

## EVALUACIÓN DE CATALIZADORES MESOPOROSOS FDU-12 FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS SULFÓNICOS EN LA REACCIÓN DE GLICERÓLISIS

**Leurino Kling, Lorenzo**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera"- FIQ UNL-CONICET  
Directora: Dra. Sánchez, Bárbara

Área: Ingeniería

Palabras claves: FDU-12, Grupos Sulfónicos, Glicerólisis.

### INTRODUCCIÓN

La producción de biocombustibles de segunda generación se ha convertido en un área de interés creciente debido a la necesidad de fuentes de energía sostenibles y renovables. La esterificación de glicerina con ácidos grasos es una ruta prometedora para la obtención de biodiesel, dando como producto mono, di y triglicéridos que al ser reinyectados al sistema, permiten obtener biodiesel de segunda generación, aumentando la eficiencia del proceso global. Los catalizadores mesoporosos de sílice han demostrado ser efectivos en esta reacción debido a su alta superficie específica y su capacidad para ser funcionalizados con grupos activos. Además, los catalizadores sólidos tienen la ventaja, frente a los homogéneos actualmente usados, de ser fácilmente separables y reutilizables y menos peligrosos y corrosivos. En este estudio, se evaluaron catalizadores FDU-12 funcionalizados mediante diferentes métodos y con distintas concentraciones de grupos sulfónicos ( $-SO_3H$ ).

### OBJETIVOS

- Evaluar y comparar la eficiencia de distintos métodos de funcionalización en catalizadores FDU-12 para la esterificación de glicerina con ácido esteárico.
- Analizar el efecto de la formulación catalítica sobre la evolución de la conversión y selectividad.

### METODOLOGÍA

#### Síntesis de catalizadores

Para la síntesis de FDU-12, se utilizó TEOS como fuente de Silicio, tolueno como aditivo y Pluronic F-127 como plantilla, en medio ácido. Los catalizadores se funcionalizaron con grupos sulfónicos ( $-SO_3H$ ) con el agregado de (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) por tres métodos:

- (i) **Grafting (G):** La funcionalización se realizó post-síntesis mediante reflujo del material calcinado (FDU-12) con una solución de MPTMS en tolueno, seguido de oxidación con  $H_2O_2$  30% v/v [1].

Título del proyecto: Biorrefinerías: Reacciones en tándem para la obtención de combustibles de segunda generación derivados de la biomasa.

Instrumento: PICT

Año Convocatoria: 2021

Organismo Financiado: ANPCyT

Director/a: Dr. Gustavo Mendow

- (ii) **Co-condensación (C1):** La modificación se realizó durante la síntesis mediante la co-condensación de TEOS y MPTMS en presencia del copolímero, seguida de oxidación a grupos sulfónicos en una etapa posterior utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1].
- (iii) **Co-condensación (C2):** Síntesis similar al método C1, pero la oxidación a grupos sulfónicos se realizó en la misma etapa.

El porcentaje de grupo ácido para funcionalizar los materiales fue calculado de manera de obtener 10 y 15% mol/mol S/Si. Los catalizadores se denominaron "F(x)Y", donde x: G, C1, C2 e Y: 10 o 15% mol/mol S/Si.

### Caracterización de los Catalizadores

Se estudió la acidez de los catalizadores como indicador de que las etapas de funcionalización fueron desarrolladas adecuadamente. Para la determinación, se realizó titulación potenciométrica a todos los materiales. El potencial fue medido con un electrodo de LiCl saturado en etanol, conectado a un pHmetro Metrohm 913. Se disolvieron 30 mg del catalizador en 25 mL de acetonitrilo con agitación vigorosa, hasta que el potencial leído se estabilizó. Luego se tituló con una solución de butilamina-acetonitrilo (0,1 N) utilizando un caudal de 0,10 mL/min hasta obtener valores de potencial aproximadamente constantes.

