

ESTUDIO DE CATALIZADORES MESOPOROSOS PARA LA REACCIÓN DE ACETILACIÓN DE GLICEROL

Tonutti, Lucas Gabriel

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL-CONICET

Área: Ingeniería
Sub-Área: Química
Grupo: Y

Palabras clave: catálisis, mesoporos, acetilación

INTRODUCCIÓN

Actualmente, una de las principales causas de polución a nivel mundial es el empleo de combustibles fósiles, tanto como fuente de energía así como materia prima para una amplia gama de productos. En respuesta a esta problemática, gran atención ha recibido el biodiesel como fuente de energía renovable y el incremento de su producción ha generado un exceso en el mercado de glicerol, que se obtiene como subproducto en grandes cantidades. Al ser una molécula altamente funcionalizada puede participar de múltiples reacciones, representando una importante oportunidad para obtener productos de mayor valor agregado que sustituyan a otros de origen fósil.

En el presente trabajo se estudió la obtención de diacetil-glicerol y triacetil-glicerol a partir de la esterificación de glicerol con ácido acético. Estos compuestos acetilados son aditivos con propiedades humectantes, emulsificantes y plastificantes, empleados en las industrias petroquímica, alimenticia, cosmética y farmacéutica. La reacción consiste en tres etapas de equilibrio sucesivas donde en cada una se adiciona una molécula de ácido acético, obteniéndose entonces en primer lugar los monoacetil-gliceroles (MAG), luego los diacetil-gliceroles (DAG) y finalmente el triacetil-glicerol (TAG) como se observa en la figura 1.

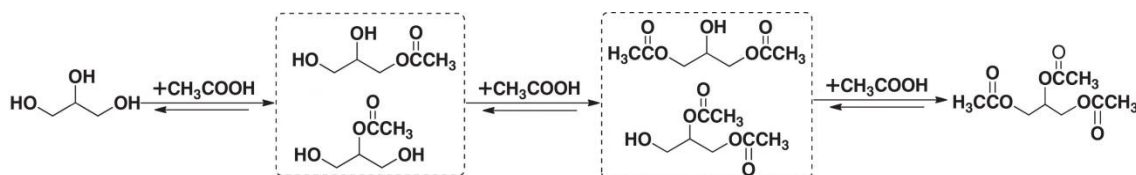


Figura 1. Reacciones de acetilación de glicerol.

La esterificación de glicerol puede realizarse empleando ácidos minerales o ácido para-toluensulfónico como catalizadores. Sin embargo, el uso de catalizadores homogéneos tiene desventajas como ser el impacto ambiental, problemas de corrosión, son costosos, y su separación de los productos de reacción es ineficiente. Es por eso que se busca reemplazarlos por catalizadores sólidos más benignos desde el punto de vista ambiental, que sean reciclables y fácilmente separables. Se han estudiado numerosos catalizadores sólidos ácidos (Melero y col., 2009), incluyendo óxidos inorgánicos como zeolitas, alúmina y ácido nióbico, resinas ácidas (Amberlyst o Nafion), sulfato zirconia, y heteropoliácidos.

OBJETIVOS

Estudiar la reacción de acetilación de glicerol sobre zeolitas ZSM5 con mesoporosidad generada mediante tratamiento alcalino con hidróxido de sodio y sobre sílices mesoporosas tipo SBA-15 funcionalizadas con grupos propil-sulfónicos.

Correlacionar los resultados de actividad catalítica con las propiedades de los materiales, particularmente la acidez y la estructura porosa.

METODOLOGÍA

Síntesis de sílices tipo SBA-15 con grupos sulfónicos

Los materiales fueron sintetizados según el método descrito por Margolese y col. (2000) con leves modificaciones. Partiendo de una solución de HCl 1,9 N, se utilizó Pluronic[®] 123 como surfactante, tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice, mercaptopropil-trimetoxi-silano (MPTMS) como precursor funcional y H₂O₂ como agente oxidante. Se empleó una temperatura de 40 °C y una duración de síntesis de 5 horas, incluyendo 1 h de prehidrólisis del TEOS. Se prosiguió con tratamiento hidrotérmico a 130 °C y extracción del surfactante con etanol en Soxhlet. Las cantidades de TEOS y MPTMS se adecuaron de modo de tener cargas de 5, 10 y 15% en moles de grupos funcionales manteniendo constante los moles de silicio agregados, denominándose respectivamente S5, S10 y S15.

Tratamiento alcalino de zeolitas

Una zeolita H-ZSM5 comercial (CBV 3020E, Si/Al: 15) fue tratada con soluciones de hidróxido de sodio para generar mesoporos. Se utilizaron 30 ml de solución por cada gramo de zeolita y las condiciones empleadas fueron 65°C de temperatura, 30 min de duración y concentraciones de álcali 0,2; 0,3 y 0,4 M. Luego del tratamiento se recuperó la acidez del sólido con una secuencia de dos intercambios iónicos con NH₄NO₃ y calcinación en aire a 550 °C. El material de partida fue denominado Z15(0) y las zeolitas modificadas Z15(0.2), Z15(0.3) y Z15(0.4) de acuerdo al tratamiento recibido.

