacción.                                            | 46        |
| 3.4.3.    | Relación de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y HZSM-5: maximización de productos | 47        |
| <b>4.</b> | <b>CONCLUSIONES</b>                                                                      | <b>50</b> |
| <b>5.</b> | <b>RECOMENDACIONES</b>                                                                   | <b>52</b> |
|           | <b>BIBLIOGRAFÍA</b>                                                                      | <b>54</b> |
|           | <b>ANEXOS</b>                                                                            | <b>59</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figura 1.</b> Esquema de deshidratación de la glicerina pura por craqueo catalítico.                                                                                     | <b>8</b>  |
| <b>Figura 2.</b> Montaje de reacción acondicionado para el craqueo catalítico de glicerina cruda                                                                            | <b>15</b> |
| <b>Figura 3.</b> Esquema de divisiones y subdivisiones másicas de los productos de reacción                                                                                 | <b>19</b> |
| <b>Figura 4.</b> Espectro IR de la glicerina cruda                                                                                                                          | <b>21</b> |
| <b>Figura 5.</b> Espectro de IR de los volátiles de la glicerina cruda (superior) y metanol puro (inferior)                                                                 | <b>24</b> |
| <b>Figura 6.</b> Cromatograma de la fracción de metilésteres y triglicéridos de la glicerina cruda                                                                          | <b>26</b> |
| <b>Figura 7.</b> Viscosidad experimental de la glicerina cruda y reportada de la glicerina pura en función de la temperatura para el intervalo de temperatura de 42 a 64 °C | <b>27</b> |
| <b>Figura 8.</b> Densidad de la glicerina cruda en función de la temperatura para el intervalo de 50 a 70 °C                                                                | <b>28</b> |
| <b>Figura 9.</b> Espectro IR de desorción de piridina a 250 °C de las zeolitas ZSM-5 y HZSM-5                                                                               | <b>29</b> |
| <b>Figura 10.</b> Absorbancia integrada de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted de la ZSM-5 y HZSM-5                                                                       | <b>30</b> |

|                                                                                                                                                                                                     |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figura 11.</b> Conversión de la glicerina en función del tiempo de reacción para los catalizadores HZSM-5 y $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 400 °C y una WHSV de 10.7 h <sup>-1</sup> | <b>31</b> |
| <b>Figura 12.</b> Conversión de glicerina en función de la WHSV a las diferentes temperaturas de reacción usando: (a) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y (b) HZSM-5                         | <b>33</b> |
| <b>Figura 13.</b> Porcentaje de agua generada en función de la WHSV a las diferentes temperaturas de reacción usando: (a) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y (b) HZSM-5                     | <b>34</b> |
| <b>Figura 14.</b> Espectro IR representativo de los PLV con $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 500 °C y 14.3 h <sup>-1</sup>                                                                | <b>37</b> |
| <b>Figura 15.</b> Cromatograma representativo de los PLV: prueba realizada con $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 500 °C y 14.3 h <sup>-1</sup>                                             | <b>38</b> |
| <b>Figura 16.</b> Rendimiento a PLVG en función de la WHSV a las diferentes temperaturas evaluadas usando $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) y HZSM-5 (b)                                 | <b>39</b> |
| <b>Figura 17.</b> Espectro IR de los PLN obtenidos con $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 433°C y 10.7 h <sup>-1</sup>                                                                      | <b>43</b> |
| <b>Figura 18.</b> Rendimiento de los PLN en función de la WHSV a las temperaturas evaluadas usando $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) y HZSM-5 (b)                                        | <b>44</b> |
| <b>Figura 19.</b> Poder calorífico de los PL en función de la WHSV a las temperaturas evaluadas usando $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                     | <b>45</b> |
| <b>Figura 20.</b> Variación del rendimiento a PL y PLVG a 433 °C respecto al WHSV con $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) y HZSM-5(b)                                                      | <b>47</b> |

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                                                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tabla 1.</b> Caracterizaciones realizadas a la glicerina cruda y la norma utilizada para su determinación                                                                                                 | <b>10</b> |
| <b>Tabla 2.</b> Caracterización de la glicerina cruda utilizada como materia prima                                                                                                                           | <b>22</b> |
| <b>Tabla 3.</b> Poder calorífico de los PLN de las pruebas seleccionadas                                                                                                                                     | <b>43</b> |
| <b>Tabla 4.</b> Contenido de metano, CO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub> de los PG obtenidos del craqueo catalítico de glicerina cruda usando HZSM-5 y $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 433 y 500 °C | <b>46</b> |

## LISTA DE ANEXOS

|                                                                                                                                             |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Anexo A.</b> Figuras del montaje de craqueo catalítico.                                                                                  | <b>59</b> |
| <b>Anexo B.</b> Tabla del esquema experimental para evaluar el craqueo catalítico de glicerina cruda.                                       | <b>60</b> |
| <b>Anexo C.</b> Secuencia de cromatogramas a 500 °C para $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y HZSM-5.                                 | <b>61</b> |
| <b>Anexo D.</b> Espectros de las sustancias puras que constituyen la glicerina cruda                                                        | <b>66</b> |
| <b>Anexo E.</b> Tablas de rendimiento conversión de las diferentes pruebas evaluadas con $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y HZSM-5. | <b>69</b> |

## GLOSARIO

**PL:** productos líquidos [%]

**PG:** productos gaseosos [%]

**PLV:** productos líquidos volátiles [%]

**PLVG:** productos líquidos volátiles generados [%]

**PLN:** productos líquidos no volátiles [%]

**CG:** cromatografía de gases.

**WHSV:** velocidad espacial [ $\text{h}^{-1}$ ]

**ATR:** Reflectancia total atenuada.

**FTIR:** espectroscopia infrarroja de transformada de fourier.

**DI:** diámetro interno.

**DE:** diámetro externo.

**CIAT:** centro internacional de agricultura tropical.

**$\rho_{gcl}$ :** Densidad de la glicerina cruda. [ $\text{g/mL}$ ]

**$M_0$ :** masa de glicerina cruda que se alimenta al sistema de reacción.

**$M_l$ :** masa de producto líquido a la salida del reactor.

**$M_g$ :** masa de productos gaseosos calculados.

**$M_{\text{perd}}$ :** perdidas de masa en el sistema de reacción.

**$M_{\text{gt}}$ :** masa gaseosa total.

**$C_{\text{glicerina}}$** : Conversión de glicerina. (%)

**$x_{\text{glicerina, inicial}}$** : Fracción másica de glicerina en el alimento.

**$x_{\text{glicerina, final}}$** : Fracción másica de glicerina en el producto líquido.

**$T_v$** : Temperatura de la glicerina cruda en el vaso de alimento. (°C)

**$x_{\text{volPL}}$**  : Fracción de compuestos volátiles en los productos líquidos.

**$x_{\text{agua inicial}}$**  : Fracción de agua en la glicerina cruda.

**$x_{\text{agua total}}$**  : Fracción de agua total en los productos líquidos de reacción.

**% $\text{Agua generada}$**  : Porcentaje de agua generada.

## RESUMEN

En la literatura son limitados los estudios publicados acerca del craqueo catalítico de glicerina cruda, debido a esto se planteó una investigación a nivel exploratoria para establecer la posibilidad de obtener productos líquidos de valor agregado. La glicerina cruda se caracterizó y su composición consistió de un 30% de glicerina, 9.43% de metanol, 18.83% de jabones, 38.34% de metilésteres, 0.47% de humedad y 2.91% de cenizas. Las pruebas catalíticas fueron ejecutadas en un reactor de lecho empacado utilizando como catalizadores  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y HZSM-5. Las variables seleccionadas para evaluar el craqueo catalítico de la glicerina cruda fueron la temperatura de reacción y la velocidad espacial (WHSV), las cuales fueron estudiadas en el intervalo de 300 a 500 °C y 7 a 18 h<sup>-1</sup> respectivamente.

Los productos líquidos (PL) obtenidos se destilaron al vacío para separarlos en dos fracciones, productos líquidos volátiles (PLV) y productos líquidos no volátiles (PLN), del primero se obtuvieron los productos líquidos volátiles generados (PLVG) la fracción de mayor interés. Se obtuvieron conversiones de glicerina superiores al 95% con ambos catalizadores para temperaturas mayores a 433 °C. Se encontró la presencia de aldehídos, cetonas e hidrocarburos en los PLVG por medio de análisis por FTIR y reacciones de Tollens, mientras que los PLN se caracterizaron por su buen poder calorífico.

Las condiciones de mayor favorabilidad para la generación de productos líquidos de valor agregado con ambos catalizadores se alcanzaron a una temperatura de reacción de 433 °C y una WHSV de 10.7 h<sup>-1</sup>, alcanzando un rendimiento a productos líquidos superior al 90% junto con una generación de PLVG mayor al 70%.

**Palabras claves:** Glicerina cruda, craqueo catalítico, HZSM-5,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FTIR, cromatografía de gases,

## INTRODUCCIÓN

La producción del biodiesel a partir de transesterificación de aceites ha venido adquiriendo fuerza en el mercado mundial, debido a que el biodiesel muestra propiedades combustibles similares a las del diesel. Además, su elaboración es de origen renovable y es biodegradable. En el 2009 la producción mundial de biodiesel estuvo alrededor de los 15760 millones de litros.

La glicerina cruda comercial es un subproducto del biodiesel y su precio está actualmente alrededor de 0.4 USD/kg. Esta se emplea principalmente como combustible aun teniendo un bajo poder calorífico que está alrededor de los 3500 y 4000 cal/g, la desventaja de este empleo es la generación de acroleína durante la combustión (sustancia nociva para el medio ambiente y el ser humano). La glicerina cruda también se purifica para su uso a nivel farmacéutico, pero la tasa de consumo de este sector industrial es menor a la generación de la glicerina cruda globalmente.

Actualmente se están investigando procesos para usar la glicerina cruda en la obtención de productos de valor agregado; entre estos procesos los principales son la pirolisis, bioconversión, gasificación y craqueo catalítico. El craqueo catalítico es un proceso muy usado en la industria del petróleo para obtener hidrocarburos saturados e insaturados ( $C_5$ - $C_{10}$ ) y aromáticos a partir de hidrocarburos pesados ( $C_{20}$ - $C_{25}$ ) a temperaturas entre 300 y 500 °C, esta técnica también se ha empleado para el craqueo de glicerina pura, esteres y jabones.

En este trabajo se realizó el craqueo catalítico de glicerina cruda proveniente de un proceso de transesterificación metanólica de aceite de palma con NaOH, esta glicerina se obtuvo de la primera etapa de separación de los metilésteres. Primero fue necesario caracterizar la materia prima para conocer su composición química y

propiedades fisicoquímicas más relevantes. Luego, se planteó un esquema experimental exploratorio que permitiera estudiar la generación de productos líquidos de valor agregado a partir de la glicerina cruda en un intervalo de temperatura entre 300 a 500 °C y una velocidad espacial (WHSV) entre 7 a 18 h<sup>-1</sup> usando dos catalizadores ácidos, zeolita HZSM-5 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (escogidos por su amplio uso en el craqueo de glicerina pura y petróleo). También fue necesario acondicionar un montaje de reacción con una sección de precalentamiento de la materia prima y almacenamiento de productos líquidos y gaseosos; con el fin de evaluar adecuadamente el craqueo catalítico con el tipo de glicerina cruda empleada.

Por último se caracterizaron los productos líquidos del craqueo catalítico mediante técnicas cromatográficas, fisicoquímicas y espectrales (FTIR); evaluando el tipo de posibles compuestos generados con el fin de establecer la viabilidad de emplear esta ruta fisicoquímica en la conversión de la materia prima y generación de productos líquidos de valor agregado.

## **1. MARCO TEÓRICO**

### **1.1. ANTECEDENTES**

La búsqueda de nuevas rutas químicas que utilicen glicerina como materia prima en la obtención de productos de mayor valor agregado, especialmente compuestos que se elaboran actualmente por vía petroquímica, ha ido ganando atención como una alternativa viable para darle alivio a la creciente saturación del mercado de la glicerina a nivel mundial. Entre los procesos implementados en la conversión de la glicerina, sea refinada o en mezclas acuosas, están la pirólisis [1], gasificación con vapor [2] y el craqueo catalítico en fase líquida y gaseosa [3-5]; con los que se han obtenido muy buenos resultados.

Debido a las ventajas energéticas y de operación que ofrecen los tratamientos catalíticos (temperatura en un intervalo de 300 – 550 °C y presiones de 1-10 bar), el craqueo catalítico de glicerina se ha investigado tanto con catalizadores homogéneos (ácido benceno sulfónico, ácido sulfónico, etc.) como con heterogéneos (óxidos metálicos, metal sulfatos y fosfatos, zeolitas, etc.), lográndose obtener mediante la deshidratación de la glicerina compuestos como acetaldehído, acetona, fenol, acroleína, acetol, entre otros; que se elaboran por síntesis petroquímica.

Actualmente, en la literatura existe una gran diversidad de estudios de craqueo catalítico de glicerina pura llevados a cabo mediante catalizadores ácidos [36], sin embargo, trabajos de catálisis que utilicen glicerina cruda como materia prima no han sido reportados ampliamente, a pesar de que esta se convierte en una opción atractiva por su bajo costo.

Corma et al. [6], estudiaron la reacción en fase gaseosa de mezclas de glicerina-agua, con dos catalizadores (Ecat y ZSM-5) empleando dos reactores continuos (MID y MAT). Los resultados mostraron la formación mayoritaria de acroleína, seguido de acetaldehído como principal producto secundario, además de la generación de acetona, ácidos orgánicos, acetol, olefinas de cadenas cortas y compuestos aromáticos en la reacción. Los mejores rendimientos a acroleína fueron del 55 al 61% a una temperatura de 350°C y una WHSV de 300 a 1300 h<sup>-1</sup> usando ZSM-5 como catalizador, mientras que el mayor rendimiento hacia acetaldehído (10.9%) se alcanzó a una temperatura de 350 °C, WHSV de 335 h<sup>-1</sup> y empleando ZSM-5.

Kim et al. [7], investigaron el efecto de la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de varios catalizadores HZSM-5 y de la temperatura sobre la deshidratación de glicerina pura. Al aumentar la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 30 hasta 150, se alcanzó una conversión de glicerina del 75.8% y un rendimiento hacia acroleína del 48.4% a una temperatura de reacción de 315 °C. Se encontró que la conversión de glicerina y la selectividad de la reacción hacia algunos productos como hidroxiacetona y acetaldehído mejoró al elevar la temperatura de reacción de 315 a 340 °C, pasando de una selectividad del 3.8% al 5.9% y del 1.7% al 2.6% para la hidroxiacetona y acetaldehído respectivamente. La selectividad de la acroleína se afectó negativamente con el incremento de la temperatura disminuyendo del 63.8% al 57.4%. Por otro lado, el rendimiento a acroleína se vio beneficiado al incrementar de 48.4% al 53.8% bajo el mismo aumento en la temperatura.

En otro estudio realizado por Kim et al. [9], se evaluó la deshidratación de glicerina pura utilizando varios tipos de zeolitas (H-Y, H-β, H-ferrita, H-modernita y HZSM-5), γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sílica-alúmina; e investigaron el efecto de la temperatura, contenido de agua y tiempo de contacto (medida de la WHSV) sobre la conversión de glicerina y la selectividad hacia productos como acroleína, acetaldehído, 1-hidroxiacetona, acetona, entre otros compuestos oxigenados. Se encontró una

conversión de glicerina mayor al utilizar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (71.3%) en comparación con la alcanzada por la HZSM-5 (36.3%) a una temperatura de 315 °C, 0.3 g de catalizador y un flujo de glicerol de 23.4 mmol/h. Los principales productos fueron acroleína, acetaldehído y 1-hidroxiacetona y se observó que el efecto de la cantidad de agua no influyó significativamente en la conversión de la glicerina para una relación molar agua/glicerol en el intervalo de 2–11. Por último, se observó que aumentar la temperatura de reacción entre 290-340 °C favorece la conversión de la glicerina y la selectividad hacia acroleína, acetaldehído e hidroxiacetona.

Pathak [8], reportó la obtención de acetaldehído, acroleína, hidroxiacetona y formaldehído como productos de mayor formación en el craqueo catalítico de glicerina pura utilizando un reactor de lecho empacado usando como catalizadores HZSM-5, HY,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y sílica-alúmina. Las variables manipuladas fueron la temperatura, la WHSV y el flujo de gas de arrastre; sus intervalos de operación fueron 350-500 °C, 5.40-21.6 h<sup>-1</sup> y 20-50 mL/min respectivamente. Se alcanzó una conversión del 100% de la glicerina bajo todas las condiciones de proceso al utilizar los catalizadores  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y sílica-alúmina, obteniéndose un máximo rendimiento en productos líquidos (acroleína, acetaldehído, formaldehído) de 83%, a 380 °C y 8.68 h<sup>-1</sup>. Por otro lado, utilizando HY y HZSM-5 se obtuvo una conversión de glicerina del 100% y 78.8% respectivamente a 470 °C y un WHSV de 8.68 h<sup>-1</sup>.

Es conocido que la glicerina cruda puede contener una gran proporción de metilésteres y jabones dependiendo del proceso de separación al que haya sido sometida, estos componentes pueden de igual forma reaccionar durante el craqueo catalítico, por lo que es importante el conocimiento de los posibles productos que se puedan generar a partir de estos contaminantes. Se han desarrollado estudios de craqueo catalítico con HZSM-5 sobre metilésteres y jabones, en los cuales se han identificado la presencia de hidrocarburos, compuestos aromáticos, ácidos grasos y diferentes tipos de ésteres.

Danuthai et al. [10], evaluaron la conversión catalítica de metiloctanoato sobre HZSM-5 a presión atmosférica, bajo condiciones de temperatura de 400 y 500 °C, tiempo espacial de 0.2 a 6.4 g<sub>cat</sub>.h/mol e H<sub>2</sub> como gas de arrastre. En este estudio se encontraron conversiones de metiloctanoato del 100% a 500°C y un tiempo espacial de 6.4 g<sub>cat</sub>.h/mol, con la formación en mayor proporción de hidrocarburos de cadena corta (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>) y cantidades significativas de compuestos aromáticos. A una temperatura de 400°C y 6.4 g<sub>cat</sub>.h/mol, la conversión del metiloctanoato no superó el 50% y los principales productos formados fueron ácidos grasos junto con compuestos de condensación como tetradeceno, 8-pentadecaonato, entre otros ésteres.

El craqueo catalítico con HZSM-5 de residuos grasos con alto contenido de jabones fue estudiado por Hilten et al. [11]. El intervalo de temperatura evaluado en el estudio fue de 450 – 550 °C, la WHSV se mantuvo a 5.4 h<sup>-1</sup> y se utilizó como gas de arrastre N<sub>2</sub> a 100 mL/min. Los resultados mostraron la generación de productos líquidos aceitosos y acuosos, coque, alquitrán y componentes aromáticos propios de la gasolina (tales como tolueno, benceno, etilbenceno, entre otros). Las reacciones ejecutadas por encima de los 500°C permitieron alcanzar un rendimiento y selectividad hacia compuestos aromáticos del 38 y 94% respectivamente. Por último, se observó una disminución del 98% en la viscosidad de los productos líquidos y se aumentó el calor de combustión de los mismos en un 10% con el tratamiento catalítico.

## 1.2. MARCO CONCEPTUAL

**Glicerina cruda.** La corriente de fondo de la decantación de los productos formados en la transesterificación de aceites vegetales con metanol se conoce como glicerina cruda, ésta constituye cerca del 10% del producto total de la

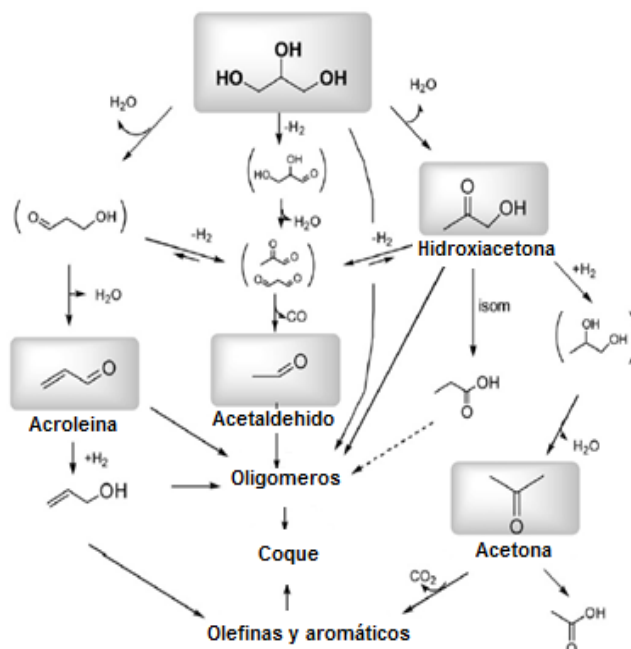
industria del biodiesel y es considerada un subproducto de bajo valor agregado debido a su poco uso en procesos industriales.

La glicerina cruda posee un intervalo de composición amplio, dependiendo del tipo de proceso de producción de biodiesel que se implemente. En general, el contenido de glicerina puede oscilar entre un 16%, cuando esta proviene del proceso de producción de jabón, hasta un 65% si se produce por síntesis química [5,12]. También se puede encontrar metanol y una fracción denominada componentes no glicerina, la cual está formada principalmente de jabones y metilésteres. La cantidad de compuestos no glicerina depende del grado de saponificación y emulsificación de la corriente de salida del reactor de transesterificación, ya que debido a la presencia de hidróxido de sodio en solución, se pueden formar jabones que a su vez retienen parte de los metilésteres, lo que hace que no se separen adecuadamente de la fase rica en glicerina. A nivel comercial se consigue un tipo de glicerina cruda concentrada hasta un 80 - 88% de glicerina, esta se obtiene después de aplicarle etapas de tratamiento ácido, lavado y evaporación; a la glicerina cruda de primera decantación ya mencionada.

