

ESTUDIO DE SÍLICES MESOPOROSAS CON GRUPOS SULFÓNICOS PARA ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ÁCIDOS GRASOS

Vergara, Lourdes

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera"- FIQ UNL-CONICET

Director: Dr. Mendow, Gustavo

Codirectora: Dra. Sánchez, Bárbara

Área: Ingeniería

Palabras claves: Sílices Mesoporosas, Grupos Sulfónicos, Esterificación de glicerina.

INTRODUCCIÓN

En la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos se utilizan dos subproductos de la industria del biodiesel: glicerina y ácidos grasos, que se combinan formando mono, di y triglicéridos, y una molécula de agua por cada unión éster que se produce. El aceite obtenido sería reinyectado en el proceso del biodiesel, dando un mayor valor agregado a los residuos de la planta. De esta manera, se produce un combustible llamado de "segunda generación". Dicha reacción, además, se ha usado para producir fracciones ricas en monoglicéridos, para ser empleadas como emulsionante. Es catalizada por líquidos ácidos minerales y orgánicos fuertes (sulfúrico, fosfórico, p-toluensulfónico) a temperaturas en el rango de 90-190 °C (M.A. Maquirriain, Querini, C.A, Pisarello, M.L. 2021). 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 hacia la izquierda. La acidez requerida para catalizar la reacción de esterificación es muy alta, por lo tanto, los catalizadores mesoporosos son adecuados para utilizar en esta reacción. Las sílices mesoporosas ácidas presentan la particularidad de permitir modificar tanto el tipo de ácido (Brønsted y/o Lewis) anclados a la superficie como la densidad de los mismos. En este estudio se trabajó con sílices del tipo KIT-6 modificadas con distintos contenidos de grupos sulfónicos para catalizar la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos. Los sólidos sintetizados fueron caracterizados con varias técnicas con el objetivo de correlacionar los resultados de la reacción con las propiedades texturales, estructurales, composición química y acidez de los catalizadores.

OBJETIVOS

- Estudiar tres métodos de funcionalización con grupos sulfónicos en sílice KIT-6.
- Evaluar los catalizadores en la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos.

Título del Proyecto: *Desarrollo de catalizadores para reacciones de hidroximetilación y de acoplamiento C-C de moléculas derivadas de procesos de conversión de biomasa lignocelulósica para la producción de biocombustibles (C9-C13) de alta calidad.*

Instrumento: CAI+D 2020 PI TIPO II

Año de convocatoria: 2021

Organismo financiador: UNL

Director: Zanuttini, María Soledad

Síntesis de catalizadores

Para la síntesis de KIT-6 se utilizó TEOS como fuente de Si, n-butanol y Pluronic P-123 como plantilla, en medio ácido. Se estudiaron tres métodos para la incorporación de grupos sulfónicos:

- (i) Funcionalización con grupos mercapto (-SH) durante la síntesis y posterior oxidación a sulfónicos (-SO₃H) (P): se prepararon por co-condensación de TEOS y mecaptopropil-trimetoxisilano (MPTMS) en presencia del copolímero. Luego, se oxidaron empleando H₂O₂ 30% v/v y se trataron con una solución de H₂SO₄ 0,1 M.
- (ii) Funcionalización y oxidación a -SO₃H en una misma etapa (L): se siguió la técnica (i), pero la oxidación se realizó en forma simultánea con el agregado de MPTMS.
- (iii) Funcionalización post-síntesis seguida de oxidación (R): el material calcinado se llevó a reflujo con una solución de MPTMS en tolueno. El sólido obtenido se oxidó con H₂O₂ y luego se trató con una solución de H₂SO₄ 0,1 M (Bossart, W.D. y col. 1999).

Los catalizadores se nombraron como "KIT-6 (x) Y%", donde x: P (alternativa i), L (alternativa ii), R (alternativa iii). Y: 10 o 15% mol/mol de -SO₃H. Por ejemplo, KIT-6 (P) 10%.

Caracterización de catalizadores

Las propiedades texturales se determinaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂. La superficie específica fue estimada por el método BET y la distribución de tamaño de poro fue calculada empleando el método de Broekhoff-de Boer (BdB) a las ramas de adsorción. Se midieron las relaciones S/Si mediante fluorescencia de rayos X (FRX). Los valores de acidez se determinaron por titulación potenciométrica con butilamina empleando acetonitrilo como solvente. El tratamiento de oxidación se evaluó con análisis termogravimétrico (TGA).

