

ESTUDIO DE CATALIZADORES HOMOGÉNEOS PARA LA REACCIÓN DE ACETILACIÓN DE GLICEROL

Marioni, Noelia

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET
Facultad de Ingeniería Química UNL
Director/a: Dalla Costa, Bruno*

Área: Ingeniería

INTRODUCCIÓN

El biodiesel es uno de los combustibles alternativos que más desarrollo ha presentado en los últimos años en la Argentina. El incremento de su producción ha generado un exceso de glicerol en el mercado, ya que se obtiene como subproducto del proceso de biodiesel, en cantidades significativas (aproximadamente un 10% del volumen total de biodiesel producido). Esta disponibilidad de glicerol a bajo costo, plantea la búsqueda de distintas rutas de reacción para el aprovechamiento del mismo, de modo de obtener productos de mayor valor agregado que en la mayoría de los casos son obtenidos a partir de materias primas de origen fósil, lo que hace aún más interesante el estudio.

En este trabajo se estudia el comportamiento de diferentes catalizadores ácidos, para la obtención de diacetil-glicerol y triacetil-glicerol a partir de la esterificación de glicerol con ácido acético, bajo diferentes condiciones de temperatura. Estos compuestos acetilados son aditivos con propiedades humectantes, emulsificantes y plastificantes, empleados en las industrias petroquímica, alimenticia, cosmética y farmacéutica. Además, resultan ser aditivos que se incorporan al biodiesel para mejorar sus propiedades de comportamiento en frío. De aquí, esta ruta de reacción aporta a la eficiencia global del proceso de biodiesel.

La reacción consiste en tres etapas de equilibrio sucesivas donde en cada una se adiciona una molécula de ácido acético, obteniéndose entonces en primer lugar los monoacetil-gliceroles (MAG), luego los diacetil-gliceroles (DAG) y finalmente el triacetil-glicerol (TAG) como se observa en la Figura 1.

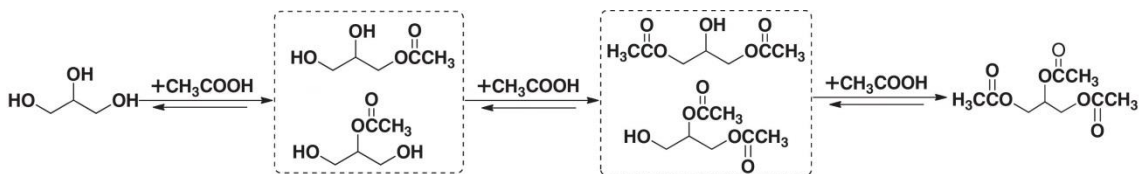


Figura 1: Reacciones de acetilación de glicerol.

Por otro lado, la selección de los catalizadores líquidos estudiados en este trabajo se realizó de acuerdo a su disponibilidad y empleo en la industria del biodiesel, por ejemplo, en reacciones de esterificación de ácidos grasos (para el aprovechamiento de distintas corrientes de proceso). Así, se emplean para los experimentos de este trabajo los ácidos sulfúrico, metanosulfónico y paratoluensulfónico.

OBJETIVOS

Estudiar la reacción de acetilación de glicerol con catalizadores ácidos homogéneos para distintas condiciones de operación.

Analizar los resultados de actividad catalítica para cada ácido, comparando conversión de glicerol y selectividades a los productos de interés.

METODOLOGÍA

Los ensayos se realizaron cargando un reactor discontinuo agitado tipo Parr con el glicerol y calentando hasta la temperatura de reacción deseada. A continuación, se agregaron el ácido acético y el catalizador correspondiente previamente mezclados, tomando ese momento como tiempo inicial de reacción. Se trabajó con una relación molar de ácido acético/glicerol de 6:1 y con el objetivo de poder normalizar y comparar los resultados entre diferentes catalizadores, se utilizó la misma cantidad de sitios ácidos del catalizador/gr de glicerol.

La primera muestra fue tomada a los 30 min de reacción, continuando el muestreo en intervalos regulares de 30 minutos.

