



Encuentro  
de JÓVENES  
INVESTIGADORES

## ESTUDIO DE CATALIZADORES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS EN LA ESTERIFICACIÓN DEL GLICEROL CON ÁCIDOS GRASOS

Cabaña Lucas

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-UNL/CONICET)*  
Director/a: Maquirriain, Maira Alejandra

Área: Ingeniería

Palabras claves: esterificación, ácidos grasos, reuso del catalizador.

### INTRODUCCIÓN

La esterificación de ácidos grasos (FFA) es una reacción importante en las biorrefinerías dado que permite agregar valor a los subproductos ricos en estos compuestos. Uno de los procedimientos comunes involucra el uso de metanol para obtener ésteres metílicos. Otro proceso alternativo consiste en la esterificación con glicerol (GOH), que es también un producto disponible en la biorefinería. En esta reacción, el glicerol y los ácidos grasos se combinan formando mono, di y triglicéridos en forma secuencial, y una molécula de agua por cada unión éster que se produce. La misma puede ser catalizada por líquidos ácidos minerales y orgánicos fuertes a temperaturas en el rango de 363-463 K. El agua generada durante el proceso debe ser eliminada, debido a que forma emulsiones en la mezcla reaccionante e inhibe la reacción por desplazamiento del equilibrio termodinámico hacia la izquierda.

Un factor a tener en cuenta es que la reacción en estudio involucra reactivos inmiscibles entre sí, por lo que está limitada a problemas de transferencia de masa, donde el catalizador se ubicará en general en la fase glicerol. Por otro lado, esto permitiría que la fase alcohol que contiene el catalizador se pueda reciclar al reactor, permitiendo su reutilización, lo cual es una gran ventaja que presenta este sistema.

Es por eso que en este trabajo se aborda el estudio de la reacción de esterificación de ácidos grasos con glicerol para generar glicéridos, utilizando catalizadores homogéneos líquidos, poniendo el foco en la reutilización del catalizador y la calidad del biodiesel obtenido, permitiendo desarrollar alternativas que permitan optimizar el proceso productivo y aumentar el rendimiento dentro de las refinerías.

Título del proyecto: Estudio de catalizadores mesoporosos funcionalizados en la esterificación del glicerol con ácidos grasos.

