

VALORIZACIÓN DE GLICERINA EN PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL. ACETILACIÓN CATALÍTICA PARA PRODUCCIÓN DE ADITIVOS DE ALTO VALOR AGREGADO

Matozo, Valentina

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Argentina, CP 3000 – Santa Fe

Director: Decolatti, Hernán Pablo

Codirector: Dalla Costa, Bruno Oscar

Área: Ingeniería

Palabras claves: Catálisis, Glicerina, MOFs.

INTRODUCCIÓN

El uso masivo de recursos fósiles para la generación de energía y como materia prima para la obtención de una amplia variedad y diversidad de productos químicos y/o materiales de consumo es un problema medioambiental y social de alcance mundial. En este sentido, una alternativa sustitutiva de los combustibles fósiles es el biodiésel, cuyo proceso de producción está firmemente implementado a nivel nacional y mundial. Sin embargo, en Argentina, los niveles de rentabilidad actuales de esta industria resultan insignificantes y en muchos casos prohibitivos para las empresas productoras. Una estrategia para mejorar estos indicadores constituye la optimización y valorización del subproducto por excelencia: la glicerina. Su producción simultánea del 10% p/p ha generado en la mayoría de los productores nacionales y locales, no sólo una sobreoferta de este compuesto, sino un importante problema operacional/económico en las plantas de producción debido a su acumulación y por su bajo valor de mercado. Una alternativa interesante es la valorización de este subproducto mediante su transformación en productos de alto valor agregado, por ejemplo, su esterificación con ácido acético para producir mono, di y triacetilglicerol (MA, DA y TA). El producto objetivo en esta reacción es TA (también llamada triacetina), que es un aditivo excelente para mejorar la estabilidad a la oxidación en biodiésel y otras propiedades en frío de los combustibles. A continuación, se esquematiza en la Figura 1 la reacción de acetilación de glicerina.

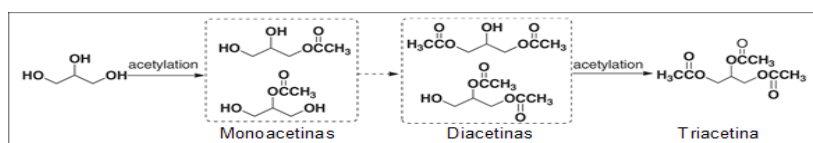


Figura 1: Reacción de esterificación secuencial de glicerina con ácido acético.

Título del proyecto: Obtención de compuestos renovables en biorrefinerías por reacciones de esterificación e interesterificación: estudio de catalizadores anfífilicos.

Instrumento: PIP

Año convocatoria: 2022

Organismo financiador: CONICET

Director/a: Pisarello, María Laura.



La reacción puede realizarse empleando ácidos inorgánicos u orgánicos como catalizadores en fase homogénea. Sin embargo, el uso de los mismos tiene desventajas como ser el impacto ambiental negativo. Se busca reemplazarlos por catalizadores sólidos más benignos desde el punto de vista ambiental. Varios sólidos catalíticos han sido evaluados previamente por Dalla Costa et. al (2017) y Decolatti et al. (2019), obteniendo buenos niveles de actividad, selectividad y posibilidad de reutilización. En particular, mediante una estancia en el Instituto Politécnico de Valencia, el Dr. Decolatti recibió la formación en la síntesis de Redes Metal Orgánicas (MOFs) del tipo UiO-66 que mostraron buenos resultados catalíticos en un primer análisis de la reacción objetivo. Por ello, en este trabajo se sintetizan y evalúan 4 catalizadores de este tipo, sintetizados en nuestro laboratorio, y se comparan sus resultados con sólidos evaluados precedentemente en el grupo.

OBJETIVOS

- Comparar la actividad catalítica (conversión de glicerol y selectividad a TA) de los cuatro MOFs sintetizados en nuestro laboratorio con la de otros sólidos catalíticos evaluados, entre los que se incluyen zeolitas y resinas de intercambio iónico.
- Evaluar el impacto de la eliminación de agua del medio de reacción con el objetivo de desplazar el equilibrio hacia la formación de productos.

METODOLOGÍA

Síntesis de catalizadores

La síntesis de MOFs se llevó a cabo en medio acuoso bajo reflujo, empleando $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ como fuente de zirconio y variando el ligando, siendo en un caso ácido tereftálico (BDC) y en los otros tres casos la sal potásica del ácido 4-sulfobenzoico (KSB). En este último caso, el objetivo de las tres síntesis idénticas es corroborar la repetitividad. La preparación consistió en disolver el ligando en agua destilada y agregarlo a la fuente de zirconio previamente pesada en un balón. Se adicionó ácido acético como modulador. Posteriormente, se llevó a cabo un proceso de reflujo a 120°C durante 8h. Una vez finalizado, se realizó un lavado exhaustivo utilizando agua destilada, seguido de una centrifugación y dos lavados adicionales.