Evaluación catalítica

Los ensayos de esterificación de glicerina con ácidos grasos se realizaron en un reactor batch agitado, a 160 °C, relación molar de reactivos 1: 1. La carga de catalizador fue de 1,4% p/p respecto a los reactivos. Los experimentos se realizaron en condiciones de vacío con el objetivo de eliminar el agua que se forma en la reacción y desplazar el equilibrio.

Resultados y discusión

El soporte KIT-6 sin funcionalizar, presentó alta área superficial y tamaño de poro (Tabla 1), pero estos parámetros se vieron afectados con el agregado de MPTMS. Cuando se modificó según (i), se observó que, a medida que aumenta el contenido de sulfónicos disminuyen el área BET y el Dp. Lo mismo sucedió cuando se estudió la alternativa (iii). Sin embargo, el catalizador KIT-6 (L) 15% presentó un área superficial aumentada, lo cual se atribuye a la formación de una estructura porosa jerárquica. El Dp disminuyó, observándose una distribución de tamaño de poro bimodal, que representa una combinación de estructuras porosas intra e interpartículas. Sin embargo, el catalizador KIT-6 (L) 10% retuvo una distribución de tamaño de poro uniforme (Vi Tran, T., Obpirompoo, M. y col. 2020).

Tabla 1. Propiedades de sílices mesoporosas.

Método de preparación	Material	Área BET (m ² g ⁻¹)	Dp (nm)	Acidez (mmol/g)	Efectividad
	KIT-6	684,73	8,08	-	-
(i)	KIT-6 (P) 10%	464,85	4,69	0,41	1,09
	KIT-6 (P) 15%	341,57	3,54	0,46	1,13
(ii)	KIT-6 (L) 10%	583,54	7,36	0,47	0,70
	KIT-6 (L) 15%	622,34	6,80	0,48	1,08
(iii)	KIT-6 (R) 10%	498,33	7,29	0,21	0,75
	KIT-6 (R) 15%	459,62	7,20	0,35	0,41

Las isothermas de adsorción (Figura 1) corresponden a materiales mesoporosos, de tipo IV según clasificación IUPAC. Se caracterizan por un marcado aumento del volumen adsorbido, correspondiente a la condensación capilar. Una pendiente alta en la zona de condensación capilar es indicativa de una distribución estrecha de tamaño de poros. Las muestras KIT-6 (R) presentaron un ciclo de histéresis H1, mientras que las muestras preparadas bajo co-condensación, presentaron histéresis tipo H2, indicando la presencia de mesoporos cilíndricos. Para la muestra KIT-6 (P) 10%, la condensación capilar comienza a presión relativa inferior, y la pendiente es menos marcada, correspondiente a poros más pequeños con una DTP menos uniforme. Es decir, la estructura original de KIT-6 se vio distorsionada al formarse en presencia de los grupos sulfónicos durante la síntesis.

Comparando los valores de acidez (Tabla 1), al aumentar el contenido teórico de grupos sulfónicos, la acidez del catalizador aumenta, aunque no de manera proporcional como se esperaría. De esto se infiere que en el valor de acidez influyen otras variables, tales como la cantidad de grupos funcionales reales o la efectividad del tratamiento de oxidación.

La incorporación del S a los materiales se evaluó con la efectividad (Tabla 1), calculada como el cociente entre la relación porcentual S/Si real (medida por FRX) y la teórica. Los métodos donde se funcionaliza simultáneamente a la formación del soporte (P y L) resultan ser más efectivos en la fijación de S, en comparación con el método (R).

En contraparte, con R se logra conservar la estructura del sólido mesoporoso de partida. Además, se estudió la incorporación y oxidación de -SO₃H mediante TGA. En la Figura 2 se muestran las curvas DTG. Se observan tres puntos de inflexión para los tres catalizadores. El pico alrededor de los 100 °C corresponde a la pérdida de agua y etanol residual presente en los catalizadores, el siguiente, a 320 °C - 350 °C debido a la descomposición de los grupos -SH, confirmando que el precursor de S se encuentra sin oxidar