Instrumento: CAID

Año convocatoria: 2023

Organismo financiador: UNL

Director/a: Dalla Costa Bruno

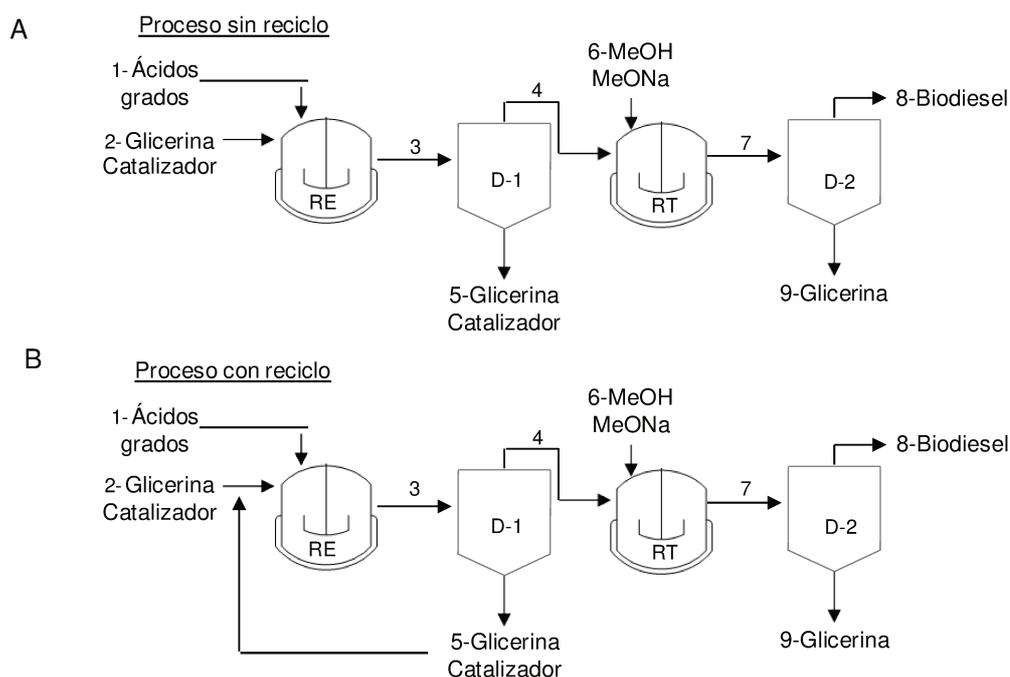


## OBJETIVOS

- Estudiar el comportamiento de catalizadores ácidos líquidos en la reacción de esterificación de ácidos grasos con glicerina.
- Estudiar el reuso del catalizador que permanece en la fase glicerol hasta luego de llevar a cabo la reacción, permitiendo optimizar el proceso productivo y el rendimiento dentro de refinerías.

## METODOLOGÍA

La reacción se llevó a cabo siguiendo dos secuencias. En la primera, la glicerina excedente de la reacción no se recicló. En la segunda secuencia, la fase glicerina excedente de la reacción de esterificación se recicló al reactor. En ambos casos se evaluó el ciclo completo, incluyendo la reacción de los ácidos grasos con glicerol, para dar glicéridos, y la posterior transesterificación de dicha corriente para obtener finalmente biodiesel. Se puso especial énfasis al balance de masa del catalizador en las diferentes fases obtenidas, de manera de evaluar no solo su reuso, sino que también se cumpla con las especificaciones de azufre en el biodiesel final.



**Esquema 1.** Proceso a desarrollar en el trabajo **A:** sin reciclo de glicerina; **B:** con reciclo de glicerina. RE: Reactor de esterificación; RT: reactor de transesterificación; D: decantador.

### Reacción de esterificación

Las experiencias de esterificación se llevaron a cabo en forma batch en un reactor de vidrio, en un baño termostatzado, con agitación magnética aplicando un vacío total (76 cm Hg), durante 90 min, empleando como catalizador Ácido metanosulfónico (MSA). Finalizado este tiempo la mezcla se pasó a una ampolla de decantación a fin de separar el catalizador y el glicerol de la fase oleosa que contiene los ácidos grasos y los glicéridos formados.

La reacción fue evaluada a 100 °C, manteniendo siempre la relación molar (RM) de reactivos AG/GOH 1:3. Se trabajó con una concentración de catalizador de 0,35 eq/kg, referido al total del volumen de reacción. Esta concentración en porcentaje en volumen respecto a la masa de la mezcla reaccionante representó 2,72 %v/p.

### ***Reacción de transesterificación***

La fase oleosa obtenida de la reacción de esterificación se transesterifica con MeOH en presencia de metóxido de sodio (MeONa) como catalizador. Las experiencias se realizaron en un reactor de vidrio batch con reflujo, en un baño termostático a 60 °C, con agitación magnética, por 60 min. Finalizado este tiempo, se siguió con el proceso convencional de producción de biodiesel, separando las fases y purificando por lavados ácido y neutro, y posterior secado de la fase biodiesel.

### ***Caracterización productos de reacción***

A la fase oleosa obtenida de ambas reacciones se les cuantificó los glicéridos presentes y el nivel de acidez, asociado a los ácidos grasos presentes. Para ello se determina la acidez de la fase oleosa y se expresa como %p/p (g ácido oleico/100 g), mientras que el contenido de glicéridos formados se analiza mediante cromatografía gaseosa.

A la fase glicerol obtenida luego de la etapa de esterificación se le determinó el porcentaje de catalizador mediante titulación volumétrica con NaOH 0,1N e indicador de fenolftaleína.

Además, a todas las fases se les midió el contenido de azufre mediante espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, por dispersión en energía, con un equipo Shimadzu Modelo EDX-720.

### ***Reacción de esterificación***

#### ***Proceso sin reciclo***

En el primer ensayo del catalizador ácido MSA con concentraciones de 0,35 eq/kg se logró reducir la acidez oleosa a 4,2%p/p en 90 minutos de reacción. El catalizador MSA como el presenta un grupo polar y un grupo no polar en sus moléculas, lo cual les confiere características anfifílicas, permitiendo que se ubiquen en la interfase glicerol-ácidos grasos, sitio en donde se lleva a cabo la reacción, favoreciendo de esta forma su inicio.