Caracterización

Las propiedades texturales fueron estudiadas mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂. La superficie específica y volumen de micro- y mesoporos fueron estimadas por los métodos BET y t-plot y la distribución de tamaño de poro fue determinada aplicando el método BdB a las ramas de desorción.

La estructura cristalina de las zeolitas fue estudiada por difracción de rayos X (XRD) y el ordenamiento en las sílices SBA-15 fue determinado por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS).

Se determinaron las relaciones Si/Al en las zeolitas y S/Si en las sílices SBA-15 mediante fluorescencia de rayos X (XRF) por dispersión de energía (EDX). El grado de oxidación de los grupos mercaptopropilo en las SBA-15 fue determinado mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Las medidas de acidez en los materiales se realizaron por desorción a temperatura programada de piridina (Py-TPD) en el caso de las zeolitas modificadas y por titulación potenciométrica con butilamina empleando acetonitrilo como solvente para las sílices tipo SBA-15.

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en fase líquida en un reactor Parr a 120 °C. Se utilizó una relación molar ácido acético:glicerol de 6:1 y una carga

de catalizador de 4 g cada 100 g de glicerol. Se tomaron muestras a intervalos regulares, las cuales fueron analizadas por cromatografía en fase gas, con un detector FID y empleando etilenglicol como estándar interno para determinar la concentración de glicerol.

Resultados

Las principales propiedades texturales y ácidas de los sólidos se resumen en la tabla 1. En el caso de las zeolitas modificadas, los espectros DRX (no presentados aquí) demostraron que se preservó la estructura cristalina de la zeolita de partida. Por otra parte, los espectros SAXS de las sílices mostraron que todas poseen una mesoestructura con ordenamiento de tipo hexagonal 2D. Los análisis de sortimetría de N₂ resultaron isotermas tipo IV con bucles de histéresis tipo H2 según la clasificación IUPAC, fenómeno asociado a la presencia de mesoporos.

Material	Superficie específica (m ² /g)			Volumen de poros (cm ³ /g)			D _{poro} nm	Análisis elementales		Acidez mmol/g	Dens. sitios μmol/m ²
	S _{BET}	S _{micro}	S _{meso}	V _P	V _{micro}	V _{meso}		Si/Al	S/Si		
Z15(0)	356	246	110	0,229	0,123	0,106	-	15,04	-	0,95	2,66
Z15(0.2)	391	266	124	0,274	0,125	0,150	9,4	15,02	-	1,15	2,95
Z15(0.3)	373	279	94	0,286	0,127	0,159	11,5	15,38	-	1,36	3,64
Z15(0.4)	391	271	121	0,302	0,126	0,176	13,0	15,46	-	1,54	3,94
S5	549	21	528	1,10	<0,01	1,10	10,5	-	0,029	0,37	0,71
S10	623	9	614	1,13	<0,01	1,13	9,5	-	0,052	0,81	1,30
S15	422	15	407	0,78	<0,01	0,78	10,4	-	0,080	0,48	1,14

Tabla 1: Propiedades texturales y ácidas de los materiales estudiados.

La figura 2 muestra los perfiles de TPD de las zeolitas modificadas, donde se aprecia que el incremento en la acidez con la intensidad del tratamiento alcalino corresponde principalmente a sitios fuertes, probablemente debido a la generación de aluminio extra-red (EFAL).

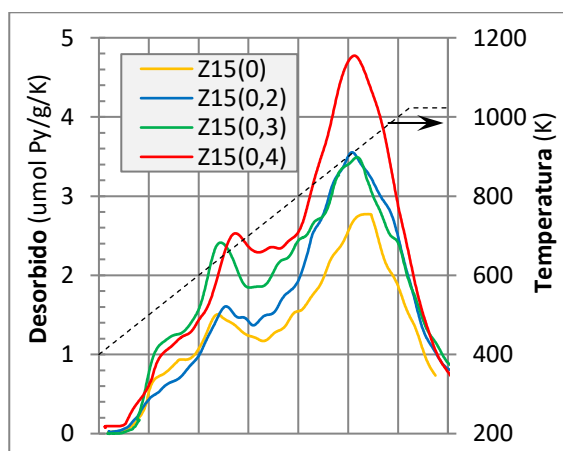


Figura 2: Perfiles de TPD de las zeolitas modificadas

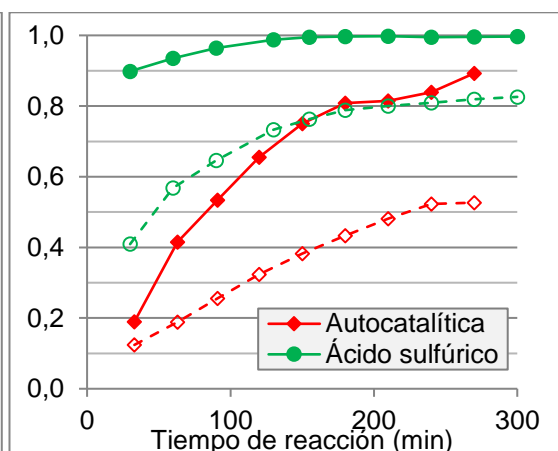


Figura 3: Conversión (línea continua y formas llenas) y selectividad a DAG+TAG (línea cortada y formas vacías) para los ensayos homogéneos