**Craqueo catalítico de glicerina.** La transformación de la glicerina pura mediante el contacto con un catalizador ácido o básico a temperaturas entre 300 a 700 °C, para descomponerla en moléculas más pequeñas y formar nuevos compuestos de valor agregado se denomina craqueo catalítico de glicerina. La Figura 1 ilustra los posibles productos que se pueden formar por medio del craqueo catalítico de glicerina pura a través de la principal ruta química identificada, la cual se conoce como deshidratación de glicerina.

La deshidratación de la glicerina permite obtener productos importantes a nivel industrial como la acroleína, acetona, hidroxiacetona y acetaldehído; estos productos se forman gracias a la eliminación secuencial de agua de la molécula de glicerina promovida por la acción de los sitios ácidos del catalizador.

**Figura 1.**Esquema de deshidratación de la glicerina pura por craqueo catalítico.



Adaptado de: Corma et al. [6]

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1. MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

**2.1.1. Muestreo de la materia prima.** La glicerina cruda empleada en este estudio fue donada por la empresa GRADESA S.A ubicada en Ciénaga Magdalena. La empresa cuenta con un proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de palma africana en donde la glicerina cruda proviene de la primera etapa de separación de los metilésteres; dicha etapa consiste en una decantación

por lotes en donde se separa una fase ligera compuesta de metilésteres y metanol, y otra más densa formada por glicerina, jabones, metanol, hidróxido de sodio, metilésteres y aceite sin reaccionar. Generalmente, la glicerina cruda es sometida a un tratamiento de refinación en donde se concentra aproximadamente hasta un 80 - 88 % peso, pero GRADESA S.A no cuenta con este proceso de concentración. A condiciones ambiente de Santiago de Cali (780 mmHg, 26 °C) la glicerina cruda suministrada para el estudio estuvo compuesta por dos fases, una líquida y otra sólida, esta última en mayor proporción y más densa.

La glicerina cruda se sometió inicialmente a un muestreo con el fin de obtener muestras representativas de aproximadamente 50 g que permitieran cualificar y cuantificar los componentes principales de la glicerina cruda, también este muestreo sirvió para obtener una materia prima homogénea para las pruebas catalíticas.

El muestreo de la glicerina cruda se inició con el calentamiento a 50 °C de la cantidad total donada por GRADESA S.A. (aprox. 5 galones) hasta la fusión total de la fase sólida. Luego la glicerina cruda se llevó a un recipiente de vidrio con válvula de dosificación para el muestreo (ver anexo A), al cual se le acopló una cinta de calentamiento para mantener la temperatura de muestreo y un sistema de agitación mecánica con hélice de vidrio para su homogenización. La glicerina cruda se mezcló por 30 minutos y se almacenó en recipientes que contenían aproximadamente 50 g. De estos recipientes se tomaron las muestras utilizadas para cada caracterización realizando el mismo procedimiento de muestreo planteado anteriormente.

**2.1.2. Composición química general de la materia prima.** La glicerina cruda se sometió a un análisis preliminar de FTIR con el fin de identificar los grupos funcionales principales de los compuestos presentes en la materia prima. El

análisis de FTIR se realizó acorde a la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) en un equipo JASCO modelo FT/IR - 4100.

Utilizando los resultados del espectro IR de la glicerina cruda y la literatura sobre composición de esta misma, se establecieron las pruebas para caracterizar los componentes adicionales a la glicerina como: alcoholes, agua, metilésteres, triglicéridos y jabones. La Tabla 1 presenta las caracterizaciones principales realizadas a la glicerina cruda, así como la normatividad que se siguió de referencia para cada una. La prueba de contenido de humedad se realizó mediante la técnica Karl Fisher que es cualitativa y cuantitativa.

**Tabla 1.** Caracterizaciones realizadas a la glicerina cruda y la norma utilizada para su determinación

| Caracterización                   | Norma de caracterización | Caracterización                     | Norma de caracterización |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Contenido de glicerina            | NTC 853                  | Contenido de aceites y metilésteres | Standard methods 5520B   |
| Contenido de jabones              | NTC 1147                 | Determinación del poder calorífico  | ASTM D 2402              |
| Contenido de Humedad              | ASTM E 203-01            | Determinación de la Alcalinidad     | NTC 1039                 |
| Contenido de compuestos volátiles | NTC 287                  | Determinación de la viscosidad      | ASTM D2983-04A           |
| Contenido de Cenizas              | NTC 700                  | Determinación de la densidad        | ASTM D 1217              |

Se hicieron dos modificaciones a la norma NTC 1147 para el cálculo del contenido de jabón residual. La primera modificación consistió en el cambio del peso molecular dado por la norma, que se utiliza para expresar el contenido de jabón como oleato de sodio, por el peso molecular promedio de 291.23 g/mol correspondiente al de los jabones constituidos de los principales ácidos grasos

encontrados en el aceite de palma según la literatura [13]. La segunda modificación se hizo sobre la fórmula de cálculo del porcentaje de jabón, cambiando la normalidad de la solución de HCl recomendada en la norma por la usada en el procedimiento (0.0975 N).

La norma Standard methods 5520B se modificó suprimiendo la acidificación de la muestra con HCl, ya que solo era necesario para diluir materia vegetal extraña (la norma es para extracción de aceites en aguas residuales) y de hacerla provocaría el desdoblamiento de jabones generando ácidos grasos libres solubles en el solvente. Por otro lado, el solvente de extracción CFC 113 se reemplazó con hexano (cambio autorizado por EPA method 1664) debido a la toxicidad de los compuestos clorofluorocarbonados para el medio ambiente. Cabe mencionar que esta norma permite cuantificar la fracción total de metilésteres y triglicéridos (fracción MT), pero no la composición individual de cada uno de estos componentes.

Con el fin de obtener un conocimiento más completo de la composición de los compuestos volátiles de la glicerina cruda (determinados por la norma NTC 218) y de la fracción MT, se realizaron pruebas adicionales basadas en cromatografía de gases (CG), espectrometría infrarroja y propiedades fisicoquímicas.

Para obtener una muestra representativa de compuestos volátiles de la glicerina cruda, se tomaron 160 g de materia prima y se les realizó una destilación en reflujo tipo DeanStark a 103 °C. La cualificación del destilado obtenido se realizó por análisis de FTIR en un espectrofotómetro JASCO modelo FT/IR - 4100 acorde a la técnica ATR y por análisis de CG en un cromatógrafo GC - 14B Shimatzu. Para el análisis cromatográfico se usó un detector FID y una columna capilar Stabilwax (20m, 0,3mm DI, 0.5µm DF) usando nitrógeno como gas de arrastre. La programación de la temperatura del horno del cromatógrafo fue a partir de una temperatura inicial de 40°C, la cual se mantuvo durante 5 minutos; posteriormente

se calentó a una velocidad de 12°C/min hasta una temperatura final de 215°C, manteniéndola por 10 minutos. Las temperaturas del inyector y detector fueron de 220°C. La técnica cromatográfica de cualificación fue mediante superposición de picos y tiempos de retención.

La fracción de MT se caracterizó mediante CG para identificar si esta provenía de una transesterificación de aceite de palma y para verificar si poseía triglicéridos, identificados mediante señales anchas y amorfas en el cromatograma (cabe recordar que esta última técnica es solo un indicio cualitativo). Para realizar el análisis cromatográfico de la fracción de MT, se hizo un tratamiento preliminar de derivatización a una muestra de esta fracción usando el método de hidrólisis ácida de los grupos funcionales nucleófilos ( $\text{OH}^-$  o  $^-\text{COOH}$ ), usando los agentes sililantes Trimetilclorosilano (TCMS) y Hexadimetilclorosilano (HMDS) [14]. Los análisis cromatográficos se realizaron en un cromatógrafo CG - Hewlett Packard serie 6890 equipado con una columna capilar medianamente polar HP5 (25 m, 0.22 mm DI, 0.10  $\mu\text{m}$  DF) y usando helio como gas de arrastre. La programación de la temperatura del horno del cromatógrafo fue la siguiente: temperatura inicial 80°C que se mantuvo por 5 minutos y posterior calentamiento a 18°C/min hasta una temperatura final 260 °C, que se mantuvo por 5 minutos. Las temperaturas del inyector y detector fueron de 220 y 260 °C respectivamente.

La viscosidad y el punto de flamabilidad se usan para evaluar de manera aproximada la cantidad relativa de triglicéridos en mezclas de metilésteres a nivel industrial [15], ya que si la mezcla de metilésteres posee valores bajos de estas propiedades con relación al del aceite crudo, indica que la mezcla se compone principalmente de metilésteres. Debido a lo anterior, se midieron los valores de la viscosidad y el punto de flamabilidad de la fracción de MT y se compararon con los de aceite de palma crudo para conocer su composición relativa.

El punto de flamabilidad de la fracción MT se determinó siguiendo el procedimiento descrito por la norma ASTM D93 en el laboratorio de caracterización de combustible de la Universidad del Valle, mientras que la viscosidad de la fracción de MT y la del aceite de palma crudo se midieron a 40 °C usando un viscosímetro Brookfield DV - 1 acoplado a un baño termostático.

### **2.1.3. Determinación de propiedades fisicoquímicas de la materia prima.**

Como se presentó en la Tabla 1 las propiedades fisicoquímicas de la glicerina cruda que se midieron fueron: poder calorífico, alcalinidad, viscosidad y densidad. La viscosidad de la glicerina cruda se midió a varias temperaturas las cuales fueron 42, 52, 58 y 64 °C. El equipo utilizado para calcular la viscosidad fue el mismo usado en la caracterización de la fracción de metilésteres y triglicéridos. Por otro lado, las temperaturas a las cuales se evaluó la densidad de la glicerina cruda fueron 50, 54, 56 y 70 °C.

## **2.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACION DEL CATALIZADOR**

Los catalizadores evaluados en este estudio fueron la zeolita HZSM-5 y la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , este último fue suministrado por el ITQ de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) España. La HZSM-5 se obtuvo por protonación de zeolita ZSM-5, la cual fue proporcionada por la Fábrica Carioca de Catalizadores. La preparación de la HZSM-5 a partir de ZSM-5 se elaboró con base en los procedimientos desarrollados en la literatura [16-21]. Se tomaron 300 g de ZSM-5 y se lavaron con agua desionizada en un vaso de 1000 mL con agitación constante por un periodo de 15 minutos. Luego, se filtró la suspensión, el sólido se secó a 120 °C durante 3 horas y posteriormente se calcinó a 550 °C durante 5 horas.

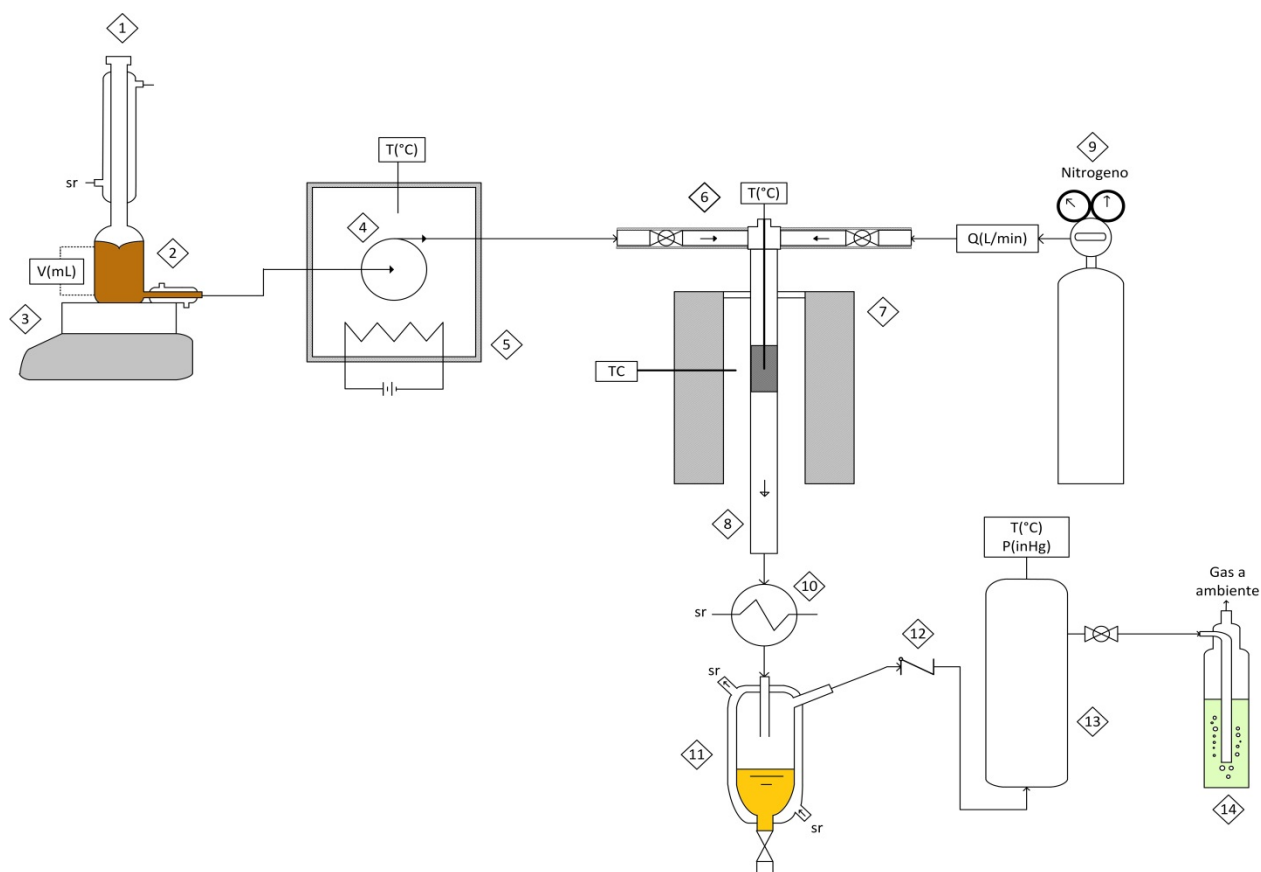
Una vez calcinada la ZSM-5, se pesaron 200 g de esta y se mezclaron con 4 L de una solución de HCl 0.6 M, se calentó la mezcla a 70 °C y se mantuvo con agitación constante a 500 rpm por 8 horas. Se lavó y filtró el catalizador acidificado con agua desionizada para remover la solución de HCl hasta que la concentración de los iones  $\text{Cl}^-$  en la solución filtrada alcanzara valores similares a los del agua destilada. Finalmente, la HZSM-5 se obtuvo secando el sólido filtrado durante 3 h a 120 °C y luego calcinándolo a 550 °C durante 5 horas.

La caracterización del catalizador se realizó mediante análisis de FTIR con adsorción de piridina, este se aplicó tanto a la zeolita ZSM-5 como a la zeolita HZSM-5 y se utilizó para verificar si el proceso de protonación fue satisfactorio. La temperatura a la cual se evaluó la adsorción de piridina fue de 250 °C. Adicionalmente, se comparó la distribución de la fuerza de la acidez en la ZSM-5 antes y después del tratamiento ácido, mediante un seguimiento por análisis de FTIR de la desorción de piridina a las temperaturas de 250, 350 y 400°C. Los análisis de FTIR con adsorción de piridina se realizaron en el ITQ de la UPV siguiendo el método reportado en la literatura [22].

## **2.3. ENSAYOS CATALÍTICOS**

**2.3.1. Adecuación del montaje de reacción.** Se utilizó un reactor de flujo continuo con lecho empacado al cual fue necesario adecuar considerando los requerimientos de la reacción. El montaje de reacción utilizado se ilustra en la Figura 2, este equipo estuvo compuesto por tres partes principales: alimentación, reacción y almacenamiento de productos.

**Figura 2.** Montaje de reacción acondicionado para el craqueo catalítico de glicerina cruda. **T(°C):** medición temperatura, **TC:** control temperatura, **Q(L/min):** medición y control de flujo, **V(mL):** medición de volumen, **sr:** solución de etilenglicol refrigerada, **1)** condensador de reflujo, **2)** recipiente de alimentación, **3)** plancha de agitación y calentamiento, **4)** bomba peristáltica, **5)** medio aislado y calentado eléctricamente, **6)** T unión, **7)** horno anular, **8)** reactor tubular empacado, **10)** condensador para PL, **11)** colector de líquidos con chaqueta de enfriamiento, **12)** check para gases incondensables, **13)** colector de gases, **14)** burbujeador (trampa) con salmuera saturada.



**Sistema de alimentación.** La alimentación se dividió en una zona de precalentamiento y bombeo de glicerina cruda y otra de acople al reactor. La zona de precalentamiento consistió de un recipiente cilíndrico de vidrio provisto en la parte superior con un condensador de reflujo y en uno de sus costados con un intercambiador de doble tubo que se conectó a la línea de bombeo. El recipiente de alimentación se mantuvo a 60 - 65 °C y agitación constante con el fin de mantener líquida la glicerina cruda y asegurar su homogeneidad. La glicerina cruda se bombeó mediante una bomba peristáltica Fisher Scientific equipada con una manguera capilar de silicona de 0.5 mm de diámetro interno. La línea de bombeo se mantuvo a una temperatura de 65 °C.

El condensador de reflujo se refrigeró con una solución de etilenglicol/agua a 0 °C eliminando las pérdidas de metanol por evaporación. Por otro lado, el intercambiador de calor se calentó con agua a 90 °C para mantener la línea de succión de la bomba a una temperatura promedio de 60 °C.

La zona de acople al reactor se conformó de una unión de acero inoxidable en forma de T con doble entrada (ver anexo A). La unión se calentó a 120 °C con una cinta de calentamiento para prevenir la solidificación de la materia prima y precalentarla adecuadamente antes de su ingreso al reactor. Una termocupla tipo K se ajustó en la parte central de la unión para medir la temperatura del lecho catalítico.

**Sistema de reacción.** Se usó un reactor tubular de acero inoxidable (8 mm DI y 442 mm de longitud). El reactor se empacó desde el fondo con perlas de vidrio pyrex de 3 mm de diámetro, lana de cuarzo y catalizador. Se utilizó un horno eléctrico anular equipado con una termocupla tipo K y control automático de temperatura como medio de calentamiento para alcanzar las temperaturas de reacción.

**Almacenamiento de los productos.** Para el almacenamiento de los productos de reacción se acoplaron un sistema de condensación y almacenamiento de los productos líquidos y un sistema de acumulación de los productos gaseosos incondensables. Tanto el condensador como el colector de líquidos se refrigeraron con una solución de etilenglicol/agua a 0 °C. Una trampa con salmuera saturada se instaló en la purga del colector de gases con el objetivo de capturar cualquier compuesto peligroso presente en los gases evacuados al ambiente.

**2.3.2. Determinación del tiempo de reacción.** Se realizaron 3 ensayos catalíticos para cada uno de los catalizadores utilizados, en los cuales se hizo el seguimiento de la conversión de glicerina para establecer el grado de desactivación del catalizador. Cada uno de los ensayos se realizó a diferentes tiempos de reacción (30, 40 y 60 minutos), mientras que la temperatura de reacción, la WHSV y el flujo de gas de arrastre se mantuvieron a 400 °C, 10.7 h<sup>-1</sup> y 0.05 L/min respectivamente. La conversión de glicerina se calculó por medio de la ecuación 1 y la cuantificación del contenido de glicerina en el producto líquido obtenido se realizó mediante el procedimiento reportado en la tabla 1 (sección 2.1.2). Se realizó una prueba adicional con HZSM-5 a 30 min para conocer la reproducibilidad en la conversión de glicerina. El tiempo de reacción final se definió de acuerdo al tiempo en el cual se observó una disminución significativa en la conversión de la glicerina cruda. También se tuvo en cuenta la cantidad de producto líquido obtenido como criterio de selección.

$$C_{glicerina} = \left( 1 - \frac{x_{glicerina,final}M_l}{x_{glicerina,initial}M_0} \right) \times 100 \quad (Ec. 1)$$

**2.3.3. Craqueo catalítico de glicerina cruda.** Se estudió el efecto de la variación de la temperatura de reacción y la WHSV sobre el craqueo catalítico de la glicerina cruda utilizando dos catalizadores usados comercialmente, los cuales fueron HZSM-5 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No se realizó diseño experimental ya que no se tenían estudios

previos acerca del craqueo catalítico de glicerina cruda para establecer las condiciones de operación, debido a esto fue necesario explorar un intervalo de temperatura y WHSV con base en estudios preliminares de craqueo catalítico de glicerina pura [6, 8]. La temperatura de reacción se evaluó en el intervalo de 300 a 500 °C, estableciendo cuatro niveles correspondientes a 300, 367, 433 y 500 °C. La WHSV se evaluó en el intervalo de 7 a 18 h<sup>-1</sup> y los niveles de estudio fueron 7, 10.7, 14.3 y 18 h<sup>-1</sup>. El gas de arrastre fue nitrógeno y su flujo se dejó constante a 0.05 L/min (ver anexo B).