### Evaluación Catalítica

Se realizaron ensayos de esterificación de glicerina (GOH) con ácido esteárico (AG) en un reactor batch de 100 mL, con agitación magnética y temperatura constante de 160 °C. La relación molar de AG:GOH fue 1:1, con una carga de catalizador del 1,4% p/p respecto al total de reactivos. Las experiencias se llevaron a cabo en vacío (30 cmHg) para eliminar el agua formada en la reacción y desplazar el equilibrio hacia la formación de ésteres. Se recolectaron muestras para monitorear el avance de la reacción, a los 15, 30, 60, 90, 120 y 150 minutos. A partir de la acidez titulada y la acidez titulada del AG puro (Ac<sub>AG</sub>) se calculó la conversión de cada muestra según la Ec. 1.

$$x_i = \frac{Ac_{AG} - Ac_i}{Ac_{AG}} \quad \text{Ec. 1}$$

Para evaluar la selectividad, el producto obtenido se analizó por cromatografía gaseosa, siguiendo la norma UNE-EN 14105:2003 (AENOR, 2003). Se definió, mediante la Ec. 2 un coeficiente de selectividad ( $\varphi$ ) hacia los productos deseados (PD) (en contraposición con aquellos no deseados, PnoD) expresado en términos másicos. Los mismos se calcularon partir de los resultados obtenidos de concentración (%p/p) de reactivos (R: glicerina y ácido esteárico) y PD (mono, di y triglicéridos), para cada reacción.

$$\varphi = \frac{\%p/pPD}{\%p/pPnoD + \%p/pPD} = \frac{\%p/pPD}{100\% - \%p/pR} \quad \text{Ec. 2}$$

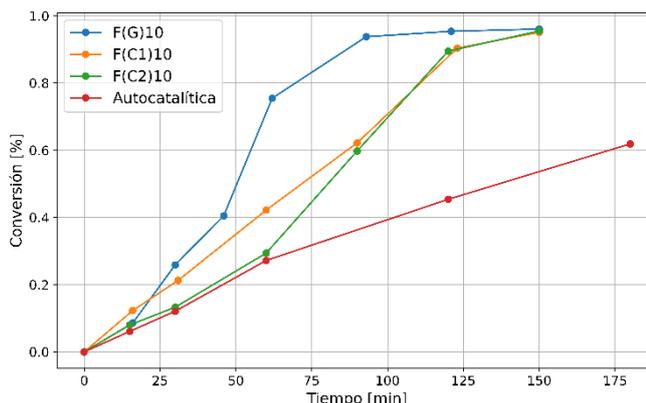
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se observan los resultados obtenidos de la conversión de AG en función del tiempo, para los catalizadores FDU-12 con 10% mol/mol S/Si. Como era de esperar, todos los catalizadores ensayados produjeron niveles de conversión de AG significativamente mayor respecto a la reacción autocatalítica (catalizada únicamente con el AG de partida). El catalizador F(G)10 demostró ser el que alcanza conversiones próximas al equilibrio en menor tiempo (94% en 93 min).

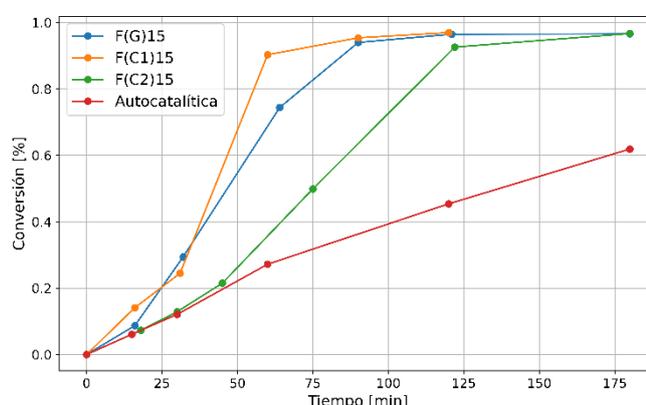
En cuanto al catalizador F(C1)10, mantuvo una evolución próxima a la linealidad e intermedia entre el recién mencionado y la reacción autocatalítica. El material F(C2)10 presentó menor conversión comparado a sus pares a bajos tiempos de reacción, incluso a niveles próximos de la reacción autocatalizada. Sin embargo, la evolución se revierte luego de la primera hora de reacción donde no se observan diferencias significativas en cuanto a conversión entre los métodos C1 y C2 para estas condiciones de reacción.

En la Fig. 2, con el catalizador F(G)15 no se observan cambios importantes de conversión al aumentar la concentración de grupos sulfónicos respecto al 10% molar S/Si. Este resultado podría indicar que para el método de preparación por grafting, la concentración óptima sería del 10 %S/Si molar y aumentar esta relación no mejoraría la conversión para la reacción en estudio.

A diferencia de su análogo con 10%mol/mol S/Si, el catalizador F(C1)15 presentó una alta conversión, 90% en 60 min, siendo el método de co-condensación con etapas de funcionalización y oxidación separadas, el tratamiento que más rápido alcanzó el equilibrio entre los catalizadores estudiados. Por otro lado, los catalizadores sintetizados por el método C2, que presentaron evoluciones de reacción similar para 10 y 15%, mantuvieron una conversión menor al resto, aunque alcanzaron las cercanías del equilibrio en tiempos de reacción levemente superiores a los 150 min (Fig. 2). De todas formas, se debe considerar que este tratamiento posee una etapa menos en su síntesis, factor de gran importancia al realizar un escalado en su producción y realizar el análisis entre los costos del mismo y los beneficios obtenidos por su uso.