En la figura 3 se presentan los resultados de conversión de glicerol y selectividad a DAG y TAG para los ensayos de reacción autocatalítica y catalizada con ácido sulfúrico, que resultan útiles para comparar los resultados obtenidos con los materiales preparados. La reacción denominada autocatalítica es la catalizada por el mismo ácido acético que actúa como reactivo y por lo tanto representa la mínima actividad esperable en un ensayo. Por otra parte, el ensayo con ácido sulfúrico se realizó de modo de mantener una cantidad de protones en el medio equivalente a la carga de sitios ácidos empleada con los sólidos, de modo de servir como referencia de la actividad lograda en fase homogénea con la tecnología actual.

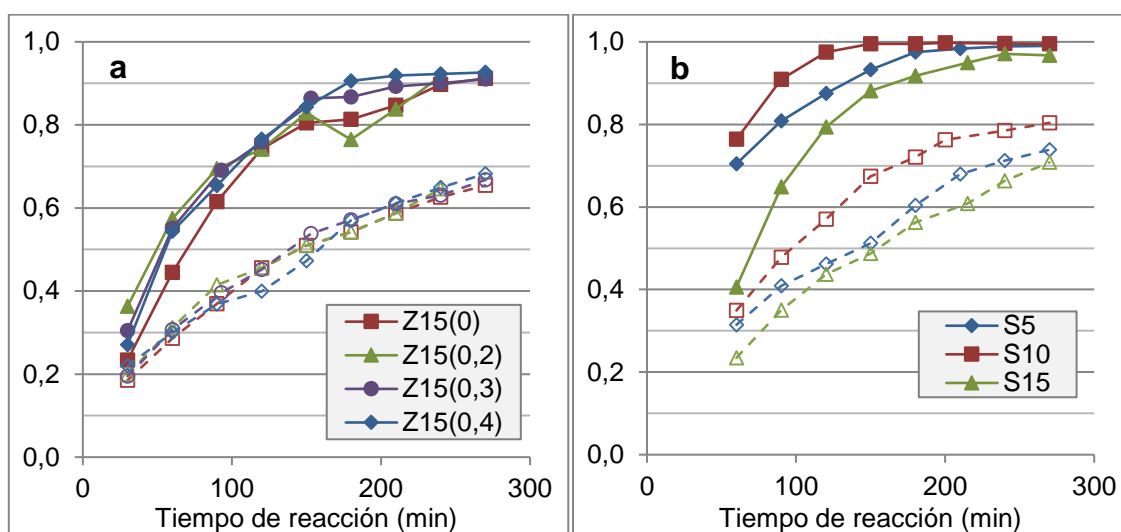


Figura 4: Conversión (en línea continua y formas llenas) y selectividad a DAG+TAG (en línea cortada y formas vacías) para los distintos catalizadores sólidos estudiados

En la figura 4a se muestra la actividad catalítica obtenida con las zeolitas modificadas. Se aprecia en primer lugar que la zeolita H-ZSM5 es activa para la reacción en estudio, dándose una mejoría respecto al ensayo autocatalítico. Sin embargo, no se aprecia una mejora importante en las zeolitas modificadas, a pesar de tener mayor acidez y tamaño de poros que la zeolita original. Esto podría deberse a que los mesoporos formados no posean sitios activos y que el factor limitante para la reacción sea la imposibilidad de que se formen los productos más sustituidos dentro de la red de microporos. Esta hipótesis puede ser sostenida al observar los resultados obtenidos para las sílices mesoporosas funcionalizadas (Figura 4b), donde la muestra S5 por ejemplo, con menor acidez, fue más activa que las zeolitas. Entre las sílices, el material S10 presentó la mayor actividad para la reacción en estudio, lo que se asocia a su mayor acidez. Sin embargo, la muestra S15 mostró una actividad inferior a S5 a pesar de tener mayor acidez, lo que podría deberse a una pérdida del ordenamiento del material y del acceso a los sitios al aumentar la carga de grupos funcionales.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Margolese D., Melero J. A., Christiansen S. C., Chmelka B. F., Stucky G. D., 2000. Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups. *Chemistry of Materials*, 12, 2448-2459.

Melero J. A., Iglesias J., Morales G., 2009. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *Green Chemistry*, 11, 1285-1308.