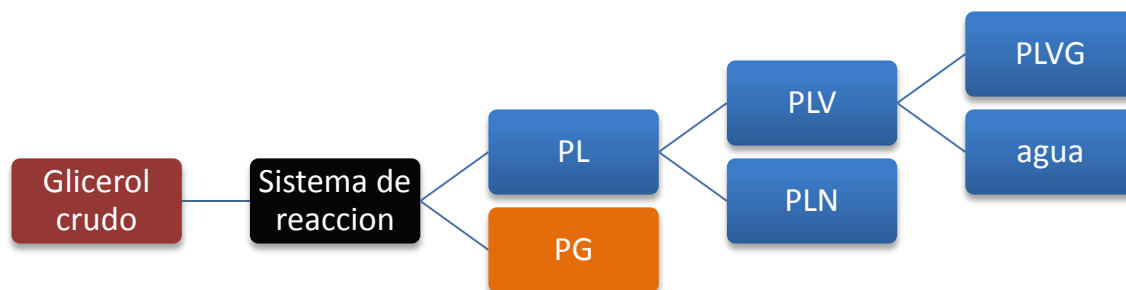
Cada prueba catalítica se inició acondicionando el sistema de reacción, se registró el peso inicial del reactor empacado y de todos los accesorios del montaje de reacción. Luego, se instaló el reactor dentro del horno tubular y se acoplaron los sistemas de almacenamiento de líquidos y gases. Se encendieron todos los sistemas de calentamiento al mismo tiempo que se purgó el sistema de reacción con nitrógeno a 0.05 L/min y el colector de gases con aire atmosférico. Alcanzada la temperatura de reacción y la de cada uno de los sistemas de calentamiento, se adicionó al recipiente de alimentación 60 mL de glicerina cruda previamente calentada y se esperó a que la temperatura de esta se estabilizara a 60 °C. Por último, se activó el sistema de refrigeración del condensador de reflujo y del almacenamiento de productos líquidos, y se ajustó la presión del colector de gases a 4 inHg de vacío.

Iniciado el bombeo de la glicerina cruda se esperó por 5 minutos y se activó el flujo del gas de arrastre a 0.05 L/min. Terminado el tiempo de reacción se cerró la válvula de alimentación de glicerina cruda y se apagaron la bomba y los sistemas de calentamiento. El flujo de gas de arrastre se mantuvo por 10 minutos terminada la reacción. Se retiró el producto líquido recolectado registrando la masa obtenida así como la masa de la glicerina cruda gastada. Se tomó una muestra de 50 mL de los gases incondensables y por último, se anotó la masa final del reactor y todos los accesorios del montaje de reacción.

## 2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DEL CRAQUEO CATALÍTICO DE GLICERINA CRUDA

Los productos de reacción se clasificaron como se muestra en la Figura 3. A los productos líquidos (PL) se le determinó el contenido de glicerina mediante la norma NTC 853 y se utilizó para calcular el porcentaje de conversión de la glicerina para cada prueba catalítica. El contenido de agua y el poder calorífico de los PL se midió usando los métodos descritos en la tabla 1 (sección 2.1.2). También se realizó la prueba Tollens a los PL obtenidos para determinar la presencia de aldehídos e hidroxicetonas como productos de reacción. Adicionalmente se hizo una prueba de congelamiento de los PL a -5 °C, para conocer si estos presentaban solidificación a bajas temperaturas.

**Figura 3.** Esquema de divisiones y subdivisiones másicas de los productos de reacción



Los PL se dividieron en dos fracciones principales que se caracterizaron por separado, los productos líquidos no volátiles (PLN) y los productos líquidos volátiles (PLV). Estos últimos se obtuvieron mediante la destilación por arrastre de vapor de los PL en un rotaevaporador refrigerado con una solución de etilenglicol al 50% a una temperatura de -5 °C.

Los PLV y PLN se analizaron por FTIR bajo la técnica de ATR en un JASCO modelo FT/IR - 4100 para determinar los principales grupos funcionales presentes en ellos. Además, los PLV se examinaron por cromatografía de gases para identificar la cantidad relativa (con base en las áreas bajo las curvas de los picos en los cromatogramas) de los compuestos volátiles generados. Los análisis de cromatografía se ejecutaron con el método de temperatura y equipo utilizados para la cualificación de los compuestos volátiles de la glicerina cruda descrito en la sección 2.1.2. También se realizaron pruebas organolépticas a los PLV para especular mediante su olor los posibles grupos de especies químicas que los conformaban (aldehídos, cetonas, hidrocarburos, etc.). Por otro lado, se calculó el poder calorífico a cinco pruebas aleatorias de los PLN por medio del método descrito en la Tabla 1 (sección 2.1.2) para conocer su posible utilidad como producto de valor agregado.

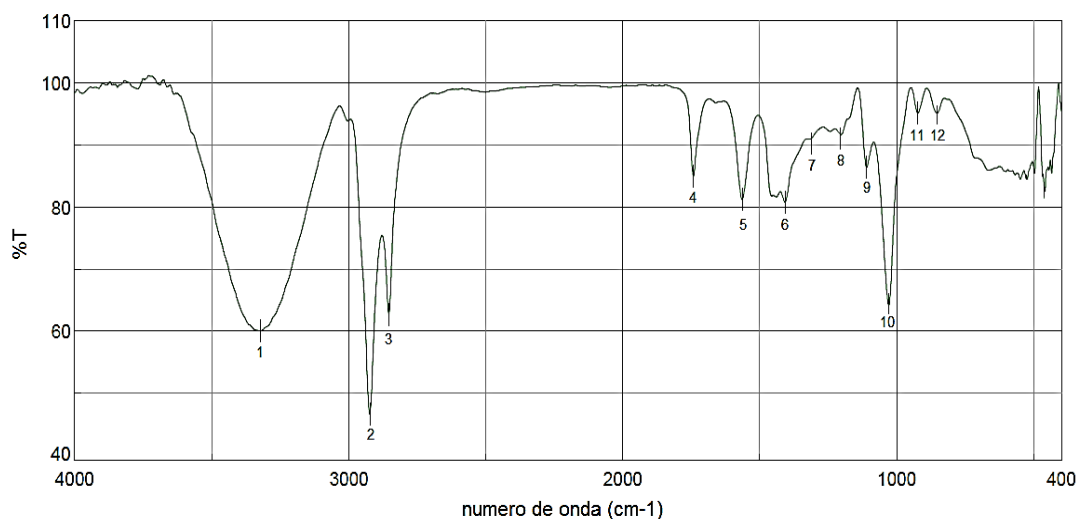
Las muestras de PG de las pruebas catalíticas con mayor generación de gases se sometieron a una caracterización exploratoria para determinar la concentración de CO<sub>2</sub>, metano y NO<sub>x</sub>. La concentración de CO<sub>2</sub> se determinó en un CO<sub>2</sub> analyzer modelo S153 marca quibid sysems, mientras que la cantidad de metano y NO<sub>x</sub> se cualificaron y cuantificaron por medio de un cromatógrafo GC-14A marca Shimatzu acondicionado con una precolumna para eliminar la posible humedad de la muestra y una columna capilar Chromosorb para la separación de los componentes de la muestra gaseosa. Los detectores acoplados al cromatógrafo fueron un detector ECD y un FID. La caracterización de los PG se desarrolló en los laboratorios de análisis fisicoquímico del Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA GLICERINA CRUDA

**3.1.1. Composición química general de la materia prima.** Los resultados del espectro IR de la glicerina cruda se muestran en la Figura 4, en él se muestran las bandas correspondientes a los grupos funcionales de compuestos como metilésteres y jabones con cadenas principalmente de  $C_{16}$  y  $C_{18}$ , metanol, glicerina y aceite de palma residual.

**Figura 4.** Espectro IR de la glicerina cruda. 1) 3320, 2) 2923, 3) 2845, 4) 1742, 5) 1564, 6) 1407, 7) 1316, 8) 1204, 9) 1110, 10) 1029, 11) 923, 12) 845  $\text{cm}^{-1}$



En la Figura 4 se observa una banda de intensidad media a un número de onda de 1742  $\text{cm}^{-1}$  (4), posiblemente correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo de los metilésteres y triglicéridos del aceite de palma, ya que ambos absorben a 1743  $\text{cm}^{-1}$  y 1740  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente (ver espectros IR de las sustancias puras en el anexo D). La banda a 1564  $\text{cm}^{-1}$  (5) se atribuye a la vibración de tensión del carbonilo de los jabones, ya que estos absorben por debajo del intervalo típico de 1680 - 1750  $\text{cm}^{-1}$ . La presencia de glicerina se

identificó gracias a las bandas de intensidad media a  $923\text{ cm}^{-1}$  (11) y  $845\text{ cm}^{-1}$  (12) debidas a la deformación fuera y en el plano del OH y fuera del plano del C-H respectivamente. Estas bandas son producidas solo por la glicerina, ya que los demás compuestos presentes en la glicerina cruda no generan señales a estos números de onda.

Las bandas ubicadas a  $1110\text{ cm}^{-1}$  (9) y  $1029\text{ cm}^{-1}$  (10) se presentan tanto en espectros IR de la glicerina pura como del metanol y se deben a la vibración de tensión y deformación del C-OH respectivamente. La banda ancha a  $3320\text{ cm}^{-1}$  (1) es debida a la tensión del -OH de la glicerina y posibles compuestos tales como metanol y agua, de este último se espera un porcentaje másico bajo o nulo ya que en el espectro de la Fig. 4 poco se evidencia su banda característica de intensidad media a  $1642\text{ cm}^{-1}$ . La relación de intensidad entre la banda 10 y 1 es casi el doble que en la glicerina pura; dicho aumento posiblemente se deba al aporte del grupo funcional C-OH del metanol.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la caracterización química de la materia prima usando las normas establecidas en la sección 2.1.2. Los valores reportados en esta tabla son los promedios ponderados de cada una de las pruebas de caracterización realizadas.

**Tabla 2.** Caracterización de la glicerina cruda utilizada como materia prima.

| Prueba de caracterización                   | Valor promedio (%másico) | Desviación estándar (%) |
|---------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Contenido de glicerina                      | 30.0                     | $\pm 2$                 |
| Contenido de jabones                        | 18.8                     | $\pm 1.7$               |
| Contenido de humedad                        | 0.5                      | $\pm 0.1$               |
| Contenido de compuestos volátiles           | 9.9                      | $\pm 0.2$               |
| Contenido de cenizas                        | 2.9                      | $\pm 1$                 |
| Contenido de aceite de palma y metilésteres | 38.4                     | $\pm 2$                 |

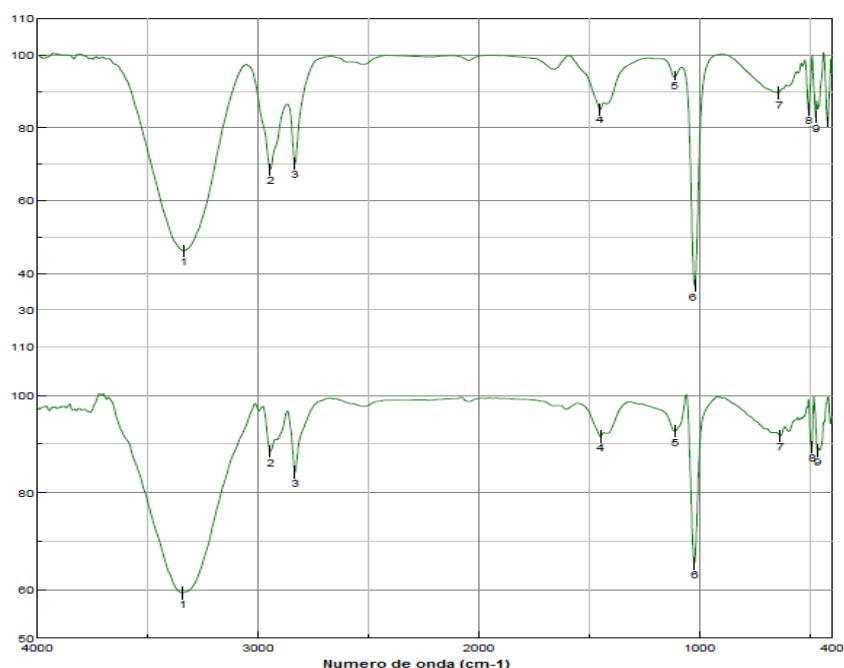
El contenido de glicerina del 30% fue similar al encontrado en la literatura para glicerina cruda de primera separación proveniente de la producción de biodiesel a partir de aceite de girasol, aceites de fritura usados, entre otros [12, 27].

La cantidad de agua del 0.5% en la materia prima fue menor a las encontradas para diversos tipos de glicerina cruda obtenida a partir de aceites y grasas sometidas a transesterificación (este resultado corrobora la especulación hecha por IR), estos valores varían en un intervalo de 4 - 7%. El contenido de cenizas estuvo en el intervalo típico de 2.5 - 4% según la literatura [27].

Estudios previos de caracterización de la glicerina cruda de primera separación proveniente de la transesterificación de aceites [27, 28], han mostrado que el contenido de componentes oleoquímicos (no volátiles) diferentes a la glicerina (triglicéridos, jabones y metilésteres) se encuentra entre el 50 y 60%, lo cual está acorde con los resultados obtenidos en la caracterización de la glicerina cruda de GRADESA S.A, las cuales dieron un valor total de compuestos no glicerina del 57.2%. El alto contenido de jabones de la materia prima posiblemente se debe a su formación durante el proceso de transesterificación del aceite de palma, además, la alta solubilidad de los jabones en la fase rica en glicerina hace que se concentren en ella, generando una mayor contaminación de esta.

Con los resultados de las caracterizaciones ilustrados hasta el momento, se conoce que el agua es parte de los compuestos volátiles (destilado) de la glicerina cruda. Por otro lado, se especuló inicialmente que el metanol haría también parte de dicha fracción, así que fue necesario cualificar la muestra de destilado de la glicerina cruda mediante análisis espectrales y cromatográficos. En la figura 5 se muestran los espectros IR del destilado de la glicerina cruda y el metanol puro, este último se utilizó como comparación para determinar si el destilado de la materia prima tenía similitud con este alcohol.

**Figura 5.** Espectro de IR de los volátiles de la glicerina cruda (superior) y metanol puro (inferior) 1) 3335, 2) 2944, 3) 2830, 4) 1449, 5) 1111, 6) 1021, 7) 634  $\text{cm}^{-1}$



El espectro IR del destilado mostró una primera banda de aspecto ancho a 3335  $\text{cm}^{-1}$  (1), la cual es representativa del grupo funcional OH en forma asociada. Las bandas en el intervalo de 2830  $\text{cm}^{-1}$  (3) a 2944  $\text{cm}^{-1}$  (2) corroboran la presencia del grupo  $\text{CH}_3$  y la banda de gran intensidad a 1021  $\text{cm}^{-1}$  (6) sugiere la presencia de un compuesto con estructura molecular R-OH. Por último, La banda ancha de baja intensidad ubicada a 1449  $\text{cm}^{-1}$  (4) indicó la alta concentración del posible alcohol en la muestra analizada, ya que este tipo de comportamiento se presenta en alcoholes puros.

Al comparar el espectro de IR del destilado de la materia prima con el obtenido para el metanol puro, se observó una similitud total en cada una de las bandas presentes, incluso, en la zona característica ubicada a un número de onda menor a 1000  $\text{cm}^{-1}$ ; Lo anterior sirvió para suponer que el componente principal del destilado se trataba de metanol, resultado que se confirmó mediante análisis un

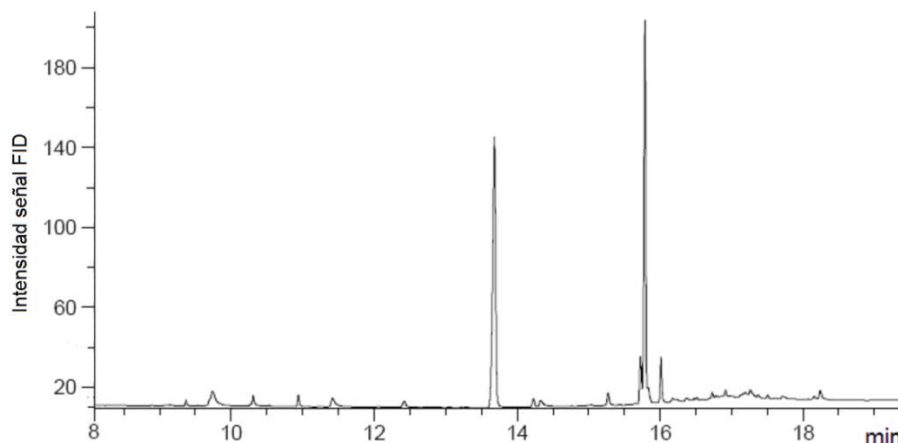
cromatográfico. El cromatograma del destilado de la glicerina cruda mostró la presencia de solo un componente volátil diferente al agua, los análisis cualitativos por tiempos de retención y superposición de picos coincidieron con el tiempo de elusión del metanol y con el aumento de intensidad de la señal registrada por el detector FID.

Conocido que los compuestos volátiles de la materia prima eran principalmente metanol con una pequeña cantidad de agua, se cuantificó la cantidad de metanol mediante la diferencia entre el contenido de compuestos volátiles y agua dando un valor de 9.4%. Este valor fue bajo con respecto a la concentración de metanol encontrada en el glicerina cruda de primera separación referenciada en la literatura [12], la cual varía en el intervalo del 15 al 50% dependiendo del proceso de transesterificación y separación del biodiesel.

Ya que la fracción MT estaría compuesta por metilésteres y triglicéridos en proporciones desconocidas, fue necesario ejecutar un conjunto de pruebas cromatográficas y fisicoquímicas (punto de inflamabilidad y viscosidad) para establecer las proporciones de cada grupo de compuestos en la fracción MT.

En la Figura 6 se muestra el cromatograma de la fracción MT de la glicerina cruda. Las señales a tiempos de retención de 13.7 y 15.8 min evidencian la presencia de metilésteres de ácido palmítico y oleico respectivamente. La presencia de estos metilésteres corroboró que la glicerina cruda provenía del proceso de transesterificación de aceite de palma. También se observó la existencia en menor proporción del metiléster del ácido linoléico a un tiempo de retención de 16 min. La no aparición de señales anchas y amorfas debidas a la elución de triglicéridos muestra la poca existencia de estos compuestos en la fracción MT.

**Figura 6.** Cromatograma de la fracción de metilésteres y triglicéridos de la glicerina cruda



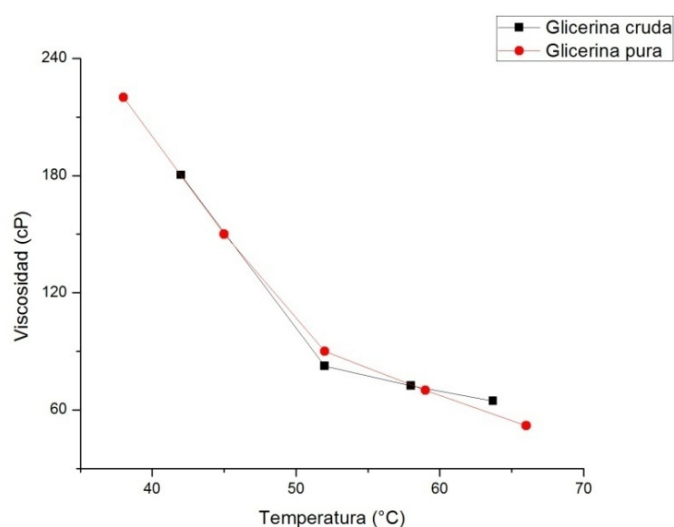
El punto de flamabilidad (PF) de la fracción de MT fue de 155.8 °C a una presión atmosférica de 675 mmHg, este valor está acorde con los límites establecidos para el biodiesel según la norma ASTM D6751-02 y es menor a los puntos de flamabilidad reportados para aceites los cuales son mayores a 200 °C [29], esta diferencia permitió plantear la hipótesis de la baja concentración de triglicéridos en la fracción MT.

Las viscosidades dinámicas obtenidas para la fracción de MT y la muestra de aceite de palma crudo fue 9.56 y 56.63 cP respectivamente, la proporción 1:6 en la magnitud de la viscosidad indica la presencia en mayor proporción de metilésteres en la fracción de MT. El comportamiento del punto de flamabilidad (FP de fracción MT < FP de aceites) y viscosidad (6 veces menor que la de aceite de palma crudo), permiten concluir que la fracción de MT correspondiente al 38% de la glicerina cruda, se constituía principalmente de metilésteres de aceite de palma, siendo la cantidad de triglicéridos poco significativa.

**3.1.2. Propiedades fisicoquímicas de la materia prima.** Las pruebas de poder calorífico y alcalinidad de la glicerina cruda arrojaron valores promedios de 7205 cal/g y 1.31% (expresada como %másico de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) respectivamente, ambos resultados fueron mayores a los reportados para la glicerina pura [30,31]. El mayor poder calorífico de la glicerina cruda respecto al de la glicerina pura se atribuye a la presencia de metanol y metilésteres en su composición, lo que eleva significativamente el poder de combustión de la materia prima.

El comportamiento de la viscosidad de la materia prima y la glicerina pura en función de la temperatura se muestran en la Figura 7. La viscosidad de la glicerina cruda se comportó de manera similar a la de la glicerina pura a pesar de que la materia prima se conformó de un alto porcentaje de componentes no glicerina, en especial jabones y metilésteres. Este fenómeno posiblemente se generó por la alta concentración de metanol en la glicerina cruda, la cual actuó como solvente en la materia prima, disminuyendo la viscosidad dinámica aparente de la glicerina cruda.