Las muestras de reacción fueron analizadas por cromatografía gaseosa, con un detector FID, empleando etilenglicol como estándar interno para determinar la concentración de glicerol.

RESULTADOS

En las Figuras 2, 3 y 4 se muestran los resultados de conversión de glicerol en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores: ácido paratoluensulfónico (PTSA), metanosulfónico (MSA) y sulfúrico (SA); a temperaturas de 100 °C, 110 °C y 120°C respectivamente. Se incluyen además los resultados para la reacción autocatalítica (blanco), ya que el ácido acético actúa como reactivo y catalizador a la vez, y esos resultados representan la mínima actividad esperable en un ensayo.

Como es de esperar, en todos los casos, la utilización de un catalizador favorece la velocidad de reacción y por lo tanto la conversión del glicerol, en comparación con la reacción autocatalítica. Este efecto es aún más notable a la menor temperatura (Figura 2).

En la Figura 2, se muestra la conversión obtenida para los tres ácidos a una temperatura de reacción de 100 °C, pudiéndose observar que el MSA convierte totalmente el glicerol luego de 30 minutos de reacción, mientras el SA lo hace luego de 90 minutos y en el caso del PTSA la conversión se da de manera escalonada y alcanza la conversión total una vez cumplidos 120 minutos de reacción.

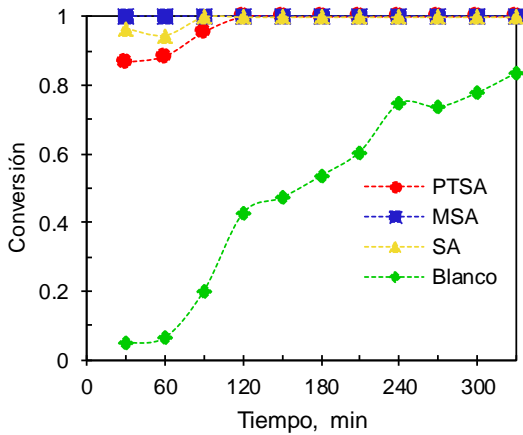


Figura 2: Conversión de glicerol vs tiempo a 100°C.

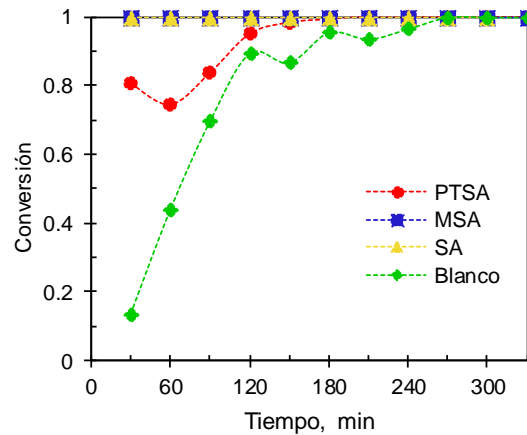


Figura 3: Conversión de glicerol vs tiempo a 110°C.

A 110 °C (Figura 3), se observa que, para 180 minutos de reacción, el blanco presenta una buena conversión (no muy por debajo de la catalizada por ácidos). Esto se debe a un efecto positivo del aumento de la temperatura en la cinética de la reacción. A una temperatura de 110 °C se puede ver que tanto el MSA y el SA alcanzan la conversión total luego de 30 minutos.

A 120 °C (Figura 4), la velocidad de reacción autocatalítica es algo menor que lo observado a 110 °C, como así también la conversión final alcanzada. Esto puede deberse a que el punto de ebullición del ácido acético es 118 °C, por lo tanto, si bien se encuentra en una mezcla, parte del mismo puede estar en fase vapor a 120 °C, no interviniendo en la reacción y como consecuencia de esto, disminuyendo la velocidad de reacción. También puede observarse un leve efecto negativo para las reacciones con catalizadores. Por lo tanto, puede concluirse que la alternativa de operación a 110 °C es la mejor, tanto desde el punto de vista catalítico como energéticos, siendo el MSA y el SA más activos que el PTSA.