Caracterización de catalizadores

La estructura cristalina de los materiales se confirmó mediante el patrón de difracción de rayos X (radiación $\text{K}\alpha$ del Cu) de las muestras en polvo, de forma general, a temperatura ambiente, en un difractómetro Cubix PRO Analytical.

Además, los sólidos sintetizados fueron caracterizados por titulación potenciométrica, empleando n-butilamina como titulante y acetonitrilo como solvente, para cuantificar sus sitios ácidos. Se pesaron 15 mg de catalizador a ensayar, se suspendieron en 10-15 ml de acetonitrilo hasta la estabilización del potencial. Luego, una solución de n-butilamina 0,01 M fue dosificada con un caudal de 10 ml/h hasta alcanzar una clara meseta en los valores de potencial medidos.

Evaluaciones catalíticas

Los tests catalíticos se realizaron utilizando glicerol puro (Biopack 99,5%) y ácido acético

glacial (Cicarelli 99,8%w). Se prepararon 3 ml de la mezcla de los dos reactivos con una relación molar 1:6 de Glicerol:Ácido acético y se colocaron en un reactor batch de vidrio (10 ml), con baño termostatzado, a presión atmosférica y bajo agitación. Se adicionaron 30 mg del sólido catalítico a evaluar y se tomaron muestras de reacción a los 15, 30, 60, 90 y 120 minutos, y luego cada 1h hasta las 5h de reacción. Algunas experiencias se realizaron a 120°C con reflujo de condensados, mientras que otras fueron a 105°C. En caso de las reacciones a 105°C, se evaluaron dos variantes, una con reflujo de condensados y otra eliminando el agua del medio de reacción con el objetivo de evaluar el desplazamiento del equilibrio hacia productos.

Para determinar la conversión de glicerol y la selectividad de los productos, a las muestras recogidas se les agregó 1 ml de etanol anhidro, se las centrifugó y al sobrenadante se lo dopó con 50 µL de etilenglicol (utilizado como estándar interno). Finalmente, las muestras se inyectaron en un cromatógrafo de gases Agilent 7820A equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna HP-FFAP (30 m × 0.32 mm × 0.25 µm).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En primer lugar, se verificó la estructura cristalina UiO-66 de los catalizadores sintetizados en el laboratorio mediante el correspondiente espectro de DRX. Luego, se comparó la actividad catalítica de los 4 MOFs sintetizados, tanto para aquel con el ligando tradicional (BDC) como con los de ligando modificado (KBS). Se verificó la mejora en el desempeño catalítico en aquellos catalizadores empleando la sal potásica del ácido 4-sulfobenzoico (KBS), lo cual es esperado ya que dicha modificación agrega sitios ácidos de Brønsted deseables para la esterificación, además de los sitios de Lewis presentes en el MOF con ligando tradicional. Adicionalmente, se compararon los resultados de los UiO-66 KBS frente a otro catalizador del tipo UiO-66 modificado sintetizado previamente por el Dr. Decolatti en su estancia en Valencia, para corroborar la similitud en los resultados. Los niveles de conversión y selectividad a triacetina a las 5h de reacción bajo condiciones de reflujo de condensados y a 120°C se ilustran en la Tabla 1. Como los tres UiO-66 KBS sintetizados se desempeñaron en forma prácticamente idéntica, de ahora en adelante se mostrarán los resultados de sólo uno de ellos para simplificar las comparaciones.

Tabla 1: Comparación de resultados entre catalizadores del tipo UiO-66 con distinto ligando.