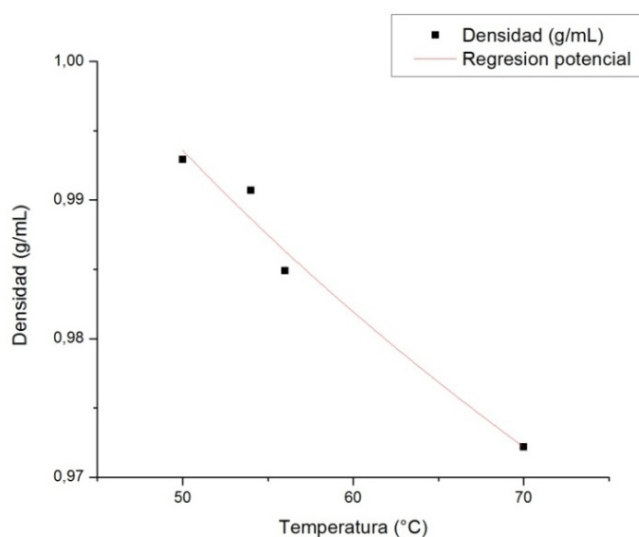
**Figura 7.** Viscosidad experimental de la glicerina cruda y reportada de la glicerina pura en función de la temperatura para el intervalo de temperatura de 42 a 64 °C



La densidad de la glicerina cruda en función de la temperatura se muestra en la Figura 8. Los valores experimentales de la densidad de la glicerina cruda con llevan a establecer la Ec. 2, la cual se involucra en los cálculos para cuantificar la masa total alimentada al reactor.

$$\rho_{glc} = 1.28T_v^{-0.065} \quad (Ec. 2)$$

**Figura 8.** Densidad de la glicerina cruda en función de la temperatura para el intervalo de 50 a 70 °C

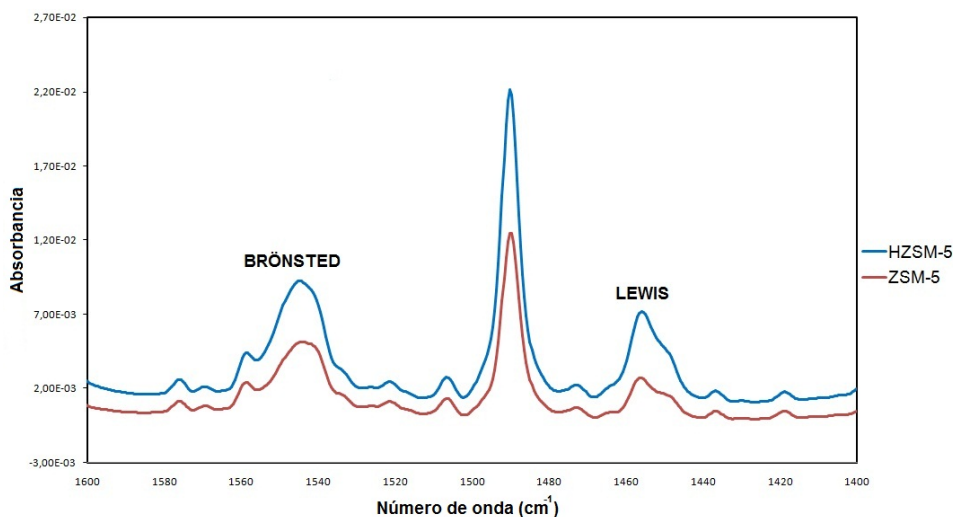


### 3.2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Los espectros de FTIR con adsorción de piridina a 250 °C de las zeolitas ZSM-5 y HZSM-5 se muestran en la Figura 9. Se evidencia la presencia de sitios de acidez Lewis (1435-1470  $\text{cm}^{-1}$ ) y Brönsted (1515-1565  $\text{cm}^{-1}$ ) junto con la mayor intensidad de los picos correspondientes a la HZSM-5. Lo anterior permite establecer que la acidificación de la ZSM-5 se realizó satisfactoriamente, ya que se logró aumentar

la cantidad de sitios ácidos del catalizador. En la Figura 9 también se presenta una señal de intensidad fuerte entre 1480 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ , atribuible a la existencia tanto de sitios ácidos de Lewis como Brönsted en cada zeolita.

**Figura 9.** Espectro IR de desorción de piridina a 250 °C de las zeolitas ZSM-5 y HZSM-5

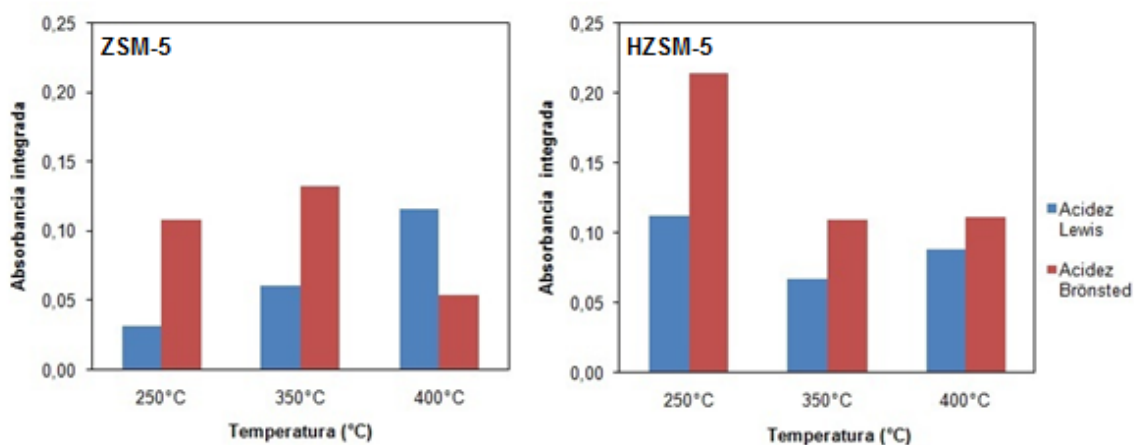


En la Figura 10 se muestran las absorbancias integradas de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted de las zeolitas ZSM-5 y HZSM-5, obtenidas de los espectros de IR de desorción de piridina a diferentes temperaturas. A partir de esta información se puede comparar la concentración y distribución de sitios ácidos de Lewis y Brönsted de diferentes fuerzas de acidez en cada zeolita; la desorción de piridina de los sitios ácidos débiles, medios y fuertes se presenta a intervalos de temperatura de 200-300 °C, 300-400 °C, y >400 °C respectivamente.

La ZSM-5 presentó sitios de acidez débil y media principalmente de tipo Brönsted, mientras que los sitios de acidez fuerte fueron en su mayoría de tipo Lewis. Por otro lado, la HZSM-5 tuvo una mayor concentración de sitios de acidez débil y fuerte de tipo Brönsted. No se observaron cambios significativos en la

concentración y distribución de los sitios de acidez media tipo Lewis y Brönsted después de la acidificación en el catalizador.

**Figura 10.** Absorbancia integrada de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted de la ZSM-5 y HZSM-5



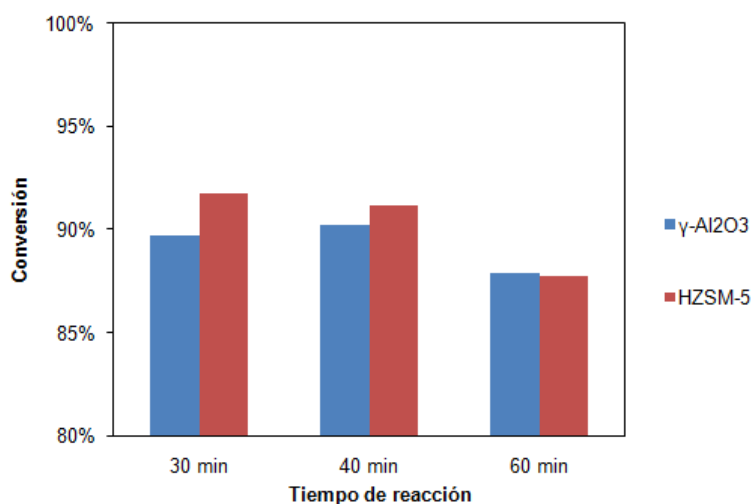
Los anteriores resultados muestran un aumento en la cantidad de sitios ácidos en la HZSM-5, lo cual es importante debido a que en estos se llevan a cabo las reacciones de craqueo catalítico. Además, se observa que los sitios ácidos generados fueron principalmente de fuerza débil, aunque también se incrementó significativamente la cantidad de sitios de acidez fuerte tipo Brönsted. Las propiedades ácidas del catalizador durante la acidificación se modificaron por la carga positiva adicional dada por los  $H^+$  del HCl, reestructurando las cargas sobre la superficie del catalizador.

### 3.3. TIEMPO DE REACCIÓN

En la presente sección se muestran los resultados de las conversiones alcanzadas en las pruebas preliminares ejecutadas a 400°C y una WHSV de  $10.7 \text{ h}^{-1}$  tanto con HZSM-5 y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La Figura 11 muestra una conversión de glicerina promedio

entre los dos catalizadores del 90.73% para los tiempos de reacción 30 y 40 min, mientras que para 60 minutos se alcanzó una conversión menor (87.6%). La disminución en la conversión posiblemente se deba al envenenamiento de los sitios ácidos del catalizador por la formación de coque sobre su superficie.

**Figura 11.** Conversión de la glicerina en función del tiempo de reacción para los catalizadores HZSM-5 y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 400 °C y una WHSV de 10.7 h<sup>-1</sup>



Se ejecutó una réplica con HZSM-5 a 30 min, 400 °C y una WHSV de 10.7 h<sup>-1</sup> para determinar si el cambio observado en la conversión con el tiempo de reacción era significativo, esta prueba arrojó un valor en la conversión del 92%, el cual fue ligeramente mayor al determinado inicialmente para iguales condiciones (91.7%). Lo anterior permite establecer variaciones en la conversión superiores al 1% como cambios significativos en esta variable.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores y la mayor cantidad de productos líquidos obtenidos después de cada ensayo catalítico, se estableció como tiempo de reacción final para las corridas experimentales 40 minutos.

### 3.4. CRAQUEO CATALÍTICO

En esta sección se muestran y discuten los resultados de los análisis hechos a los productos obtenidos del craqueo catalítico de glicerina cruda. En la primera parte de la sección se discute el efecto de la temperatura y la WHSV sobre los productos líquidos obtenidos con cada catalizador, evaluando su impacto en la conversión de la glicerina, cantidad de agua generada (indicativo de la deshidratación de la glicerina), rendimiento y composición de los PLVG, rendimiento a PLN y en el poder calorífico de los PL y PLN obtenidos.

En la segunda parte se muestran los resultados de la caracterización exploratoria de los PG y por último se discuten las mejores condiciones observadas para la generación de productos líquidos de valor agregado con cada catalizador.

El craqueo catalítico de glicerina cruda usando HZSM-5 a 300 y 367 °C en el intervalo de WHSV establecido para los ensayos no pudo realizarse debido al taponamiento del lecho catalítico, probablemente por la gasificación incompleta de la materia prima a temperaturas inferiores a 367°C y a la baja porosidad del lecho catalítico.

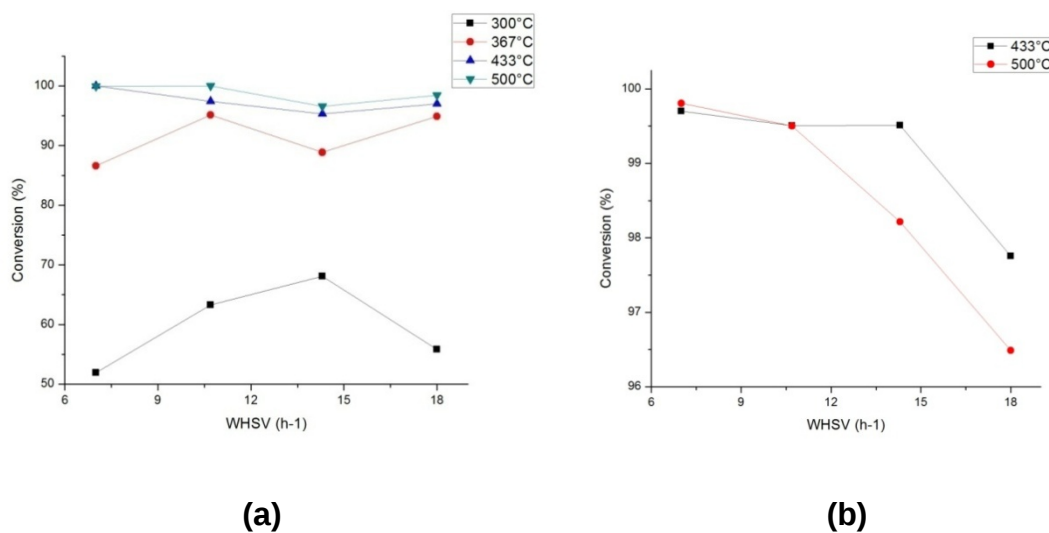
**3.4.1. Efectos de los parámetros de proceso.** A continuación se discute la influencia de la temperatura y la WHSV sobre la conversión de glicerina, cantidad de agua generada y el rendimiento y composición relativa de los PLVG; para cada uno de los catalizadores evaluados.

**Conversión de glicerina.** Cuando se utilizó  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como catalizador la temperatura de reacción afectó directamente la conversión de glicerina como se puede ver en la Figura 12(a). Al incrementar la temperatura de reacción de 300 a

433 °C se aumentó la conversión de glicerina promedio del 58% al 97%. Para temperaturas superiores a 433 °C la conversión se mantuvo casi constante con valores superiores al 96%.

El efecto de la WHSV con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre la conversión de la glicerina dependió de la temperatura de reacción, lo que muestra una interacción entre estas dos variables. A 300 °C el aumento de la WHSV favoreció la conversión de glicerina alcanzando un valor máximo del 68% a  $14.3\text{ h}^{-1}$ , mientras que a mayores temperaturas la conversión se mantuvo casi constante con la variación de la WHSV (Fig. 12(a)).

**Figura 12.** Conversión de glicerina en función de la WHSV a las diferentes temperaturas de reacción usando: (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y (b) HZSM-5



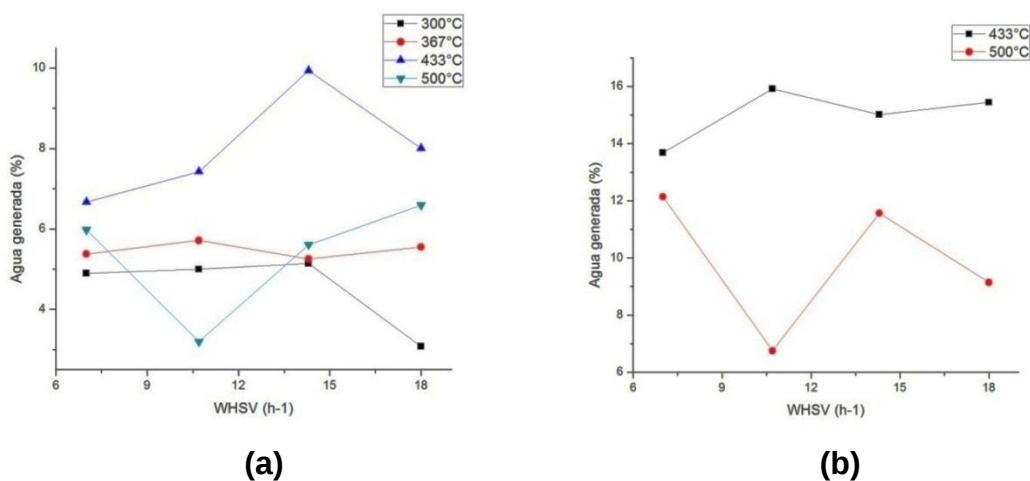
Con HZSM-5 (Fig. 12(b)) no hubo variación en la conversión de glicerina con la temperatura de reacción. La conversión de glicerina se mantuvo por encima del 96% a las temperaturas evaluadas. Respecto al efecto de la WHSV sobre la conversión de glicerina con este catalizador, se observó una ligera disminución en la conversión de glicerina con el aumento de la WHSV (del 99.8% a  $7\text{ h}^{-1}$  al 97.1% a  $18\text{ h}^{-1}$ )

La baja conversión de glicerina encontrada a 300°C con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (<70%) posiblemente se debe a problemas difusionales generados por la mala gasificación de la glicerina cruda a bajas temperaturas, lo que impide la adecuada adsorción de la glicerina sobre los sitios ácidos del catalizador.

**Agua generada.** La generación de agua durante el craqueo catalítico de glicerina cruda se relaciona con la conversión por deshidratación de la glicerina, ya que este tipo de ruta de reacción ataca los grupos hidroxilos de la glicerina liberando agua como subproducto. La Figura 13 muestra el comportamiento del porcentaje de agua generada con el craqueo catalítico de la glicerina cruda en función de la WHSV a cada una de las temperaturas evaluadas para la HZSM-5 y la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El porcentaje de agua generada durante el craqueo catalítico de glicerina cruda se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$\% \text{Agua generada} = \frac{M_l}{M_o} (x_{\text{agua total}} - x_{\text{agua inicial}}) * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

**Figura 13.** Porcentaje de agua generada en función de la WHSV a las diferentes temperaturas de reacción usando: (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y (b) HZSM-5



Con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 13(a)), el aumento de la temperatura de reacción de 300 a 433 °C incrementó el porcentaje de agua generada promedio del 4.5 al 8%, este resultado junto al aumento en la conversión de glicerina para el mismo intervalo de temperatura (como se explicó anteriormente), muestran que la temperatura de reacción favorece la deshidratación de la glicerina, lo que posiblemente se ve reflejado en un aumento en la formación de productos líquidos de valor agregado como aldehídos y cetonas (según la literatura principales productos de la deshidratación de glicerina pura). Sin embargo, a 500 °C el porcentaje de agua generada promedio disminuyó hasta el 5.3 %, lo que muestra que temperaturas superiores a 433 °C podrían favorecer rutas de reacción de la glicerina cruda diferentes a la deshidratación.

La influencia de la WHSV con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre el porcentaje de agua generada dependió (al igual que en la conversión) de la temperatura de reacción, siendo el efecto de la WHSV más significativo a temperaturas mayores a 433 °C.

A 433 °C se aumentó la cantidad de agua generada con el incremento de la WHSV en el intervalo de 7 a 14.3  $\text{h}^{-1}$ , alcanzando un valor máximo del 9.9% a 14.3  $\text{h}^{-1}$ . Valores mayores en la WHSV disminuyeron la cantidad de agua generada. Por otro lado, con 500°C al elevar la WHSV desde 10.7 hasta 18  $\text{h}^{-1}$  se aumentó la cantidad de agua generada desde el 3.2% (valor más bajo a esta temperatura) al 6.59%.

Para temperaturas menores a 367°C el efecto de la WHSV sobre la generación de agua fue menos significativo. A 367 °C la cantidad de agua generada se mantuvo a un valor promedio del 5.5 % en todo el intervalo de la WHSV evaluado mientras que a 300 °C se disminuyó el porcentaje de agua generada cuando la WHSV se incrementó por encima de 14.3  $\text{h}^{-1}$ , pasando de un valor promedio del 5.2% ( para WHSV entre 7 y 14.3  $\text{h}^{-1}$ ) al 3% ( a un WHSV de 18  $\text{h}^{-1}$ ) el cual fue el menor valor de agua generada logrado con la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

El efecto de la temperatura sobre el porcentaje de agua generada con HZSM-5 mostró una influencia similar a la observada con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ya que los mayores porcentajes de agua generada se obtuvieron a 433 °C con un valor promedio del 15% (Fig. 13(b)). Respecto a la influencia de la WHSV sobre la generación de agua con HZSM-5, se observó que a 433 °C el incremento de la WHSV no afectó significativamente la producción de agua. Por otro lado, a 500 °C no hubo una tendencia clara en la generación de agua con el incremento de la WHSV, ya que para valores de WHSV de 7 y 14.3 h<sup>-1</sup> se obtuvieron cantidades de agua generada del 12.1 y 11.6% respectivamente, mientras que a WHSV de 10.7 y 18 h<sup>-1</sup> la cantidad de generada fue mucho menor alcanzando valores de 6.7 y 9.4% respectivamente.

La baja generación de agua a 500 °C, tanto con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como con HZSM-5, a pesar de la alta conversión de glicerina, muestra que a 500 °C la conversión de la glicerina y de los demás componentes presentes en la glicerina cruda (ésteres y jabones) se llevaría a cabo por rutas de reacción diferentes a la deshidratación, tales como la descarboxilación y desoxigenación, lo que podría generar una mayor cantidad de productos hidrocarburos como olefinas aumentando el poder calorífico de los productos líquidos de craqueo catalítico de la glicerina cruda.

**Rendimiento a PLVG.** Preliminar a la determinación del rendimiento a PLVG se realizó su caracterización mediante FTIR y cromatografía de gases para identificar el tipo de compuestos generados y su composición relativa. Una vez caracterizados se calculó el rendimiento de acuerdo a la siguiente ecuación:

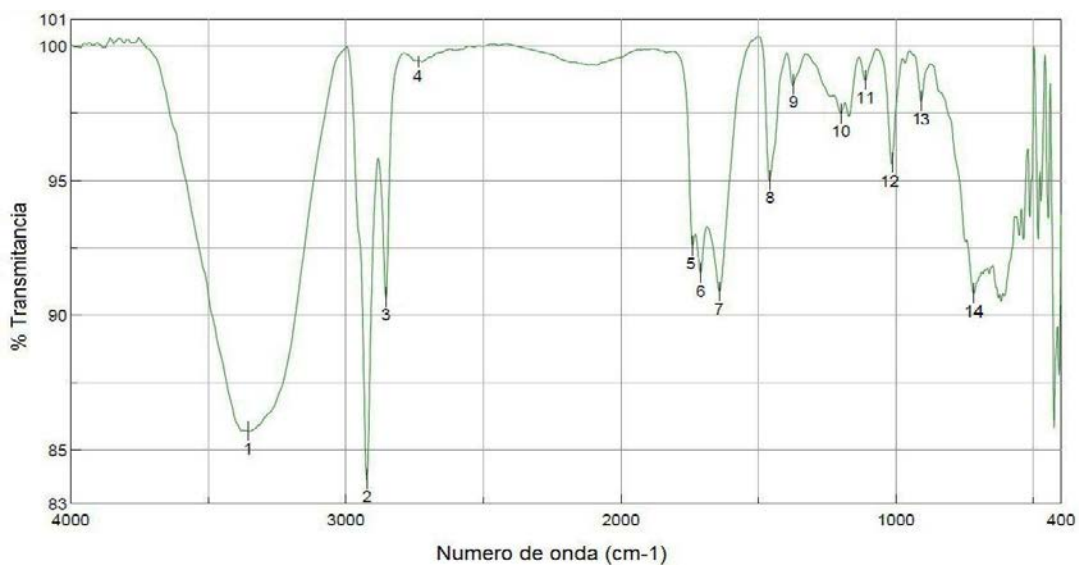
$$\%PLVG = \left( \frac{M_l}{M_o} x_{volPL} - x_{aguainicial} \right) * 100 \quad (Ec. 4)$$

Por medio del análisis de los espectros de IR de los PLV obtenidos con ambos catalizadores se identificó la presencia de aldehídos, cetonas y posibles

compuestos oxigenados como ésteres y alcoholes insaturados. En la Figura 14 se muestra un espectro IR representativo de los productos líquidos volátiles, este espectro corresponde a los PLV obtenidos con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $367\text{ }^\circ\text{C}$  y  $10.7\text{ h}^{-1}$ .