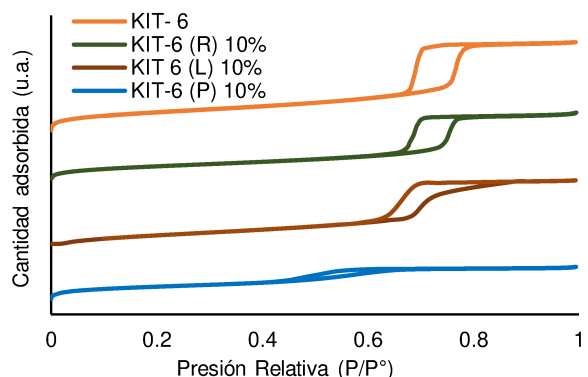


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂

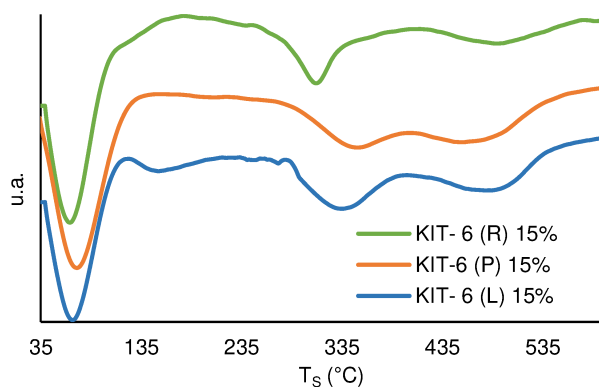


Figura 2. Curvas DTG para KIT-6 15%.

completamente. Y por último, a los 450 °C – 500 °C, una pérdida de masa propia de los grupos -SO₃H (Margolese, D., Melero, J.A. y col. 2000). Los picos fueron cuantificados y se encontró que el catalizador KIT-6 (L) 15% presentó un 31% de grupos sulfónicos respecto al total de compuestos, el KIT-6 (P) 15% un 25% y KIT-6 (R) 15% un 18% de grupos oxidados. Por lo tanto la oxidación de los grupos -SH fue más eficiente con los métodos de co-condensación.

Resultados de reacción. Esterificación de glicerina con ácidos grasos

Se evaluaron los materiales en la esterificación de glicerina con ácidos grasos (Figura 3). Se observaron buenas conversiones, independientemente del método de preparación. Se destaca el resultado con KIT-6 (P) 15%, que obtuvo alta conversión en tiempo relativamente corto (80% en 120 min). Se evaluó el rendimiento a productos mediante cromatografía gaseosa y el mejor desempeño fue para el catalizador anteriormente nombrado. En todos los casos se observó la misma distribución, a medida que transcurre el tiempo, el rendimiento disminuye (Tabla 2). Se infiere que existen productos secundarios que hasta el momento no lograron ser cuantificados y que el porcentaje de los mismos aumenta a elevados tiempos de reacción.

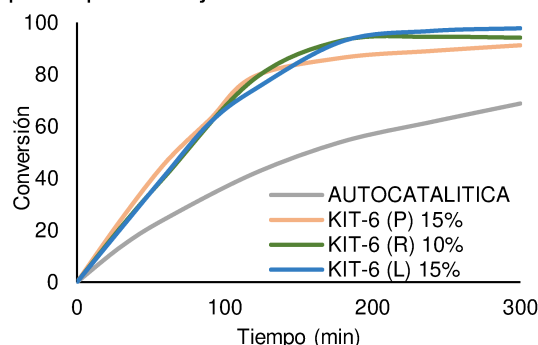


Figura 3. Conversión vs. Tiempo.

Tabla 2. Rendimiento de la reacción

Tiempo de reacción (min)	Rendimiento ^a KIT-6 (P) 15%	Rendimiento ^a KIT-6 (L) 15%
120	91,08	90,63
180	84,59	83,55
240	72,47	56,48

^aRendimiento: suma de mono, di, triglicéridos y glicerina libre.

CONCLUSIONES

Se estudió la incorporación de los grupos-SO₃H a la sílice KIT-6, mediante tres alternativas. Los métodos P y L, donde los grupos -SH se añadieron de manera simultánea con la formación del soporte, fueron más efectivos en la fijación de S, a diferencia del método R, donde la incorporación fue post síntesis. Con este último, la estructura del material se vio menos afectada, pero la acidez del catalizador disminuyó debido a la baja fijación de S. Los resultados obtenidos en la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos demostraron buenas conversiones y rendimiento de productos en tiempos relativamente cortos. El catalizador KIT-6(P) 15% presentó la mejor actividad (80% en 120 min), y el mejor rendimiento a productos (91% en 120 min).

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Bossaert, W.D. y col. 1999.** Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides. *Journal of Catalysis*. 182, 156–164.
- Margolese, D., Melero, J.A. y col. 2000.** Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups. *Chem. Mat.* 12, 2448-2459.
- Maquirriain, MA, Querini, C.A, Pisarello, M.L. 2021.** Glycerine esterification with free fatty acids: Homogeneous catalysis. *Chemical Engineering Research and Design*. 171, 86-99.
- Vi Tran, T., Obpirompo, M. y col. 2020.** Glycerol valorization through production of di-glyceryl butyl ether with sulfonic acid functionalized KIT-6 catalyst. *Carbon Resources Conversion*. 3, 182–189.