



OBTENCION DE ADITIVOS PARA COMBUSTIBLE DIESEL

Vottero Gerónimo¹

1 Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (FIQ - UNL), Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. gero_vottero@hotmail.com
Director: Gross, Martín Sebastián

Área: Ingeniería

Palabras claves: acetales, glicerina, sílices

INTRUDUCCIÓN

Debido a la sobreoferta de glicerol generado en la industria de biodiesel, en los últimos años se han estudiado diferentes formas de transformar el glicerol en productos con mayor valor agregado. Se han realizado trabajos donde se estudiaron reacciones de oxidación, deshidratación, acetilación, etc. [1].

La acetalización del glicerol con formaldehído es una reacción catalizada por ácidos mediante la cual se obtienen acetales cíclicos isoméricos acetals 1,3-dioxolano-4-metanol (anillo de cinco átomos) y 1,3-dioxano-5-ol (anillo de seis átomos). A esta mezcla comúnmente se la denomina glicerol formal (GF). El GF se utiliza actualmente como disolvente para preparaciones farmacéuticas inyectables, pinturas y tintas a base de agua. Más recientemente se ha comenzado a usar en la preparación de aditivos oxigenados en las formulaciones de combustibles [2] para aumentar el número de cetanos y disminuir el punto de niebla.

La reacción de acetalización es una reacción reversible en la cual se genera una molécula de agua por cada molécula de glicerol que reacciona. La presencia de agua en el sistema por lo tanto no es favorable para lograr altos niveles de conversión de reactivos. Típicamente esta reacción se ha realizado empleando catalizadores ácidos homogéneos, H₂SO₄ [3], PTSA, HCl, con los problemas típicos referidos a la corrosión de los equipos, purificación de los productos de reacción y generación de efluentes. En los últimos años se han realizado estudios para encontrar catalizadores sólidos que sean activos en la reacción de acetalización de glicerol, se hicieron trabajos principalmente con zeolitas ácidas [4], resinas de intercambio iónico comerciales [5], sílices mesoporosas [2].

En este trabajo se sintetizó sílice mesoporosa tipo SBA-15 para utilizarlo como catalizador en la reacción de acetalización de glicerol con formaldehído. Con fines comparativos, se realizaron también reacciones con H₂SO₄ como catalizador. Los ensayos de actividad se hicieron en fase líquida a presión atmosférica y temperaturas moderadas, usando un reactor discontinuo. Los niveles de conversión se determinaron midiendo la concentración de glicerina en el tiempo, para esto se hicieron análisis por cromatografía gaseosa con detector FID.

Título del proyecto: Biorefinerías y combustibles reformulados: desarrollo de catalizadores mesoporosos ácidos para la obtención de biocombustibles y productos de alto valor agregado

Instrumento: PIP

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: CONICET

Director: Carlos Alberto Querini

OBJETIVOS

- Determinar el nivel de actividad y selectividad que presentan los catalizadores sintetizados en la reacción de acetalización de glicerol.

METODOLOGÍA

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en fase líquida en un reactor discontinuo agitado con control de temperatura y velocidad de agitación. Los reactivos usados fueron solución de formaldehído 36% estabilizado Cicarelli, glicerina anhidra 99,5% Cicarelli, ácido sulfúrico 98% Anedra. La relación molar formaldehído:glicerol fue de 2:1 y la carga de catalizador fue de 2 - 4 % en peso respecto al glicerol. La temperatura de reacción fue de 50°C – 70°C. El tiempo de reacción fue de 4 horas. Se tomaron muestras a intervalos regulares de tiempo, las cuales fueron analizadas por cromatografía gaseosa, usando un cromatógrafo Agilent 7820A con detector FID, columna HP-FFAP y empleando etilenglicol como estándar interno para determinar la concentración de glicerol. La conversión de glicerol se determinó según:

$$x_{GOH} = \frac{w_{GOH}^0 - w_{GOH}^t}{w_{GOH}^0}$$

Donde w_{GOH}^0 es la concentración inicial de glicerol y w_{GOH}^t es la concentración de glicerol a tiempo t.

RESULTADOS

De manera previa a los ensayos de actividad se ha realizado un test blanco, experimento donde se han colocado los reactivos en las mismas proporciones y llevados a las mismas condiciones que en los ensayos catalíticos, 50°C y 1000 rpm, pero en ausencia de catalizador. Esto se hizo para descartar cualquier reacción que consuma reactivos y enmascare luego los resultados obtenidos con el catalizador. Los resultados, Figura 1, de las determinaciones de concentración de glicerol durante las 4 horas de experimento fueron constantes. Esto indica que no hay procesos químicos que consuman reactivos.

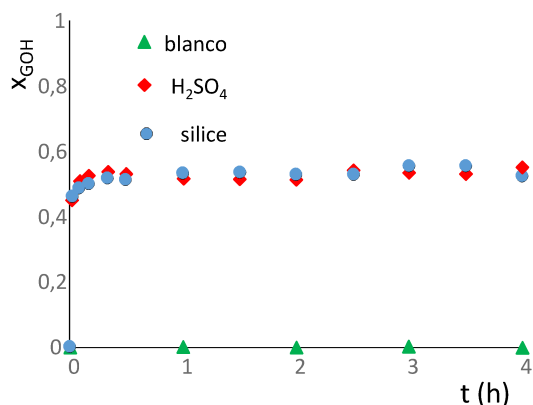


Figura 1: conversión de glicerol en función del tiempo. Relación CH₂O:GOH= 2; 4% H⁺; 50°C;

Con el fin de tener un punto de comparación se han realizado reacciones usando H₂SO₄ como catalizador. La cantidad de ácido agregada fue tal de tener una relación inicial de H⁺/GOH igual a 4%. En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos. Se puede ver que de manera prácticamente instantánea se alcanza la condición de equilibrio.