La banda a  $1740\text{ cm}^{-1}$  (5) y la señal débil a  $2738\text{ cm}^{-1}$  (4) corresponden a la vibración de tensión de los grupos  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}-\text{H}$  e indican la presencia de aldehídos. Por otro lado, las bandas de la tensión del grupo  $\text{C}=\text{O}$  a  $1710\text{ cm}^{-1}$  (6) y la vibración de deformación y tensión del grupo  $\text{C}-\text{CO}-\text{C}$  entre  $1241$  y  $1111\text{ cm}^{-1}$  (11) se establecen la existencia de cetonas. La presencia de compuestos oxigenados como ésteres de  $\text{C}_{10}$  a  $\text{C}_{12}$  y alcoholes medianos insaturados en los PLV posiblemente se identifican por las bandas de tensión de los grupos  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  y  $\text{C}-\text{H}$  a  $1740$ ,  $1015$  y  $2956\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$ .

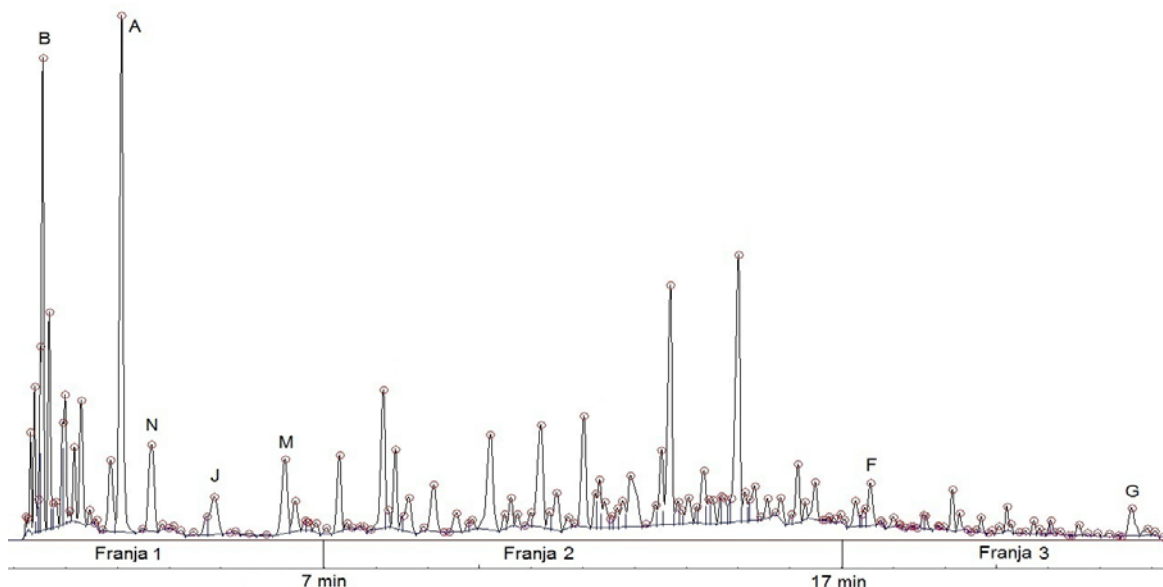
**Figura 14.** Espectro IR representativo de los PLV con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y  $14.3\text{ h}^{-1}$ . Las bandas por numero son 1)  $3356$ , 2)  $2923$ , 3)  $2855$ , 4)  $2738$ , 5)  $1740$ , 6)  $1710$ , 7)  $1624$ , 8)  $1459$ , 9)  $1372$ , 10)  $1200$ , 11)  $1111$ , 12)  $1015$  y 13)  $907\text{ cm}^{-1}$



Los PLV obtenidos con HZSM-5 y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se constituyeron de gran cantidad de compuestos como se puede observar en la Figura 15, la cual muestra el

cromatograma de los PLV con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y  $14.3\text{ h}^{-1}$ , este cromatograma permite discutir las características generales observadas en los análisis cromatográficos de los PLV en general obtenidos con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y HZSM-5 a todas las condiciones evaluadas.

**Figura 15.** Cromatograma representativo de los PLV: prueba realizada con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y  $14.3\text{ h}^{-1}$

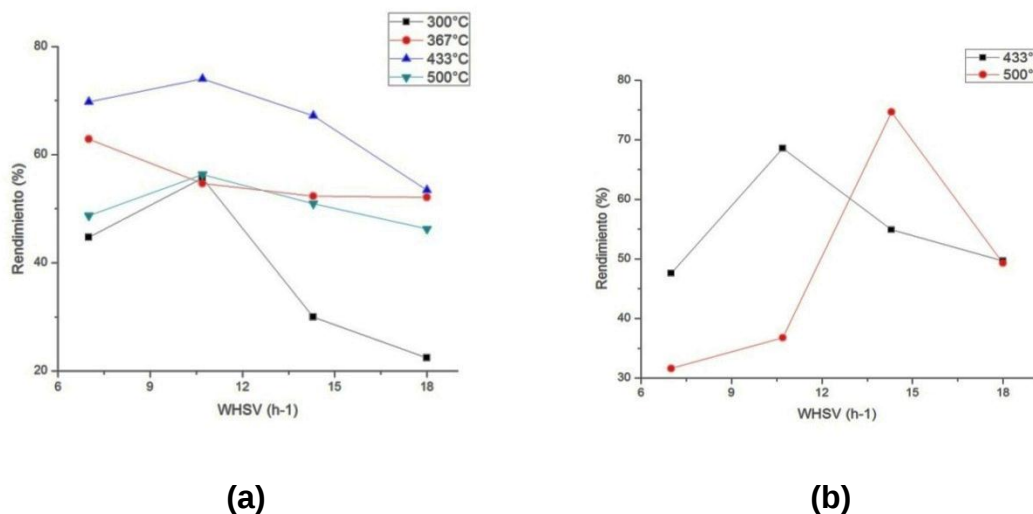


Se observó la presencia de PLV de diferente peso molecular, los cuales se clasificaron dentro de tres franjas. La franja 1 (0 a 7 min) se constituye principalmente de cetonas de cadena corta que eluyen máximo a  $65\text{ }^\circ\text{C}$  correspondientes a compuestos livianos de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_5$ . La franja 2 (7 a 17 min) corresponde a compuestos como aldehídos, hidroxicetonas, alcoholes e hidrocarburos con temperaturas de elución entre  $65$  y  $180\text{ }^\circ\text{C}$  y un intervalo de carbonos de  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{10}$  (semi-livianos). Por último, la franja 3 (17 a 30 min) agrupa a compuestos con temperatura de elución entre  $180$  y  $215\text{ }^\circ\text{C}$  y se compone de especies químicas de  $\text{C}_{10}$  a  $\text{C}_{12}$  como esteres destilables (pesados).

La clasificación del tipo de compuestos posibles en cada franja se estableció con ayuda de los espectros IR de los PLV a las diferentes condiciones evaluadas para cada catalizador, al comparar la variación de las intensidades de las señales de los grupos funcionales identificados. Además, los resultados positivos de las pruebas de Tollens ejecutadas a los PL (Anexo C, Fig. C8) corroboraron la existencia de aldehídos y/o hidroxicetonas acorde a lo supuesto a partir de los espectros de IR. La relación entre el número de carbonos y el tiempo de elución se hizo con base en el análisis de métodos cromatográficos similares para separar aldehídos y cetonas reportados en la literatura.

Cuando se utilizó  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  el rendimiento a PLVG se afectó más por la temperatura de reacción que por la WHSV (Fig. 16 (a)). El cambio del rendimiento a PLVG con la temperatura tuvo un comportamiento similar al observado en el porcentaje de agua generada, la producción de PLVG incremento al elevar la temperatura desde 300 hasta 433 °C, pero se redujo significativamente a 500 °C.

**Figura 16.** Rendimiento a PLVG en función de la WHSV a las diferentes temperaturas evaluadas usando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) y HZSM-5 (b)



Con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la disminución de la WHSV favoreció la generación de PLVG para todas las temperaturas evaluadas en un intervalo de 10.7 a 18  $\text{h}^{-1}$ ; de 7 a 10.7  $\text{h}^{-1}$  la generación de PLVG aumentó con la WHSV exceptuando la temperatura de 367 °C. El valor máximo de rendimiento a PLVG para cada temperatura se obtuvo a una WHSV de 10.7  $\text{h}^{-1}$ , Con excepción a 367 °C, donde el máximo de rendimiento a PLVG se alcanzó a 7  $\text{h}^{-1}$ .

El rendimiento a PLVG con HZSM-5 se afectó principalmente por la variación en la WHSV. Para las temperaturas evaluadas con HZSM-5 el rendimiento a PLVG en función de la WHSV presentó un valor máximo cercano al 72%, ubicado a 10.7  $\text{h}^{-1}$  y 14.3  $\text{h}^{-1}$  a las temperaturas de 433 y 500 °C respectivamente (ver Figura 16 (b)). La necesidad de una menor cantidad de catalizador a 500 °C para obtener altos rendimientos a PLVG con HZSM-5, posiblemente se deba a la formación de productos por combinación de reacciones de radical libre y deshidratación de la glicerina a altas temperaturas, promovidas por la variedad de sitios ácidos presentes en la HZSM-5.

**Composición relativa de los PLVG.** Mediante los análisis cromatográficos de los PLV del craqueo catalítico de glicerina cruda se observó que la composición de los PLVG tanto con HZSM-5 y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se afectó de forma diferente con la WHSV para cada una de las temperaturas evaluadas. Con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 300 °C los PLVG aumentaron su composición relativa en compuestos livianos del 69 al 97% cuando la WHSV se incrementó de 7 a 18  $\text{h}^{-1}$ , mientras que a 367 °C el porcentaje de compuestos livianos de los PLVG disminuyó del 77 al 61% para el mismo incremento en la WHSV.

A 300 °C cantidades mayores de catalizador (menor WHSV) favorecieron la formación de compuestos semi-livianos posiblemente producidos por la reacción de la glicerina y el metanol presente en la materia prima, Por otro lado, cuando se

incrementó la temperatura a 367 °C y se manejaron WHSV bajas ( $<10.7 \text{ h}^{-1}$ ) una porción de metilésteres y jabones pudieron haberse craqueado para formar compuestos semi-livianos manteniendo casi constante el rendimiento a PLVG (Fig. 16(a)). A 300 y 367 °C los PLVG podrían estar compuestos de alcoholes livianos, cetonas e hidroxicetonas con números de carbonos entre  $C_1$  y  $C_5$ .

Para las pruebas ejecutadas con ambos catalizadores excepto las realizadas a 500 °C con una WHSV de 7 y  $10.7 \text{ h}^{-1}$ , la fracción de compuestos livianos de los PLVG se concentró principalmente en dos compuestos (A y B, Fig. 15), estos compuestos posiblemente se generan por el craqueo catalítico de la glicerina y metanol de la materia prima, ya que a temperaturas inferiores a 400 °C los ésteres y jabones tienen conversiones menores al 30% según la literatura [11].

A 433 °C con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y HZSM-5 se disminuyó el porcentaje de compuestos livianos en los PLVG del 83 al 45% al aumentar la WHSV de 7 a  $10.7 \text{ h}^{-1}$ , pero se incrementó nuevamente hasta el 72% para valores de la WHSV entre 14.3 y  $18 \text{ h}^{-1}$ . El bajo porcentaje de compuestos livianos en los PLVG a la WHSV de  $10.7 \text{ h}^{-1}$  se contrarrestó con un aumento en la cantidad de compuestos semi-livianos, lo que podría ser debido al favorecimiento de la producción de estos compuestos con la disminución en la cantidad de catalizador (aumento de la WHSV). La baja cantidad de compuestos semi-livianos a bajas WHSV posiblemente sea porque estos toman parte en reacciones secundarias para formar cetonas livianas o gases. Los compuestos semi-livianos obtenidos con HZSM-5 tuvieron tiempos de elusión diferentes a los obtenidos con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  lo que indica una posible diferencia en el tipo de compuestos generados.

A 500 °C y  $7 \text{ h}^{-1}$  la cantidad de compuestos livianos en los PLVG fue aproximadamente del 31% para ambos catalizadores, disminuyendo hasta un 28% con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y 11% con HZSM-5 cuando la WHSV fue  $10.7 \text{ h}^{-1}$ , Estos valores fueron muy bajos en relación al observado a las demás temperaturas. El

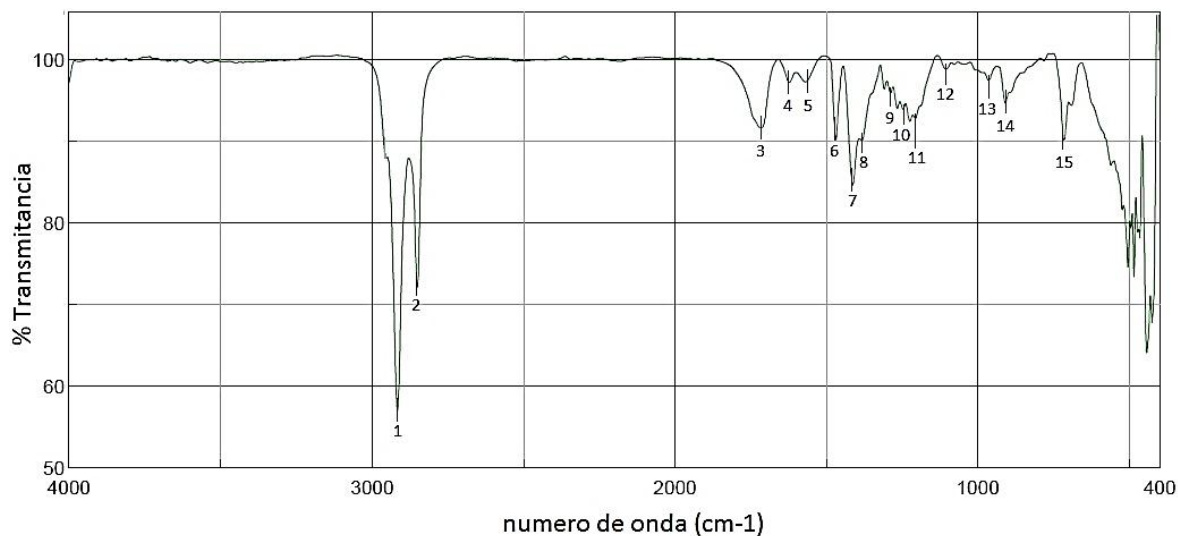
porcentaje de compuestos livianos en los PLVG aumentó nuevamente a 65% cuando la WHSV se incrementó hasta el 18 h<sup>-1</sup> tanto para la HZSM-5 como la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Con HZSM-5 a 500 °C y 7 h<sup>-1</sup> solo se obtuvo un compuesto liviano (M, Fig. 15), mientras que a 10.7 h<sup>-1</sup> se identificaron siete compuestos (A, K, M, N y J, Fig. 15). Además, los PLVG a 500 °C tuvieron un olor muy semejante al del thinner comercial, lo que puede indicar que dichos compuestos sean hidrocarburos en especial el M. Con  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los compuestos livianos a 7 h<sup>-1</sup> se distribuyeron en cantidades casi idénticas en diez compuestos, pero a WHSV mayores los compuestos livianos fueron principalmente el A y B. (en el anexo C se presentan los cromatogramas con HZSM-5 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 500°C)

**Rendimiento y poder calorífico en los PLN.** Los PLN se caracterizaron por tener apariencia aceitosa y color café, los posibles compuestos de la materia prima existentes en ellos son metilésteres, jabones y glicerina, pero la presencia de esta última solo se da a 300 °C debido a su alta conversión a las demás temperaturas.

La Figura 17 muestra un espectro representativo de los PLN (prueba con  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 433 °C y 10.7 h<sup>-1</sup>). Las bandas a 2916 (1), 2852 (2), 1473 (6), 1416(7), 1381 (8) y 720 cm<sup>-1</sup> (15) corresponden a tensiones, vibraciones y deformación fuera del plano de los grupos metilos y metilenos. La banda a 1713 cm<sup>-1</sup> (3) corresponde al grupo C=O, la banda ubicada a 1622 cm<sup>-1</sup> (4) es causada por la presencia del grupo C=C, la banda a 1567 cm<sup>-1</sup> (5) se atribuye al grupo carbonilo en los jabones. Por último, las bandas de 1288 a 1105 cm<sup>-1</sup> (9-12) probablemente sean debidas a vibraciones de C-O-C. Los grupos funcionales identificados permiten suponer la existencia en los PLN de hidrocarburos, esterres y compuestos oxigenados no destilables.

**Figura 17.** Espectro IR de los PLN obtenidos con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $433^\circ\text{C}$  y  $10.7\text{ h}^{-1}$ . 1) 2916, 2) 2852, 3) 1713, 4) 1622, 5) 1567, 6) 1473, 7) 1417, 8) 1381, 9) 1288, 10) 1226, 12) 1105, 14) 907, 15)  $720\text{ cm}^{-1}$



El poder calorífico de los PLN obtenidos se muestra en la Tabla 3. Se observó un incremento en el poder calorífico de los PLN a altas temperatura y bajas WHSV. Por ejemplo, a  $500^\circ\text{C}$  y  $7\text{ h}^{-1}$  el poder calorífico aproximado de los PLN fue  $10000\text{ cal/g}$ , valor superior al del biodiesel de palma que es  $9200\text{ cal/g}$ .

**Tabla 3.** Poder calorifico de los PLN de las pruebas seleccionas

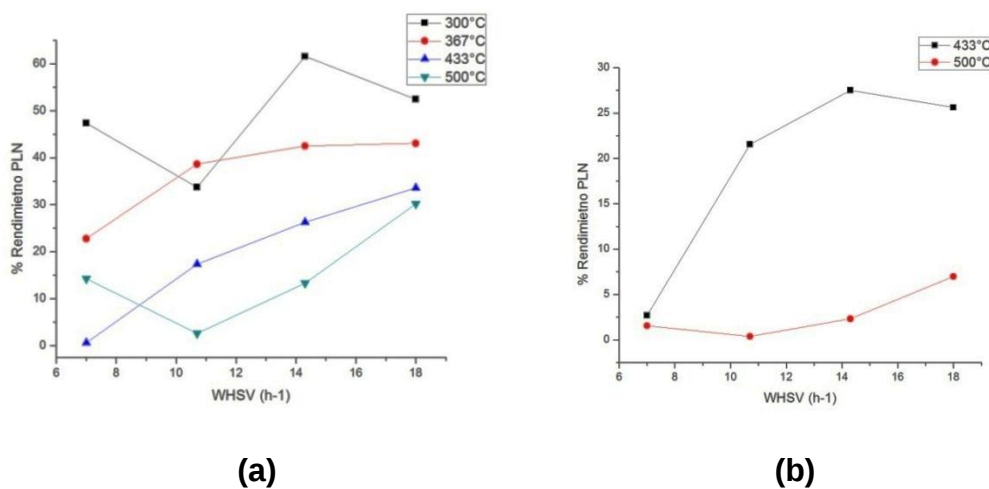
| catalizador                    | Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) | WHSV ( $\text{h}^{-1}$ ) | Poder calorífico cal/g |
|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------|------------------------|
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 500                              | 7                        | 10054                  |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 500                              | 18                       | 9498                   |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 433                              | 10.7                     | 9600                   |
| HZSM-5                         | 433                              | 18                       | 7954                   |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 300                              | 18                       | 8049                   |

El análisis por IR de la intensidad de los grupos funcionales mencionados en los PLN, muestra que a partir de  $367^\circ\text{C}$  hasta  $500^\circ\text{C}$  no hay presencia de la banda carbonila de los jabones y se disminuye la intensidad de la banda carbonila de los

esteres, este fenómeno ocurre posiblemente por la conversión de dichos compuestos al aumentar la temperatura produciendo mayor cantidad de hidrocarburos. La formación de este tipo de productos se plantea debido al aumento observado en la intensidad de las bandas características de los grupos metilos y metilenos con la temperatura y al alto poder calorífico obtenido en los PLN a 433 y 500 °C.

Con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y HZSM-5 el rendimiento a PLN disminuyó al elevar la temperatura y aumento con el incremento en la WHSV como se observa en la Figura 18. Utilizando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 18(a)) a 300 y 367 °C la cantidad generada de PLN fue superior al 20%, llegando incluso hasta un valor aproximado del 55% con el incremento en la WHSV de 7 a 18  $\text{h}^{-1}$ . Para la HZSM-5 (Figura 18(b)) el rendimiento máximo a PLN fue aproximadamente del 26% a 433 °C y 14.3  $\text{h}^{-1}$ .