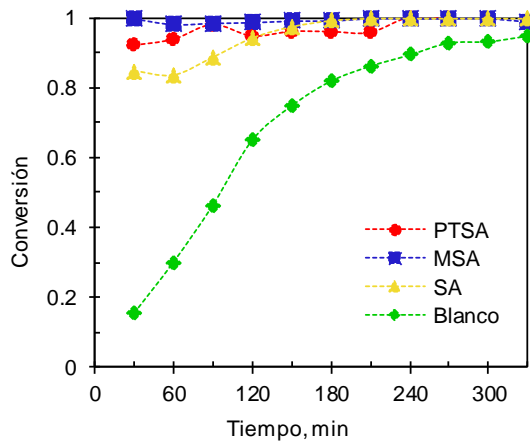


Figura 4: Conversión de glicerol vs tiempo a 120°C.

En la figura 5 se presentan los resultados de selectividades obtenidos para los 3 ácidos y el blanco, a las temperaturas antes mencionadas. Se observa que en las tres temperaturas de trabajo el SA tiene una selectividad a (TAG+DAG) inferior a los otros catalizadores. Esto puede deberse a un efecto negativo de la presencia de agua como producto de reacción, que afecta más a este ácido que a los MSA y PTSA debido a la menor polaridad de los mismos.

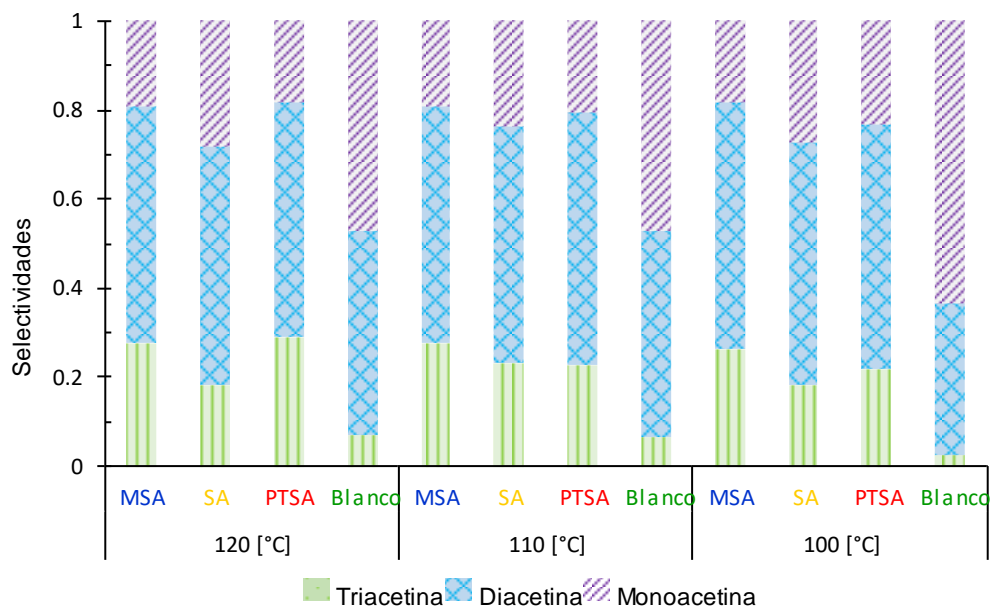


Figura 5: Selectividades a MAG, DAG y TAG para distintas temperaturas y los diferentes ácidos.

CONCLUSIONES

Haciendo un análisis de todos los resultados en conjunto, se puede decir que el ácido que mejor cataliza la reacción, dando el producto deseado, es el MSA.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Melero J.A., Van Grieken R., Morales G., Paniagua M., 2007. Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel. *Energy Fuels*, 21, 1782-1791.

Zhou, C.-H., Beltramini, J.N., Fan, Y.-X., Lu, G.Q., 2008. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*, 37, 527-549.

Zheng Y1, Chen X, Shen Y, 2008. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. *Chem Rev*, 108(12), 5253-5277.