En la Figura 1 se muestran también los resultados obtenidos para la reacción hecha con el catalizador sólido. Las medidas de acidez en los materiales se realizaron por titulación potenciométrica con butilamina empleando acetonitrilo como solvente. El potencial se midió con

un electrodo de LiCl saturado en etanol conectado a un potenciómetro Metrohm 913. La cantidad de catalizador agregada fue la suficiente como para que la relación inicial de H^+/GOH sea del 4%. Se puede observar que los valores de conversión alcanzados son similares a los obtenidos con el catalizador homogéneo. Esto indica por una parte que no existen fenómenos de limitación difusiva en el sólido, y por otro lado que existe un fuerte impedimento en el avance de la reacción provocado por el exceso de agua aportado por la solución de formaldehído.

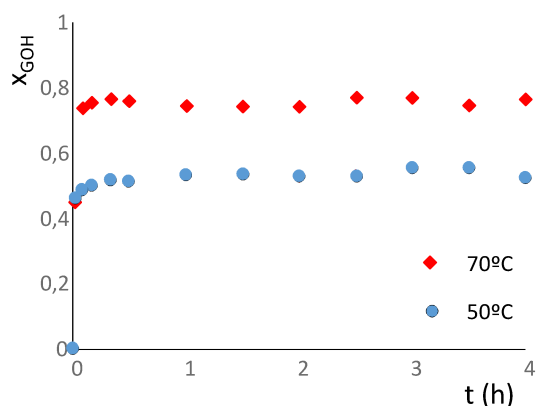


Figura 2: conversión de glicerol en función del tiempo con sílice como catalizador. Relación $CH_2O:GOH = 2$; 4% H

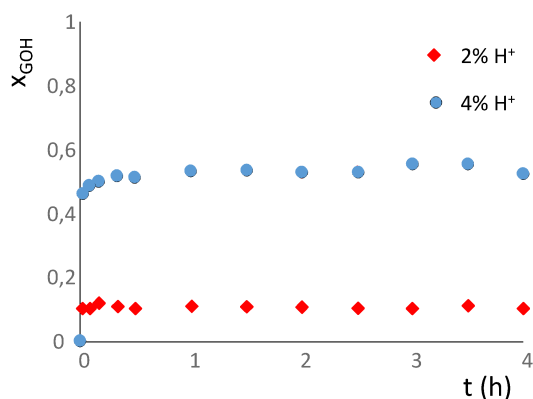


Figura 3: conversión de glicerol en función del tiempo con sílice como catalizador. Relación $CH_2O:GOH = 2$; 50°C

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos para una reacción hecha a 70°C. Para mejor comparación, se muestran los resultados de la reacción hecha a 50°C. Se puede observar que se produce un notable aumento en el nivel de conversión de glicerina, sin embargo se aprecia el mismo comportamiento que el mostrado en la Figura 1, la conversión de equilibrio se alcanza a muy bajos tiempos de reacción, indicando que la reacción de acetalización es prácticamente instantánea. Se realizó una experiencia con menos catalizador, considerando que los resultados anteriores se debían a un exceso de catalizador. En la Figura 3 se muestran los valores de conversión de glicerina cuando la relación inicial de catalizador y glicerina fue del 2%. Se observa que también se alcanza la conversión de equilibrio a muy bajos tiempos de reacción, sin embargo, el nivel de conversión de equilibrio alcanzado es sensiblemente menor. Probablemente esto se deba a una menor capacidad deshidratante del H_2SO_4 agregado como catalizador.

En todos los casos no se han detectado otros productos de reacción diferentes a los que componen el glicerol formal. Por las características de la columna cromatográfica no ha sido posible cuantificar por separado cada uno de los isómeros. A pesar de esto se puede decir que el catalizador posee una selectividad de 100% a glicerol formal.

CONCLUSIONES

El sólido sintetizado SBA15 tuvo buenos niveles de actividad y excelente selectividad, comparables a los del catalizador homogéneo. Sin embargo, para aumentar los niveles de rendimiento será necesario remover el agua que contiene la solución de formaldehído para desplazar el equilibrio hacia mayor concentración de productos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- [1] H.W. Tan, A.R. Abdul Aziz, M.K. Aroua. *Energy Rev.* 27 (2013) 118–127
- [2] R. Li, H. Song, J. Chen. *Catalysts* (8) 2018 297
- [3] J. Wang, X. Shen, R. Chi. CN Patent 101525329. September 2009.
- [4] C.X.A. da Silva, V.L.C. Goncalves, C.J.A. Mota, *Green Chem.* 11 (2009) 38–41.
- [5] L. Chen, B. Nohair, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A-Gen.* 509 (2016) 143–152.