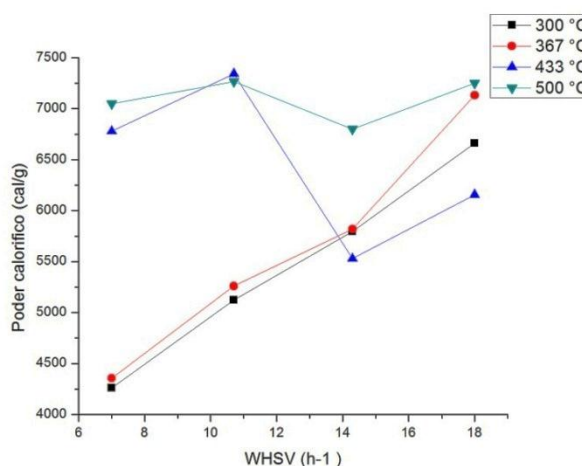
**Figura 18.** Rendimiento de los PLN en función de la WHSV a las temperaturas evaluadas usando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) y HZSM-5 (b)



En la Figura 19 se muestra el poder calorífico de los PL en función de la WHSV para diferentes temperaturas de reacción evaluadas con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como catalizador.

No se muestra la variación del poder calorífico con HZSM-5 debido a que no se obtuvieron las cantidades suficientes de muestra para realizar su medición.

**Figura 19.** Poder calorífico de los PL en función de la WHSV a las temperaturas evaluadas usando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



A temperaturas de 300 y 367 °C el poder calorífico de los PL obtenidos con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  incrementó de forma casi lineal con el aumento en la WHSV y su valor fue aproximadamente igual. El aumento en el poder calorífico con la WHSV de los PL se relaciona con el incremento en la fracción de PLN presentes en los PL, ya que en los PLVG no se detectaron compuestos de alto poder calorífico.

A 433 °C (Fig. 19) el aumento del poder calorífico en los PL a una WHSV de 7 a 10.7 h<sup>-1</sup> podría ser debido a que la conversión de esteres y jabones se favorecen con un WHSV 10.7 h<sup>-1</sup>; para una WHSV mayor, el poder calorífico disminuye posiblemente a que la conversión de este tipo de compuestos ya no se ve favorecida. A 500 °C el poder calorífico de los PL siempre fue alto (en promedio de aprox. 7000 cal/g) lo que muestra que los PL formados a altas temperaturas estarían compuestos principalmente de hidrocarburos o compuestos oxigenados de peso molecular alto.

La conversión de metilésteres y jabones, al igual que la generación de hidrocarburos se puede confirmar mediante las pruebas de congelación a -5 °C, ya que los PL obtenidos a 300 y 367 °C se solidificaron a esta temperatura, mientras los generados a 433 y 500 °C permanecieron en fase líquida. La solidificación de los PL se atribuye a su alto contenido de ésteres y jabones sin reaccionar. Por otro lado, la no solidificación de los PL a -5 °C posiblemente sea por la existencia de compuestos anticongelantes como los hidrocarburos en PLN o cetonas en los PLVG.

**3.4.2. Caracterización preliminar de PG de reacción.** El análisis preliminar de los PG obtenidos con HZSM-5 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 433 y 500 °C mostró la presencia de metano y CO<sub>2</sub> en cantidades significativas como se puede ver en la Tabla 4. Las cantidades de NO<sub>x</sub> detectadas en todas las muestras de gases fueron despreciables (< a 1 ppm).

**Tabla 4.** Contenido de metano, CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> de los PG obtenidos del craqueo catalítico de glicerina cruda usando HZSM-5 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 433 y 500 °C

| Catalizador                 | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |       | HZSM-5 |       |
|-----------------------------|------------------------------------------|-------|--------|-------|
| Temperatura (°C)            | 433                                      | 500   | 433    | 500   |
| WHSV (h <sup>-1</sup> )     | 10.7                                     | 10.7  | 14.3   | 10.7  |
| Conversión de glicerina (%) | 97.4                                     | 100   | 99.5   | 99.5  |
| PG (%)                      | 8,2                                      | 40,8  | 17,2   | 62,7  |
| Metano (ppm)                | 38                                       | 14590 | 76945  | 76945 |
| CO <sub>2</sub> (ppm)       | 2132                                     | 1877  | 328    | 905   |
| NO <sub>x</sub> (ppm)       | 0                                        | <1    | <1     | <1    |

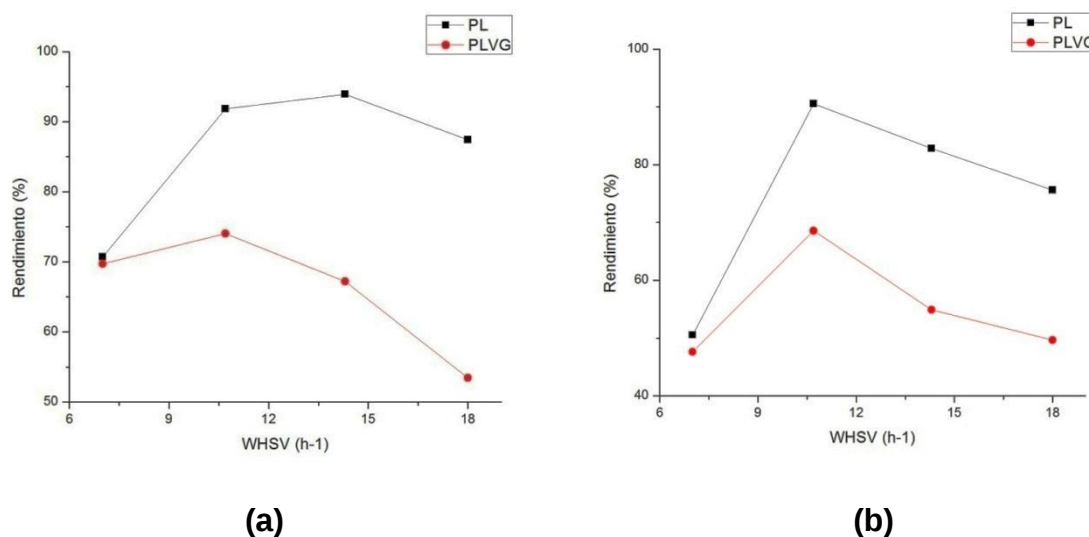
Con  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los niveles de metano aumentaron de 38 a 14590 ppm cuando la temperatura se incrementó de 433 a 500 °C, mientras que la concentración de CO<sub>2</sub> mantuvo un valor promedio de 2000 ppm. Por otro lado, los niveles de metano generados con HZSM-5 para el mismo incremento de temperatura fueron

6 veces mayores a los de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (76945 ppm), contrario a la concentración de  $\text{CO}_2$  que no sobrepasó una composición de 1000 ppm (casi la mitad de los valores obtenidos con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

El alto nivel de metano y porcentaje de PG producidos con ambos catalizadores cuando la temperatura se aumenta hasta 500 °C, muestra que a este temperatura la conversión de la glicerina y de los demás componentes presentes en la materia prima (ésteres y jabones) posiblemente se lleva a cabo por medio de rutas de radical libre y descarboxilación, favoreciendo la formación de hidrocarburos. Este resultado complementa los análisis de la sección anterior, en donde se observó que los productos líquidos obtenidos a 500 °C se caracterizaron por tener buen poder calorífico (en el caso de los PLN) y grupos funcionales definidos de hidrocarburos y compuestos oxigenados como ésteres con intervalos de carbono entre  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{10}$ .

### 3.4.3. Relación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y HZSM-5: maximización de productos

**Figura 20.** Variación del rendimiento a PL y PLVG a 433 °C respecto al WHSV con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) y HZSM-5(b)



En la Fig. 20 se ilustra el cambio en el rendimiento a PLVG y PL para el intervalo de la WHSV evaluada con  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y HZSM-5 a 433 °C, temperatura a la cual se produjeron mayor cantidad de PLVG; en esta figura también se puede observar la variación en el rendimiento de PLN al comparar la diferencia entre las curvas de PL y PLVG. El rendimiento a PG se basa en la diferencia entre la curva PL y el 100%.

Como se observa en la figura 20(a) a  $10.7 \text{ h}^{-1}$  se alcanzó un rendimiento de PLVG del 74% junto con una cantidad aproximada de 17% PLN y un 9% de gases; estos rendimientos comparados con los alcanzados a las demás WHSV, ofrecen las ventajas de producir la mayor cantidad de PLVG (los cuales son principalmente aldehídos, cetonas y compuestos semi-livianos) así como también de producir bajas cantidades de PG y de PLN, estos últimos alcanzaron un poder calorífico cercano a los 9500 cal/g.

Por otro lado, aunque con una WHSV de 14.3 y  $18 \text{ h}^{-1}$  también se lograron obtener altos rendimientos a PL, estos fueron en su gran proporción PLN, que a pesar de su buen poder calorífico, no ofrecen compuestos tales como aldehídos y cetonas cortas y su naturaleza es más desconocida. La mayor producción de PG se alcanzó a  $7 \text{ h}^{-1}$ , a esta misma condición la cantidad del PLN fue menor al 1%, mientras que el rendimiento a PLVG fue del 69%. Los datos de las demás condiciones se encuentran en el anexo E.

En la figura 16(b) se observa que con HZSM-5 la mayor producción de PLVG se obtuvo a 500 °C, pero a esta temperatura se presentó una reducción drástica en la fracción de PLN, alcanzando tan solo un máximo rendimiento del 7%. Otro resultado desfavorable fue la gran producción de PG, los cuales representaron entre el 22 y el 66% de la masa de producto total, lo cual perjudicó la producción de líquidos de valor agregado. A 433 °C (Fig. 20 (b)) se obtuvieron mejores

condiciones para la producción de PLVG a pesar de no tener la mayor producción (se alcanzó un máximo del 68.56%), se incrementó la producción de PLN entre el 3 y 26% del PL total y se redujo la generación de PG en comparación a los obtenidos a 500 °C.

Las condiciones de mayor favorabilidad para la generación de productos líquidos de valor agregado a partir de la glicerina cruda según los resultados obtenidos son una temperatura de 433 °C y una WHSV de 10.7 h<sup>-1</sup> para ambos catalizadores, a estas condiciones se presentó una conversión de glicerina superior al 96%, rendimiento a PLVG mayor al 70% y la cantidad de PG no superó el 10%. La composición relativa de los PLVG en ambos catalizadores a esta temperatura fue similar.

#### 4. CONCLUSIONES

La composición de la glicerina cruda utilizada en el estudio fue significativamente diferente a la reportada para glicerina cruda comercial, principalmente por su bajo contenido de glicerina (30%), así como su concentración de metanol, agua, cenizas, jabones y metilésteres (9.43, 0.47, 2.91, 18.83 y 38.34% respectivamente).

El método de acidificación realizado sobre la ZSM-5 permitió aumentar la acidez total del catalizador, mejorando la cantidad de sitios de acidez Brönsted y Lewis los cuales son característicos de la HZSM-5 comercial.

Con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para todo el intervalo de WHSV evaluado y a temperaturas de 300 y 367°C los PLVG se conformaron en un porcentaje mayor al 60 % de compuestos livianos tales como cetonas y alcoholes livianos.

La condición de mayor favorabilidad para la generación de productos líquidos de valor agregado a partir de la glicerina cruda se alcanzó a una temperatura de 433 °C y una WHSV de 10.7 h<sup>-1</sup>, debido a que para ambos catalizadores se obtuvo una conversión de la glicerina superior al 96%, rendimiento a PLVG mayor al 70% y la cantidad de PG no supero el 10%. A esta condición los PLVG fueron ricos en cetonas y compuestos oxigenados junto con una menor proporción de aldehídos livianos e hidrocarburos.

El craqueo catalítico de glicerina cruda usando HZSM-5 a 500°C de 7 a 14.3 h<sup>-1</sup> generó productos líquidos volátiles con mayor cantidad de hidrocarburos y compuestos oxigenados en el intervalo de carbonos entre C<sub>5</sub> y C<sub>10</sub> que los obtenidos cuando se usó  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como catalizador.

Con la HZSM-5 se observó una mayor producción de agua en relación a la generada al utilizar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , lo que podría atribuirse a la mayor actividad catalítica

para la deshidratación de la glicerina de la HZSM-5 favorecida por la presencia de grupos de acidez Lewis y Brönsted en su estructura.

Los PLN obtenidos con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a temperaturas de 433 y 500°C se caracterizaron por tener buen poder calorífico el cual estuvo alrededor de los 9500 cal/g.

## 5. RECOMENDACIONES

En el craqueo catalítico de glicerina cruda se empleó un reactor tubular diseñado para otro tipo de materia prima, debido a esto se presentaron inconvenientes en el control del caudal de la materia prima, se recomienda diseñar un reactor específicamente para este tipo de sustancia. Dicho diseño del reactor conjunto al montaje de craqueo se debería enfocar a un sistema MAT descrito en la norma ASTM D-3907, este sistema permite evaluar de mejor forma el craqueo. El sistema de refrigeración de los productos de reacción debería estar a una temperatura entre -10 y -5 °C para permitir la debida condensación de compuestos muy volátiles como acetaldehído o formaldehído. Se recomienda peletizar la HZSM-5 ya que la porosidad y la densidad de lecho es muy baja, ocasionando una caída de presión muy alta, además de estancar el fluido en la unión T obstruyendo el paso del gas de arrastre.

Los productos gaseosos se deberían cuantificar por un método como desplazamiento de fluido en una bureta o como el planteado inicialmente en este proyecto que se basaba en la medición de la temperatura, presión y volumen de un colector de gases, esto junto a un análisis termodinámico por una ecuación de estado y conociendo el peso molecular de la mezcla gaseosa (existen métodos gravimétricos para medir este valor) permitiría conocer la masa aproximada de los gases generados.

La protonación de la ZSM-5 para obtener HZSM-5 debería realizarse con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (nitrato de amonio) ya que favorece la formación de sitios de acidez fuerte, el procedimiento de acidificación es más sencillo y no se corre el riesgo de degradar la estructura de la zeolita por la actividad corrosiva del HCl.

El empleo de glicerina cruda comercial (forma estandarizada) como materia prima se acomodaría más a la necesidad del mercado por disponer de dicho subproducto. Su empleo en el sistema de reacción evitaría el control riguroso de la temperatura debido a que no se solidifica a temperatura ambiente y los productos de reacción podrían semejarse más a los obtenidos con glicerina pura, ya que su composición es de 80 a 88%.

El procedimiento recomendado para el tratamiento de los PL consiste primero en una destilación al vacío mediante un equipo diseñado para evitar pérdidas en la muestra destilada, cabe recordar que el fluido refrigerante debe estar a  $-5^{\circ}\text{C}$ , luego al destilado se le separan las fases mediante una micro centrífuga, por último cada fase se deberá analizar de forma independiente. Este método se planteó debido a la experiencia adquirida en el transcurso del proyecto.

El tiempo de reacción no solo se debería evaluar por la conversión de la glicerina sino también por la conversión de los compuestos individuales en la materia prima tales como metilésteres, metanol, triglicéridos y jabones; por la generación de los productos de reacción esperados y por el envenenamiento del catalizador.

Un método para medir la conversión de los compuestos no volátiles de la materia prima y de los productos podría ser el HPLC o empleando un método de derivatización conjunto a CG. Los PLVG se deberían caracterizar por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas empleando dos columnas para el análisis, una polar (recomendable Stabilwax) y otra no polar (recomendable RTX-1) para identificar con mayor precisión la cantidad de compuestos.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] FERNANDEZ, Y; ARENILLAS, A; DIÉZ, M.A; PIS, J.J; MENÉNDEZ, J.A. Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. En: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2009, vol. 84, p. 145-50.
- [2] CHAUDHARI, S.T; BAKHSHI, N.N. Steam Gasification of Chars and Bio-oil. En: Report to Bioenergy Development Program Renewable Energy Branch, Energy, Mines and Resources Canada. 2002. p. 396-436.
- [3] BRANDNER, A; LEHNERT, K; BIENHOLZ; LUCAS, M; CLAUS, P. Production of Biomass-Derived Chemicals and Energy: Chemocatalytic Conversions of Glycerol. En: Topic in catalysis. 2009. vol. 52, no. 3, p. 278-287.
- [4] JIA, Chun-Jiang; LUI, Yong; SCHMIDT, Wolfgang; LU, An-hui; SCHÜTH, Ferdi. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. En: Journal of Catalysis. 2009. vol. 269, p. 71-79.
- [5] YANG, Fangxia; HANNA MILFORD, A; SUN, Runcang. Value-added uses for crude glycerol: a byproduct of biodiesel production. En: Biotechnology for Biofuels. 2012. p. 5-13.
- [6] CORMA, Avelino; HUMBER, George W; SAUVANAUD, Larent; O'CONNOR, Paul. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein: reaction network. En: Journal of Catalysis. 2008. vol. 257, no. 1, p. 163-171.

**[7]** TAE KIM, Yong; JUNG, Kwang-deog; PARK, Eun Duck. Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts. En: Microporous and Mesoporous Materials. 2010. vol. 131, p. 28-36.

**[8]** PATHAK, Kapil; MOHAN REDDY, K; BAKHSHI, N.N; DALAI, A.K. Catalytic conversion of glycerol to value-added liquid chemicals. En: Applied catalysis A: General. 2010. vol. 372, p. 224-238.

**[9]** TAE KIM, Yong; JUNG, Kwang-deog; PARK, Eun Duck. A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. En: Applied Catalysis A: General. 2011. vol. 393, p. 275-287.

**[10]** DANUTHAI, Tanate; JONGPATIWUT, Siriporn; RIRKSOMBOON, Thirasak. Conversion of methylesters to hydrocarbons over an HZSM-5 zeolite catalyst. En: Applied Catalysis A: General. 2009. vol. 361, p. 99-105.

**[11]** R. HILTEN, R; SPEIR, R; KASTNER, J; DAS, K.C. Production of aromatic green gasoline additives via catalytic pyrolysis of acidulated peanut oil soap stock. En: Bioresource technology. 2011. vol. 102, p. 8288-8294.

**[12]** THOMPSON, J.C; HE, B.B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. En: Applied Engineering in Agriculture. 2006. vol. 22, no. 2, p. 261-265.

**[13]** REANEY, M.J.T; HERTZ, P. B; Hertz; MCCALLEY, W.W. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 6 ed. Wiley Interscience. 2005. vol. 6.

**[14]** RUIZ-MATUTE, A.I; HERNANDEZ-HERNANDEZ, O; RODRIGUEZ-SANCHEZ, S; SANZ, M.L; MARTINEZ-CASTRO, I. Derivatization of carbohydrates

for GC and GC–MS analyses. En: Journal of Chromatography B. 2011. vol. 879, p. 1226-1240.

**[15]** KNOTHE, G; GERPEN, J. V; KRAHL, J. The Biodiesel Handbook. 1 ed. AOCS Press. 2005.

**[16]** GOTO, Daisuke; HARADA, Yasumitsu; FUROMOTO, Yoshiyasu; FUJITANI, Tadahiro. Conversion of ethanol to propylene over HZSM-5 type zeolites containing alkaline earth metals. En: Applied Catalysis A: General. 2010. vol. 383, p. 89-95.

**[17]** VALVERDE PALOMINO, José Luis. Alquilación de tolueno con metanol mediante catalizadores de zeolita ZSM-5 modificados. Tesis de doctorado. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 1991.

**[18]** LUCAS, Antonio de; CANIZARES, P; DURÁN, A; CARRERO, A. Dealumination of HZMS-5 zeolites: Effect of steaming on acidity and aromatization activity. En: Applied Catalysis A: General. 1997. vol. 154, p. 221-240.

**[19]** W. Zhang et al., TiO<sub>2</sub>/HZSM5 nanocomposite photocatalyst: HCl treatment of NaZSM5 promotes photocatalytic degradation of methyl orange. En: Chemical Engineering Journal. 2010. vol 163, p. 62-67.

**[20]** LUCAS, A. de; CANIZARES, P; DURÁN, A; CARRERO, A. Coke formation, location, nature, and regeneration on dealuminated HZSM-5 types zeolites. En: Applied Catalysis A: General. 1997. vol. 156, p. 299-317.

**[21]** WAKUI, K; SATOH, K; SAWADA, G; SHIOZAWA, K; MATANO, K; SUZUKI, K; HAYAKAWA, T; YOSHIMURA, Y; MURATA, K; MIZUKAMI, F. Dehydrogenative

cracking of n-bunate over modified HZSM-5 catalysts. En: Catalysis Letters. 2002. vol. 81, p. 83-88.

**[22]** EMEIS, C.A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. En: Journal of catalysis. 1993. vol. 141, p. 347-354.

**[23]** P. TAMUNAIDU, P; BATHIA, S. Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies. En: Bioresource Technology. 2007. vol. 98, p. 3593 - 3601.

**[24]** LUO, Y; AHMED, Irshad; KUBÁTOVÁ, Alena; STÁPOVÁ, Jana; AULICH, Ted; SADRAMELL, S.M; SEAMES, W.S. The thermal cracking of soybean/canola oils and their methylesters. En: Fuel Processing Technology. 2010. vol. 91, p. 613-617.

**[26]** ZULUAGA CORRALES, Héctor Fabio; INSUASTY OBANDO, Braulio; YATES, Brian. Análisis orgánico clásico y espectral. Cali: Universidad del Valle, facultad de ciencias. 2000.

**[27]** KONGJAO, S; DAMRONGLERD, S; HUNSOM, M. Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant. En: Korean Journal of Chemical Engineering. 2010. vol. 27, no. 3, p. 944-949.

**[28]** YANG, F;HANNA, M.A; SUN, Runcang. Value-added uses for crude glycerol– a byproduct of biodiesel production. En: Biotechnology for Biofuels. 2012. p. 5-13.

**[29]** MUSA, J.J; Evaluation of the lubricating properties of palm oil. En: Leonardo Electronic journal of practices and technologies. 2010. vol. 17, p. 79 -84.