	Conversión de glicerol (5h)	Selectividad a TA (5h)
UiO-66 BDC	82,41%	3,62%
UiO-66 KBS	100,00%	33,49%
UiO-66 KBS Valencia	98,07%	27,04%

Como los resultados del catalizador UiO-66 KBS sintetizado en el laboratorio fueron superadores, el paso siguiente en la investigación fue compararlo con otros sólidos muy activos reportados en bibliografía. Uno de ellos fue la Amberlita 15, una resina de intercambio iónico con gran acidez, y otro fue la zeolita mesoporosa CBV720. En la Figura 2 se grafican las curvas de conversión, selectividad a MA, DA y TA durante las primeras 5 horas de reacción para los catalizadores mencionados, en condiciones de reflujo a 120°C. Se grafican además resultados correspondientes a la reacción autocatalítica, es decir, en ausencia de catalizadores sólidos. Se concluye que la Amberlita 15 tiene mejor desempeño que la zeolita CBV720 debido

principalmente a su mayor acidez. Esta propiedad se evaluó mediante titulación potenciométrica resultando de 1,11 mmol/gr de catalizador en el caso de la Amberlita 15, y de 0,77 mmol/gr de catalizador en el caso de la zeolita CBV720. Por su parte, la acidez reportada para el caso del UiO-66 KSB fue de 0,39 mmol/gr cat. Sin embargo, según se observa en la Figura 2, este sólido es el que alcanza una mejor actividad y selectividad a triacetina, por lo que se infiere que no sólo la acidez incide en el desempeño catalítico, lo cual aún permanece bajo investigación.

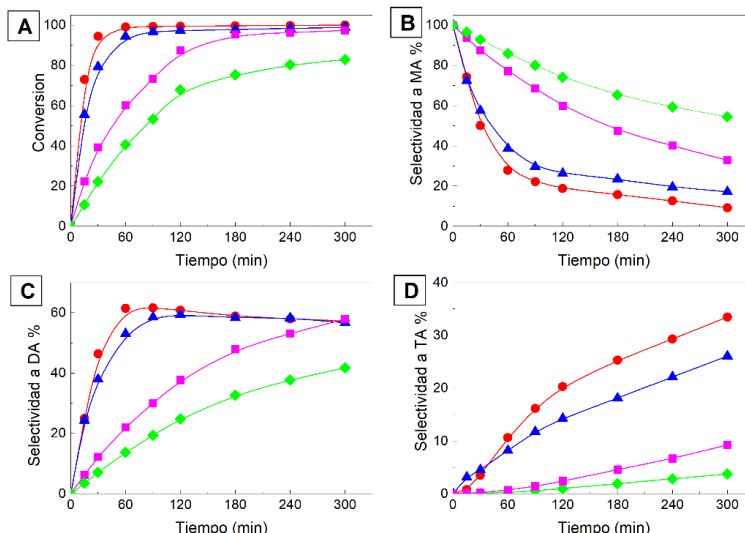


Figura 2: A) Conversión de glicerol. B) Selectividad hacia M.A. C) Selectividad hacia D.A. D) Selectividad hacia T.A. Catalizador UiO-66 KSB (—●—) Amberlita 15 (—▲—), zeolita CBV 720 (—■—) y reacción autocatalítica (—◆—).

Finalmente, se evalúa la influencia de la eliminación de agua del medio de reacción en el desplazamiento del equilibrio. Para ello, se llevan a cabo reacciones a 105°C con el objetivo de evitar la evaporación del ácido acético y lograr una eliminación selectiva del agua que se forma como producto. Se sometieron a tests catalíticos sólidos tipo MOFs del tipo UiO-66 con el ligando KBS, en un caso bajo reflujo de condensados, y en otro caso mediante condensación y eliminación externa de agua presente en el medio de reacción. La selectividad a TA a las 5h resultó de 17,86% en el primer caso, y de 25,93% en el segundo. Como era de esperar, se verificó el desplazamiento del equilibrio al eliminar agua, pero se destaca que estos resultados no son superadores de aquellos obtenidos a 120°C en condiciones de reflujo con el mismo catalizador.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Dalla Costa, B. O.; Decolatti, H. P.; Legnoverde, M. S.; Querini, C. A. 2017. Influence of acidic properties of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. *Catal Today* 289, 222-230.
- Decolatti, H. P.; Dalla Costa, B. O.; Linares Pérez, N.; De Oliveira Jardim, E.; Querini, C. A.; García Martínez, J. 2019. Análisis comparativo del desempeño de catalizadores zeolíticos respecto a la catálisis homogénea, en la acetilación de glicerol con ácido acético. XXI Congreso Argentino de Catálisis. Santa Fe.
- Decolatti, H. P.; Rapeyko, A.; Lladrés i Xamena, F. 2021. Acetilación de glicerol para su valorización en plantas de biodiesel – Catálisis heterogénea con MOFs. Valencia, España.
- Decolatti, H. P.; Tonutti, L.; Vergara L.; Rapeyko, A.; Lladrés i Xamena, F. 2022. Acetilación de glicerol para su valorización en plantas de biodiesel – Catálisis heterogénea con MOFs. XXII CAC, La Plata.