Luego de la primera esterificación, para el caso del MSA se observa una disminución del 8% de equivalentes con respecto a los que se tenía inicialmente en la corriente de glicerol proveniente del decantador (D-1); es decir, la corriente 5 del Esquema 1-A.

También se determinó la cantidad de catalizador presente en la fase rica en glicéridos, es decir la corriente 4 del Esquema 1-A. Se encontró que la cantidad de catalizador presente en la fase orgánica era muy pequeña. Se determinó que había  $3,2 \cdot 10^{-5}$  equivalentes en la fase orgánica lo que representa un 3,4% de la cantidad inicial de equivalentes cargados en el sistema.

Por lo tanto, teniendo en cuenta la cantidad de catalizador presente en la fase glicerina y la fase oleosa, respecto del inicialmente cargado se observa que luego de la reacción la cantidad presente del MSA disminuyó un 6.6%. Se asume que el porcentaje faltante corresponde a alquilsulfatos disueltos en la fase glicerol no determinados por titulación.

Se concluye finalmente que el catalizador permanece en la fase glicerol. Por lo tanto, esta fase podría recircularse para aprovechar tanto la glicerina como el catalizador presente en la misma.

#### ***Proceso con reciclo***

Se evaluó la incorporación de un reciclo de la corriente de glicerol y catalizador que sale del

decantador D-1 al reactor RE junto con la alimentación fresca del reactivo (Esquema 1-B). Las experiencias de reacción se realizaron con una relación molar AG/GOH 1:3 y 0.35 eq/kg de catalizador. Para ajustar estas relaciones se tomaron los equivalentes de catalizador y la masa de la fase glicerol que se recicla, y en base a estos se calculó la cantidad de reactivos frescos a dosificar. Se logró reducir la acidez a un 4.9% p/p para el caso del MSA en un lapso de reacción de 90 minutos. Esto demuestra que el catalizador reciclado al reactor es activo a la reacción de esterificación.

Nuevamente, se observa una disminución en los equivalentes de catalizador respecto a la carga inicial, siendo del 3.6%. En cuanto a la fase orgánica al usar este catalizador, la cantidad de catalizador fue pequeña, siendo  $2 \cdot 10^{-4}$  equivalentes lo que representa el 0.3% de la cantidad inicial.

### **Reacción de transesterificación**

Se transesterificó la fase orgánica obtenida con metanol, para dar metilésteres (biodiesel). Tanto al biodiesel como al glicerol se le midió el contenido de azufre, determinándose que este se concentra en la fase glicerol. Particularmente, para la experiencia con reciclo con el catalizador MSA, no se detectó presencia de azufre y en la fase glicerol se midieron 1.525 ppm. Esto nos indica que se obtiene un biocombustible con características que cumplen con lo establecido por norma.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió el balance del catalizador MSA en un proceso de esterificación de los ácidos grasos con glicerol, seguido de la transesterificación de la corriente oleosa obtenida anteriormente para dar biodiesel como producto final.

Dado que el catalizador se concentra en la fase de glicerina, se puede reutilizar reciclando la fase de glicerina al reactor. Cuando se operó con reciclo, se lograron conversiones mayores al 95 % en 90 min de reacción, adecuando el agregado de ácidos grasos y glicerol a una RM 1:3 y 0,35 equiv/kg de MSA. Estas conversiones fueron similares a las obtenidas en la operación sin reciclo del catalizador.

La fase oleosa, rica en glicéridos, obtenida en los procesos de esterificación con y sin reciclo es apta para la producción de biodiesel. El biocombustible obtenido cumple con la especificación en el contenido de azufre, a pesar de partir de una materia prima que lo contenía. Se demostró que el azufre alimentado se concentra en la fase glicerina.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Aracil, J. Corma, A. Rodriguez, M. Sánchez, N. 1994. WO 94/13617.

Erguen, N. Panning, P. 2007. US Patent 7. 256, 301.

Maquirriain, M.A. et al. (2021). Chemical Engineering Research and Design 171. 86–99

Pouilloux, Y. Abro, S. Vanhove, C. Barrault, J. 1999. J. Mol. Catal. A: Chem. 149. 243.

Swern, D 1979. Industrial Oil and Fats Products, Wiley, New York.