**[30]** The soap and detergent association. Glycerine: and overview. New York: SDA Glycerine and Oleochemical division, 1990. 8 p.

**[31]** INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMATIZACION Y CERTIFICACION. Productos químicos: glicerol. NTC 1274. Bogotá D.C: ICONTEC. 1980.

**[32]** DUBOIS, J.L; DUQUENNE, C; HOLDERICH, W. Process for dehydrating glycerol to acrolein. EE.UU, Patente de investigación. US 7396962. 2008.

**[33]** DOU, B; DUPONT, V; WILLIAMS, P.T; CHEN, H; DING, Y. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. En: Bioresource technology. 2009. vol. 100, p. 2613-2620.

**[34]** IRIONDO, A; CAMBRA, J.F; BARRIO, V.L; GUEMEZ, M.B, ARIAS, P.L; SANCHEZ-SANCHEZ, M.C; NAVARRO, R.M; FIERRO, J.LG. Glycerol liquid phase conversion over monometallic and bimetallic catalysts: Effect of metal, support type and reaction temperatures. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2011. vol. 106, p. 83-93.

**[35]** BEMJUMEA, H; CHAVEZ, G; VARGAS, C.M. Efecto de la temperatura sobre la densidad del biodiesel de aceite de palma y sus mezclas con diesel convencional. En: Universidad nacional de Colombia revista energética. 2006. vol. 36, p. 41-49.

**[36]** SUPRUN, W; LUTECKI, M; HABER, T; PAPP, H. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009. vol. 209, p. 71-78.

**ANEXOS**

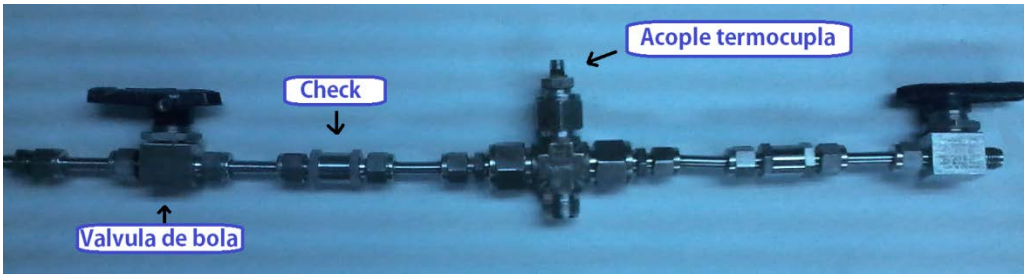
**Anexo A.** Figuras del montaje de craqueo catalítico.

**Muestreo de glicerina cruda**



|   |                                           |
|---|-------------------------------------------|
| 1 | Agitador mecánico                         |
| 2 | Hélice de vidrio                          |
| 3 | Contenedor de vidrio                      |
| 4 | Resistencia lineal                        |
| 5 | Llave de paso para el muestreo            |
| 6 | Conducto de transporte dirigido al frasco |

**T unión a reactor y sus partes**

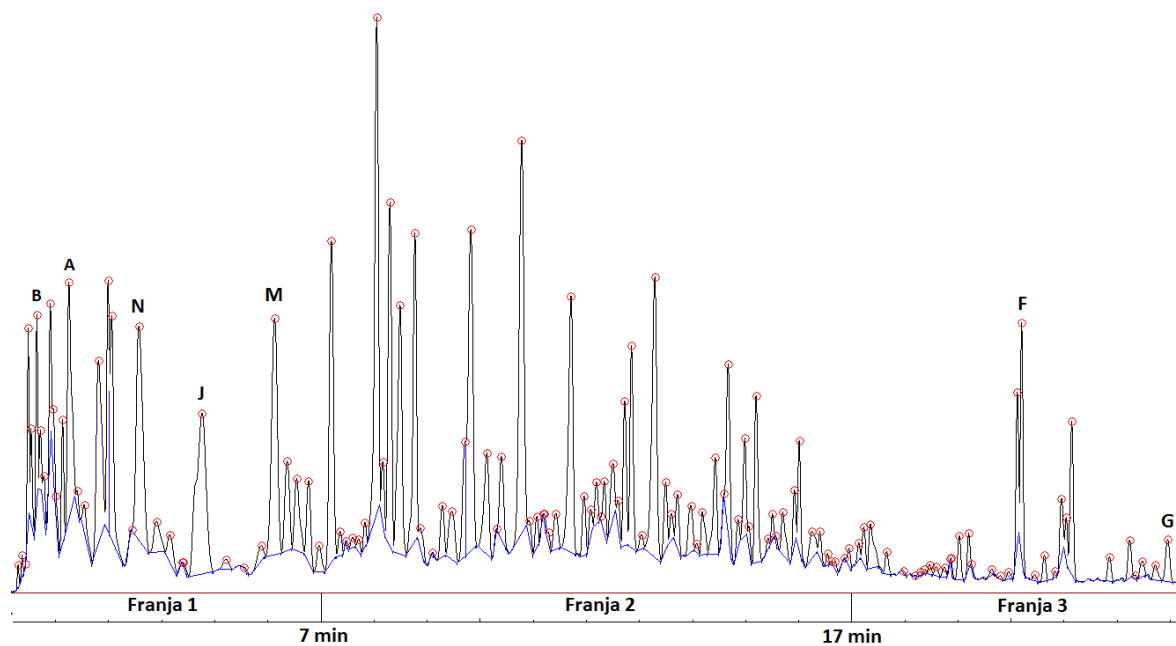


**Anexo B.** Tabla del esquema experimental para evaluar el craqueo catalítico de glicerina cruda.

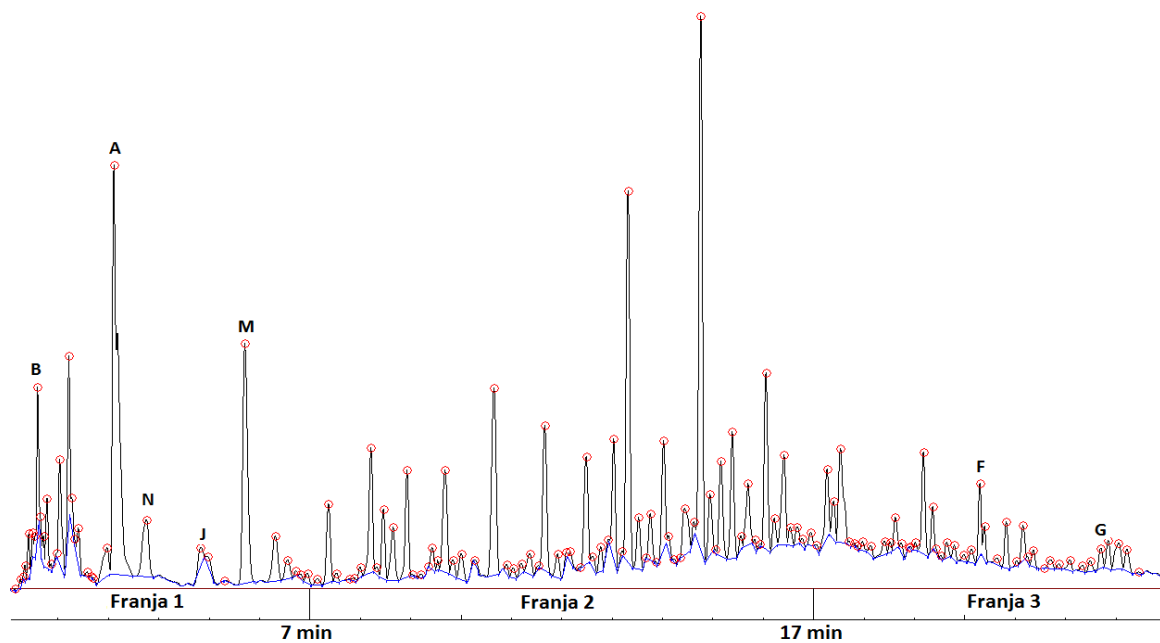
| Corrida | Catalizador                              | Temperatura (°C) | WHSV (h <sup>-1</sup> ) | Peso de catalizador (g) |
|---------|------------------------------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1       | HZSM-5                                   | 500              | 10.7                    | 3.06                    |
| 2       | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 500              | 10.7                    | 3.06                    |
| 3       | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 300              | 14.3                    | 2.29                    |
| 4       | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 433              | 7                       | 4.68                    |
| 5       | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 367              | 18                      | 1.82                    |
| 6       | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 433              | 7                       | 4.68                    |
| 7       | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 367              | 10.7                    | 3.06                    |
| 8       | HZSM-5                                   | 433              | 18                      | 1.82                    |
| 9       | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 300              | 10.7                    | 3.06                    |
| 10      | HZSM-5                                   | 500              | 18                      | 1.82                    |
| 12      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 367              | 14.3                    | 2.29                    |
| 13      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 500              | 14.3                    | 2.29                    |
| 14      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 433              | 14.3                    | 2.29                    |
| 16      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 300              | 18                      | 1.82                    |
| 18      | HZSM-5                                   | 500              | 14.3                    | 2.29                    |
| 19      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 433              | 18                      | 1.82                    |
| 22      | HZSM-5                                   | 500              | 7                       | 4.68                    |
| 23      | HZSM-5                                   | 433              | 14.3                    | 2.29                    |
| 24      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 433              | 10.7                    | 3.06                    |
| 25      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 300              | 7                       | 4.68                    |
| 26      | HZSM-5                                   | 300              | 7                       | 4.68                    |
| 27      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 500              | 18                      | 1.82                    |
| 28      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 500              | 7                       | 4.68                    |
| 30      | HZSM-5                                   | 433              | 10.7                    | 3.06                    |
| 32      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 367              | 7                       | 4.68                    |

**Anexo C.** Secuencia de cromatogramas a 500 °C para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y HZSM-5 y figura de reactivo de tollens.

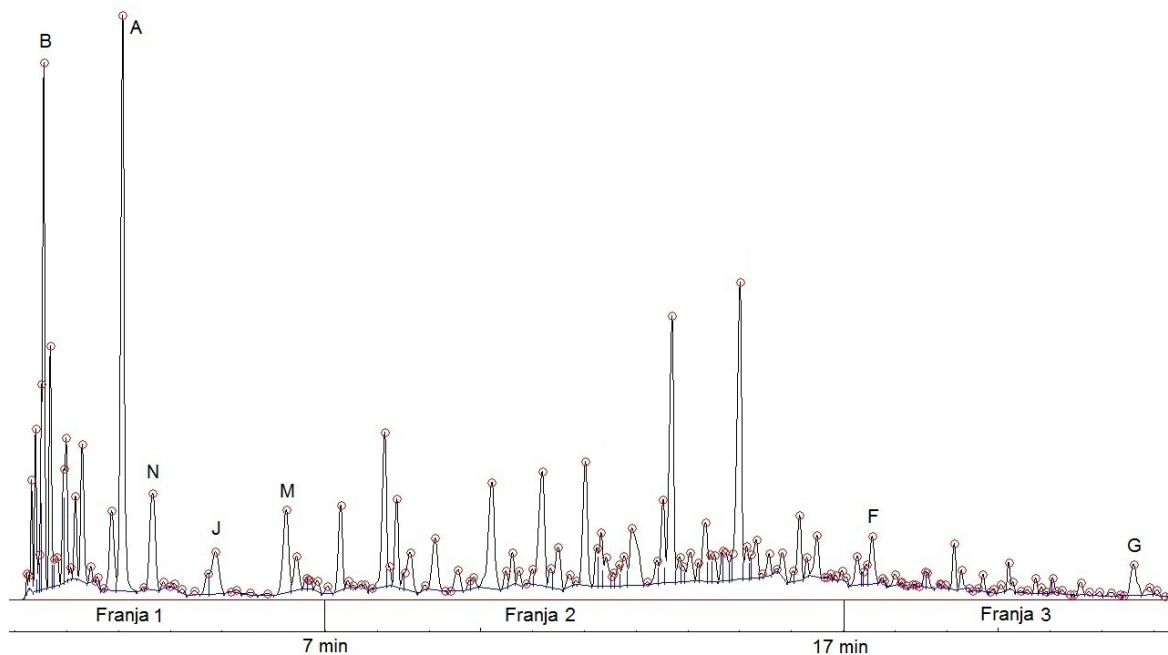
**Figura C1.** Cromatograma con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 500 °C y  $7\text{ h}^{-1}$



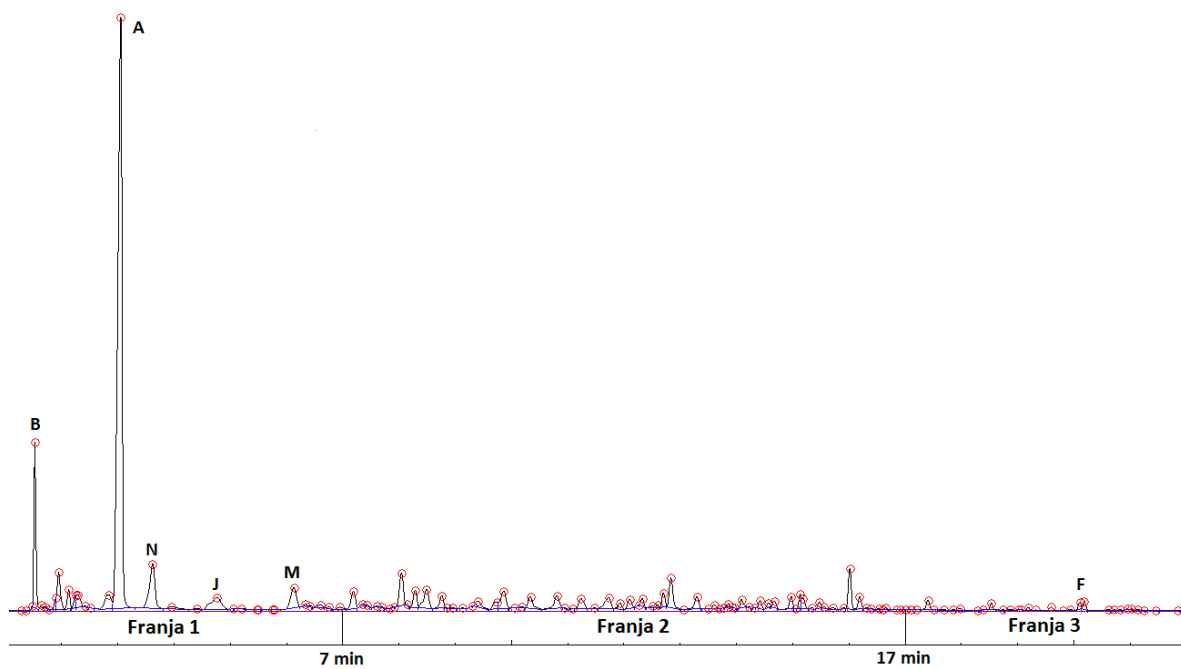
**Figura C2.** Cromatograma con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 500 °C y  $10.7\text{ h}^{-1}$



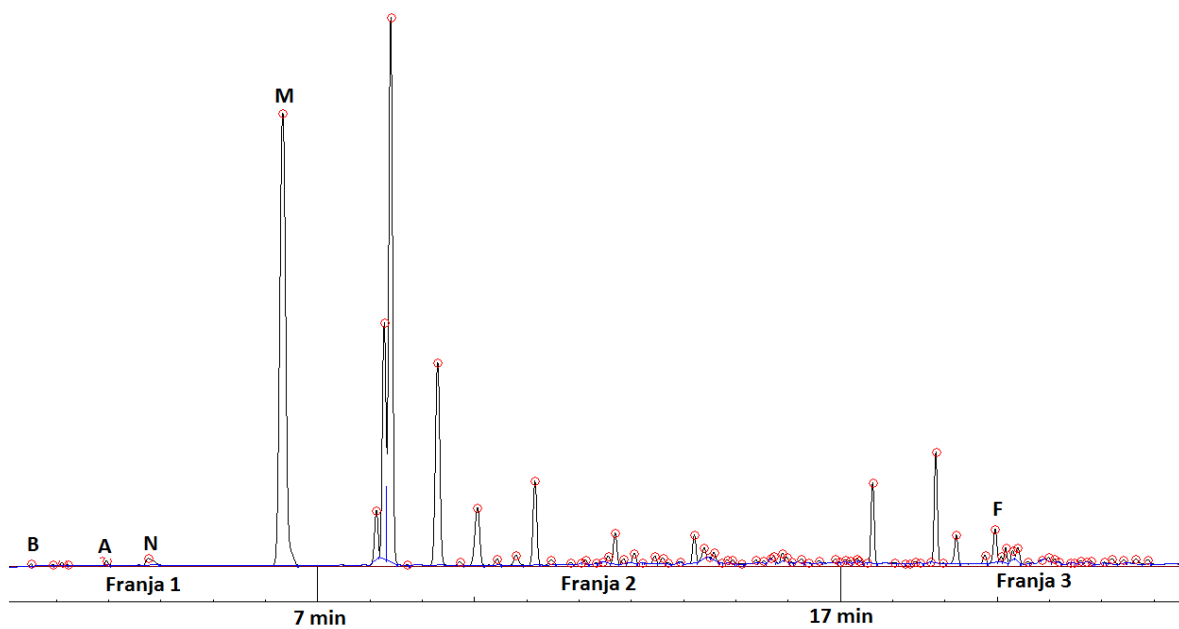
**Figura C3.** Cromatograma con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 500 °C y 14.3 h<sup>-1</sup>



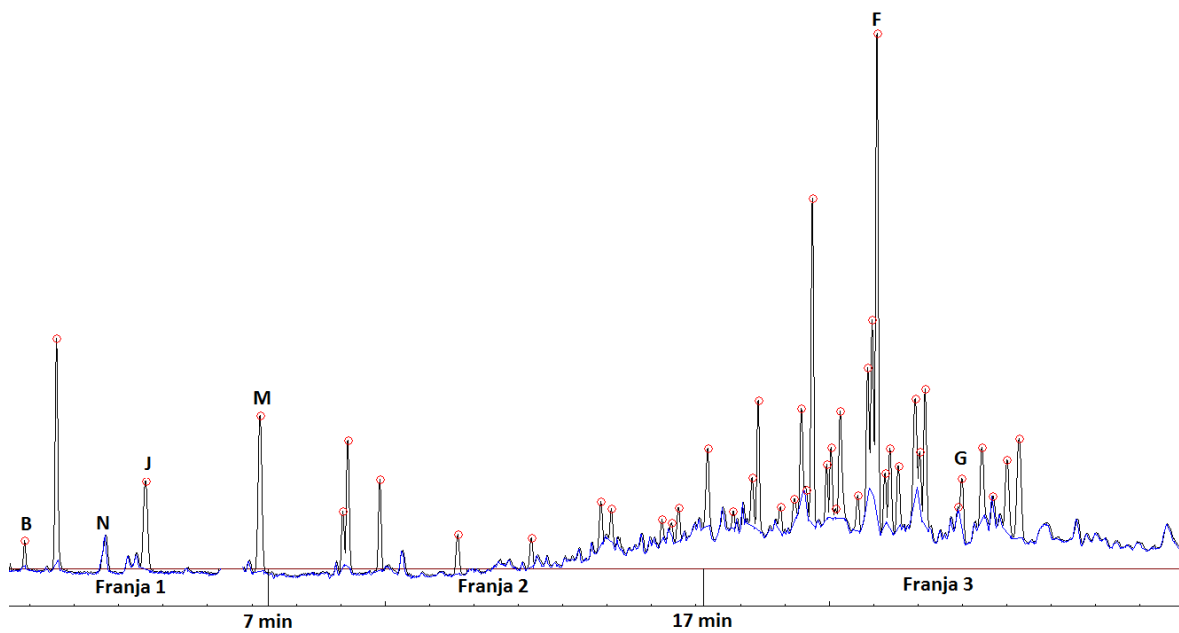
**Figura C4.** Cromatograma con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 500 °C y 18 h<sup>-1</sup>



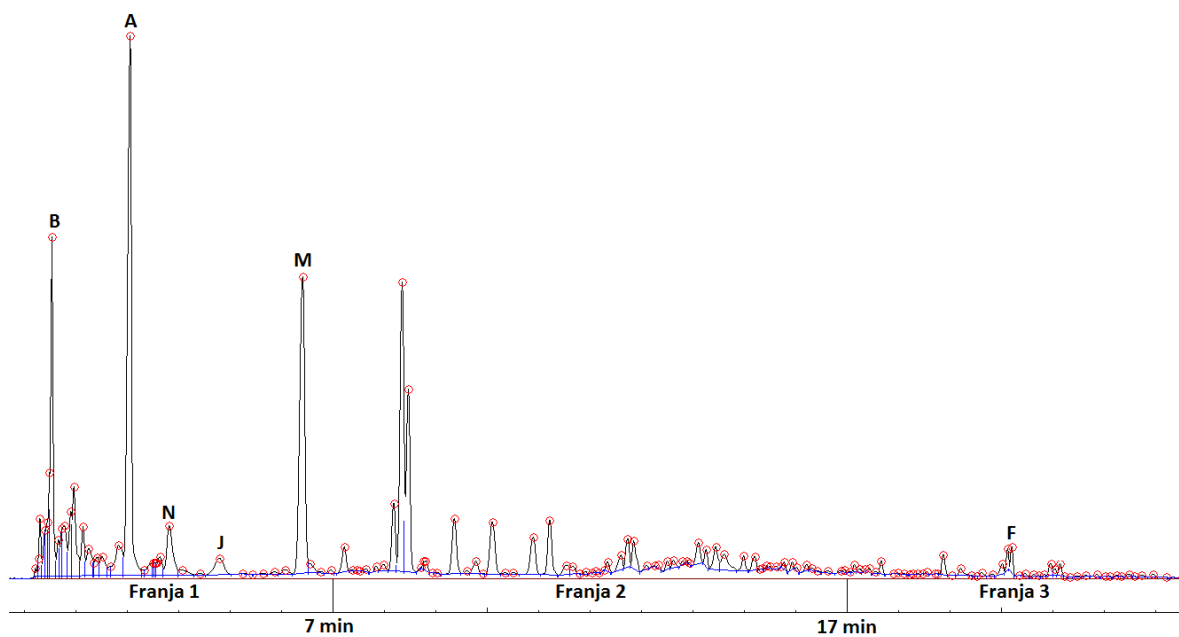
**Figura C5.** Cromatograma con HZSM-5 a 500 °C y 7 h<sup>-1</sup>