**Fig. 1** Conversión vs tiempo para reacciones obtenidas con FDU-12 10% mol/mol S/Si.



**Fig. 2** Conversión vs tiempo para reacciones obtenidas con FDU-12 15% mol/mol S/Si.

**Tabla 1** Acidez y desempeño catalítico de los distintos catalizadores preparados

Catalizador	Acidez [mmol/g]	Tiempo [min]	Conversión	%PD	%PnoD	$\phi$
F (G) 10	0,36	93	93,8%	62,2	29,0	0,68
F (G) 15	0,48	90	94,0%	62,6	28,8	0,69
F (C1) 10	0,56	123	90,4%	59,1	26,6	0,69
F (C1) 15	0,75	60	90,3%	59,8	29,2	0,67
F (C2) 10	0,86	150	95,5%	63,0	31,8	0,67
F (C2) 15	1,40	122	92,6%	52,9	38,5	0,58
Sin catalizador	-	180	63,5%	-	-	-

De los cromatogramas obtenidos mediante el análisis en GC (no mostrados), se confirmó la presencia de los productos deseados, reactivos residuales como así también de productos no deseados.

En la Tabla 1 se incluyen los valores de acidez de los catalizadores, y se resumen los resultados correspondientes a su desempeño en reacción.

La acidez de los catalizadores mantuvo una relación directa para un mismo método de síntesis con la concentración teórica de grupos sulfónicos y luego, con la conversión obtenida. Sin embargo, no se observó el mismo comportamiento al comparar entre distintos métodos de síntesis. Entender esta última relación requerirá estudios más profundos y realizar otras caracterizaciones a los materiales.

En la Fig. 3 se presenta el coeficiente de selectividad  $\phi$  en función de la conversión para distintas muestras tomadas de los ensayos catalíticos. Se observa que no existe una relación estrecha entre la selectividad hacia PD y el tipo de catalizador, encontrándose sí una disminución a medida que avanza la conversión. Este es un aspecto que se debe continuar estudiando para confirmar la procedencia y mecanismos de formación de este tipo de productos.

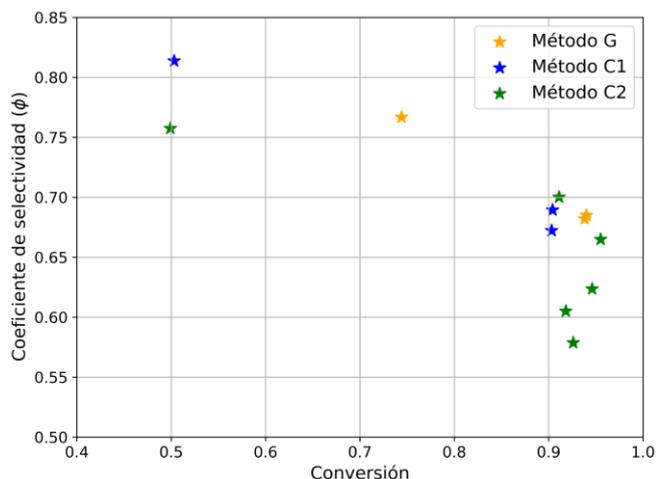


Fig. 3 Coeficiente de selectividad obtenida en función de la conversión para distintas muestras.

## CONCLUSIONES

- El catalizador F(C1)15 alcanza altas conversiones en un tiempo muy acotado, 90% en 1 hora para las condiciones estudiadas.
- A medida que aumenta la concentración teórica de sitios ácidos, también lo hace la acidez de los catalizadores.
- El método de co-condensación y oxidación en una sola etapa (C2) puede ser de interés para su escalado teniendo en cuenta su simplicidad y los buenos resultados obtenidos en reacción.
- Los resultados obtenidos por cromatografía gaseosa mostraron una buena selectividad hacia los productos deseados pero con la existencia de productos secundarios no deseados.

## BIBLIOGRAFÍA

**Bossaert, W.D. et al.**, 1999. Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides. *Journal of Catalysis*. 182, 156–164.

**Farra, A., Ida, Z.**, 2023. Glycerolysis of stearic acid using green catalyst. En línea: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785323013299>