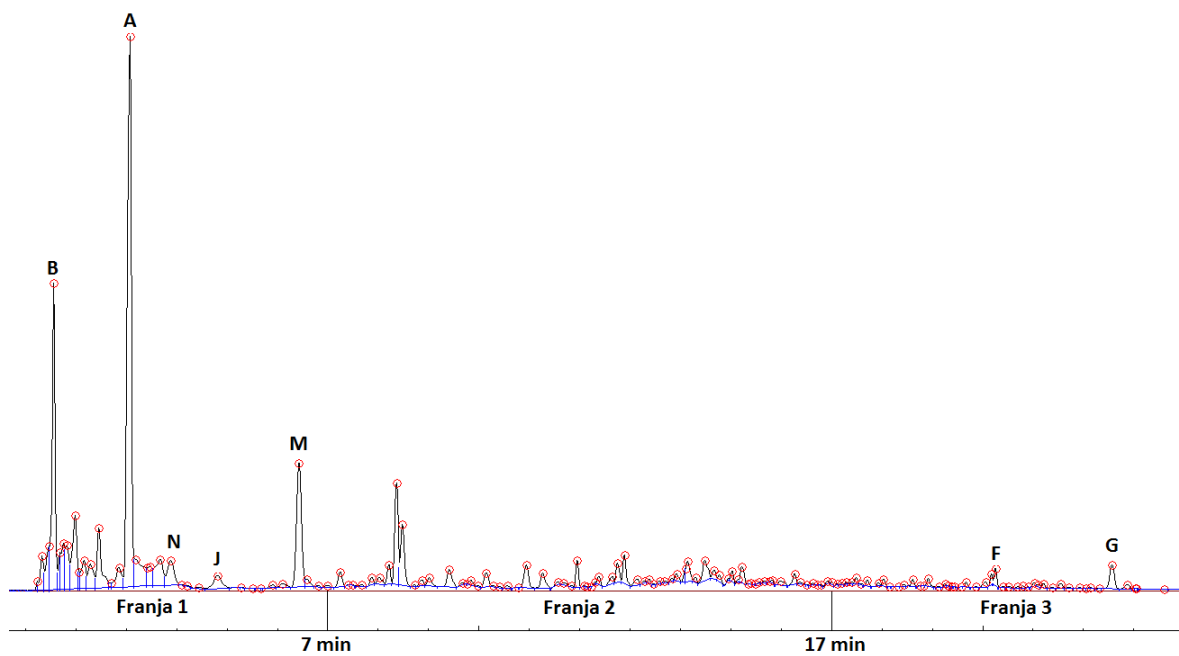
**Figura C6.** Cromatograma con HZSM-5 a 500 °C y 10.7 h<sup>-1</sup>



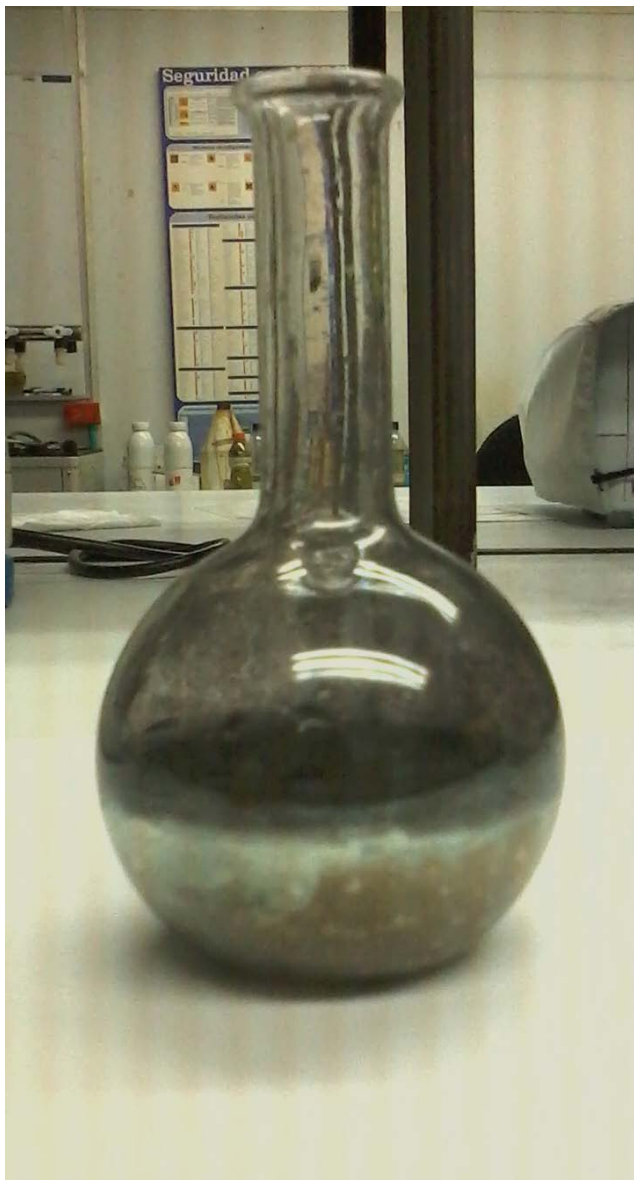
**Figura C6.** Cromatograma con HZSM-5 a 500 °C y 14.3 h<sup>-1</sup>



**Figura C7.** Cromatograma con HZSM-5 a 500 °C y 18 h<sup>-1</sup>

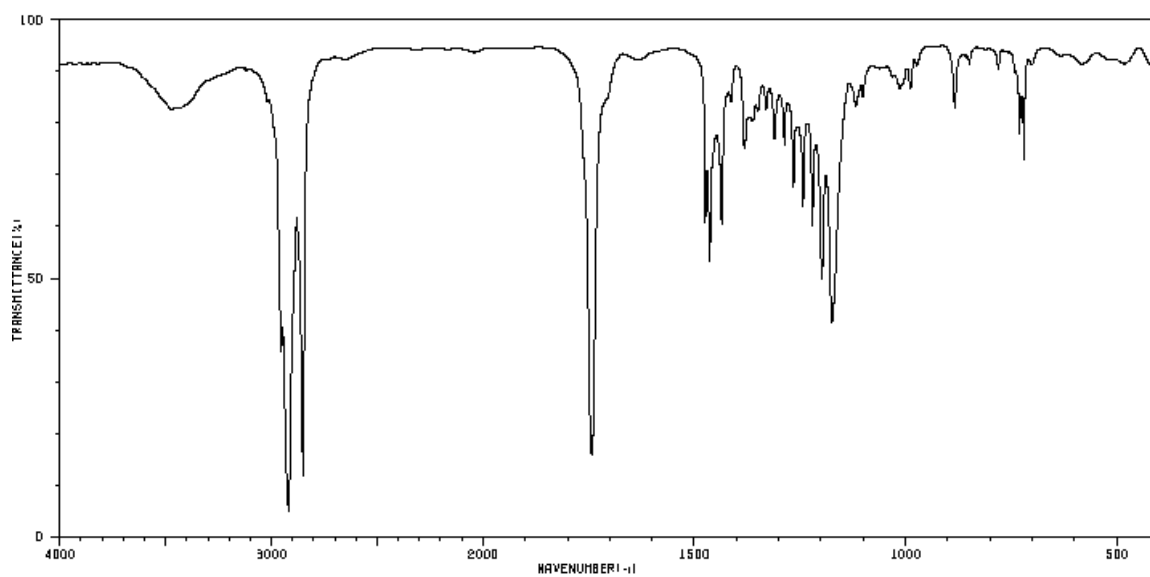


**Figura C8.** Imagen característica de las pruebas de Tollens realizadas sobre los PL obtenidos en el craqueo catalítico de glicerina cruda

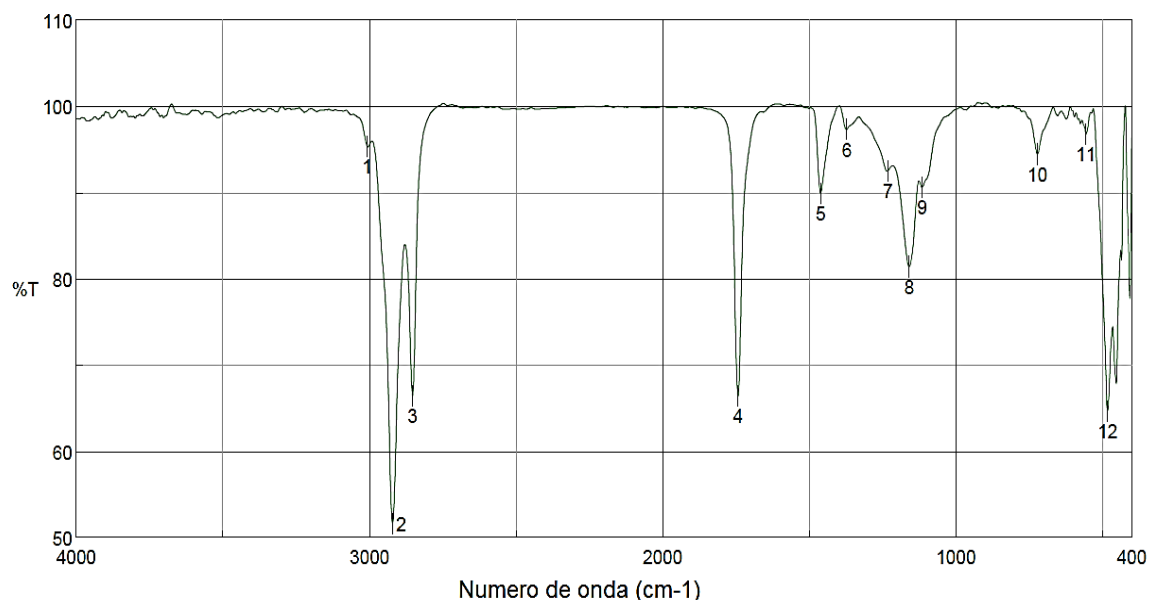


## Anexo D. Espectros de las sustancias puras que constituyen la glicerina cruda

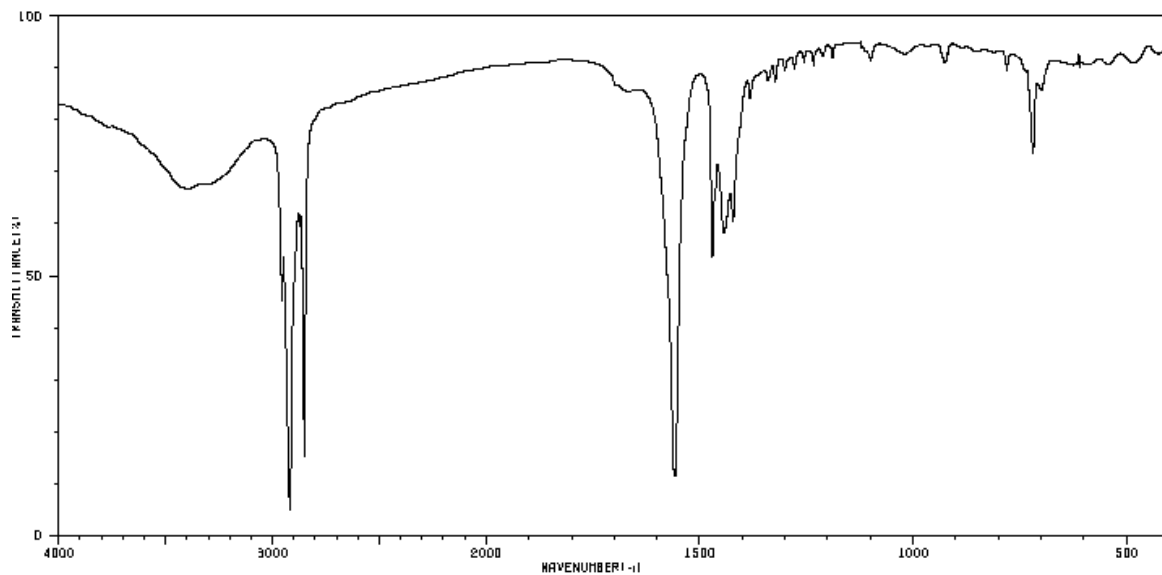
**Figura D1.** Espectro IR del metilpalmitato (semejante al IR de los metilésteres de aceite de palma) técnica KBr



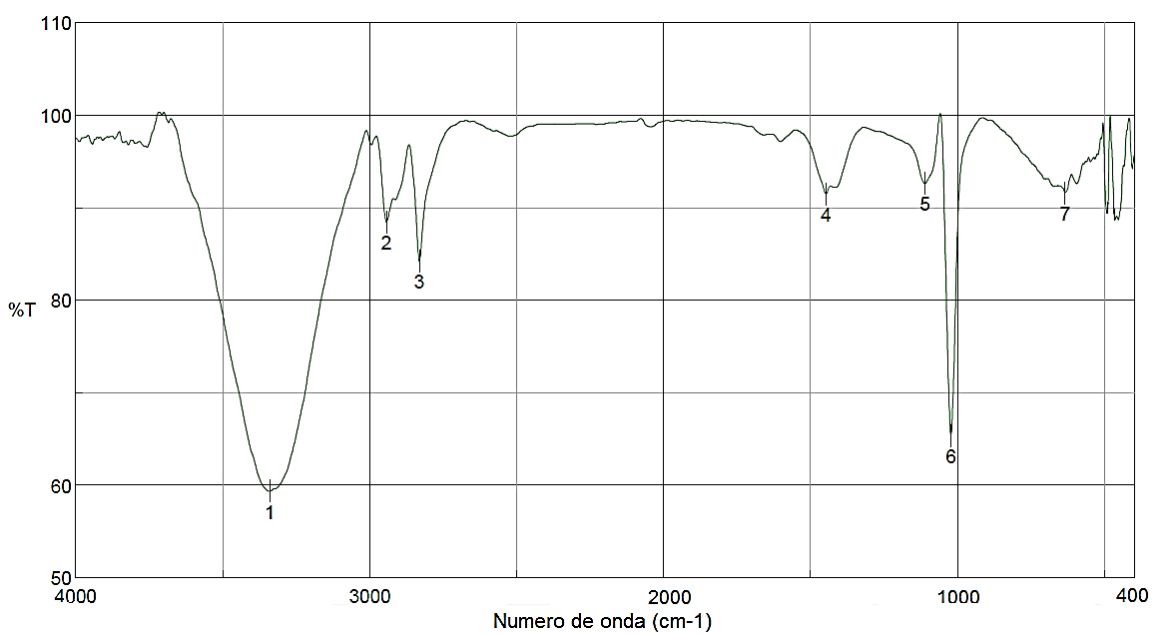
**Figura D2.** Espectro IR del aceite de palma crudo (ATR)



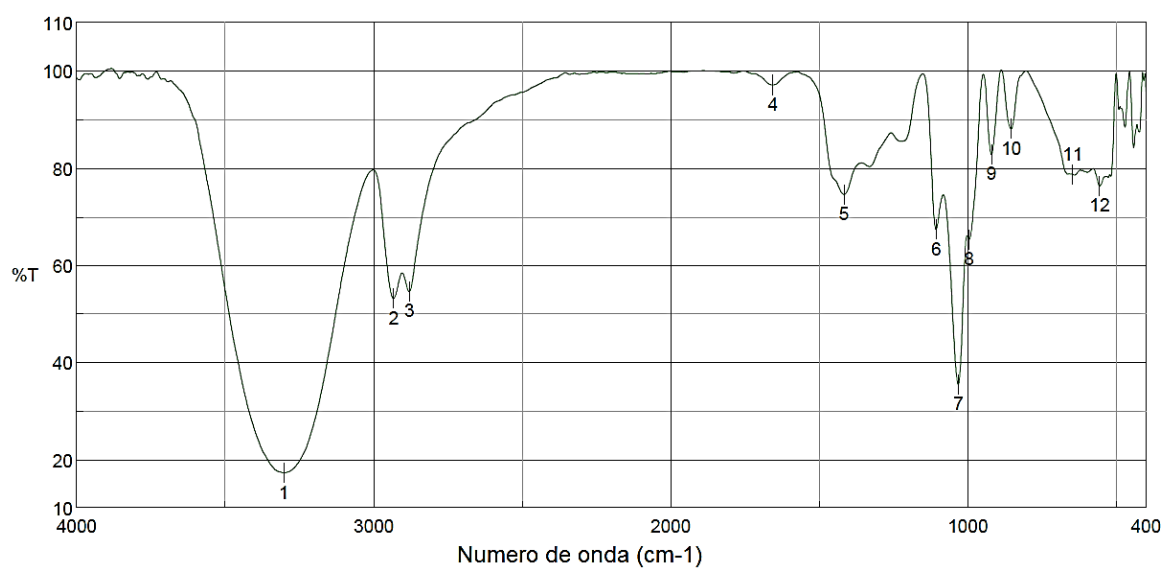
**Figura D3.** Espectro IR del palmitato de sodio (Semejante a los jabones sódicos de aceite de palma) técnica KBr



**Figura D4.** Espectro IR del metanol (ATR).



**Figura D5.** Espectro IR de la glicerina (ATR).



**Anexo E.** Tablas de rendimiento conversión de las diferentes pruebas evaluadas con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y HZSM-5.

**Tabla E1.** Rendimiento a productos de reacción y conversión con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

| Prueba | Condiciones experimentales |                         | Balance de materia global |       | %Conversión glicerol | Subdivisiones en el %PL |        |       |
|--------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|-------|----------------------|-------------------------|--------|-------|
|        | Temperatura (°C)           | WHSV (h <sup>-1</sup> ) | %PL                       | % PG  |                      | % Agua generada         | % PLVG | % PLN |
| 25     | 300                        | 7                       | 92.49                     | 7.51  | 51.94                | 4.89                    | 44.70  | 47.36 |
| 9      | 300                        | 10.7                    | 89.82                     | 10.18 | 63.29                | 5.00                    | 55.70  | 33.70 |
| 3      | 300                        | 14.3                    | 91.98                     | 8.02  | 68.10                | 5.14                    | 29.99  | 61.56 |
| 16     | 300                        | 18                      | 75.25                     | 24.75 | 55.84                | 3.08                    | 22.44  | 52.45 |
| 32     | 367                        | 7                       | 86.03                     | 13.97 | 86.58                | 5.38                    | 62.86  | 22.77 |
| 7      | 367                        | 10.7                    | 93.75                     | 6.25  | 95.15                | 5.71                    | 54.68  | 38.63 |
| 12     | 367                        | 14.3                    | 95.28                     | 4.72  | 88.86                | 5.25                    | 52.34  | 42.50 |
| 5      | 367                        | 18                      | 95.64                     | 4.36  | 94.87                | 5.55                    | 52.14  | 43.05 |
| 4      | 433                        | 7                       | 70.70                     | 29.30 | 100.00               | 6.67                    | 69.74  | 0.63  |
| 24     | 433                        | 10.7                    | 91.84                     | 8.16  | 97.40                | 7.43                    | 74.05  | 17.36 |
| 14     | 433                        | 14.3                    | 93.94                     | 6.06  | 95.32                | 9.94                    | 67.20  | 26.29 |
| 19     | 433                        | 18                      | 87.41                     | 12.59 | 97.00                | 8.01                    | 53.43  | 33.57 |
| 28     | 500                        | 7                       | 63.23                     | 36.77 | 99.93                | 5.98                    | 48.71  | 14.22 |
| 2      | 500                        | 10.7                    | 59.22                     | 40.78 | 100.00               | 3.20                    | 56.32  | 2.62  |
| 13     | 500                        | 14.3                    | 64.54                     | 35.46 | 96.60                | 5.61                    | 50.94  | 13.30 |
| 27     | 500                        | 18                      | 76.80                     | 23.20 | 98.45                | 6.59                    | 46.26  | 30.18 |

**Tabla E2.** Balances de materia, rendimiento y conversión con HZSM-5

| Prueba | Condiciones experimentales |                         | Balance de materia global |       | %Conversión glicerol | Subdivisiones en el %PL |        |       |
|--------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|-------|----------------------|-------------------------|--------|-------|
|        | Temperatura (°C)           | WHSV (h <sup>-1</sup> ) | %PL                       | % PG  |                      | % Agua generada         | % PLVG | % PLN |
| 6      | 433                        | 7                       | 50.52                     | 49.48 | 99.70                | 13.68                   | 47.60  | 2.69  |
| 30     | 433                        | 10.7                    | 90.53                     | 9.47  | 99.51                | 15.91                   | 68.56  | 21.55 |
| 23     | 433                        | 14.3                    | 82.80                     | 17.20 | 99.51                | 15.01                   | 54.89  | 27.52 |
| 8      | 433                        | 18                      | 75.62                     | 24.38 | 97.75                | 15.44                   | 49.65  | 25.61 |
| 22     | 500                        | 7                       | 33.33                     | 66.67 | 99.81                | 12.14                   | 31.62  | 1.55  |
| 1      | 500                        | 10.7                    | 37.32                     | 62.68 | 99.50                | 6.75                    | 36.76  | 0.38  |
| 18     | 500                        | 14.3                    | 77.34                     | 22.66 | 98.21                | 11.57                   | 74.66  | 2.32  |
| 10     | 500                        | 18                      | 56.57                     | 43.43 | 96.49                | 9.14                    | 49.31  | 6.99  |