

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: Maiquirriain, Maira Alejandra

Área: Ingeniería

Palabras claves: Esterificación, catalizador, SBA-15.

INTRODUCCIÓN

Existen al menos 3 corrientes que presentan ácidos grasos libres dentro de la industria del aceite vegetal y biodiesel que pueden ser aprovechadas. Una alternativa para utilizar estas corrientes es mediante la reacción de esterificación de los ácidos grasos con la glicerina generada en el proceso de producción de biodiesel. En esta reacción, el glicerol y los ácidos grasos se combinan formando mono, di y triglicéridos en forma secuencial, generando un aceite de segunda generación que puede ser empleado para producir biodiesel, aumentando así el rendimiento de la biorrefinería y generando un biocombustible a partir de subproductos o corrientes de residuos. Esta reacción es catalizada por ácidos, sin embargo, la bibliografía disponible sobre dicha reacción empleando catálisis heterogénea ácida es limitada. Es por eso que en este trabajo se aborda el estudio de la reacción de esterificación de ácidos grasos con glicerina catalizada por sílices mesoporosas del tipo SBA-15 funcionalizado con grupos propilsulfónico, para obtener distintas fuerzas ácidas y también se modifican las características de hidrofobicidad.

OBJETIVOS

- Estudiar el comportamiento de sílices mesoporosas SBA-15 como catalizadores en la reacción de esterificación de ácidos grasos con glicerina, modificando distintas variables de proceso, tales como, temperatura, relación molar entre reactivos, acidez y concentración del catalizador.
- Evaluar y comparar el rendimiento de los catalizadores en la reacción en estudio al agregarle grupos hidrofóbicos a la superficie de los mismos.

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

Instrumento: CAID

Año convocatoria: 2022

Organismo financiador: UNL

Director/a: Dalla Costa Bruno

METODOLOGÍA

Las experiencias se llevaron a cabo utilizando ácidos grasos (FFA) de soja, obtenidos en el mismo laboratorio, los cuales presentaban una acidez del 98,1% y glicerina (GOH) anhidra 99,5%.

Las experiencias que se mencionan posteriormente fueron realizadas en un reactor de vidrio en forma batch. Al mismo se le aplicó un baño termostatzado y agitación magnética. Además se aplicó un vacío de 60 cm Hg durante las primeras 2 h y luego de esto un vacío completo de 76 cm Hg.

A distintos tiempos se tomaron muestras, a las que se les llevó a cabo un centrifugado con el fin de separar la fase oleosa, la cual contenía los ácidos grasos, de la fase glicerina, en donde se encontraba la mayor parte del catalizador para posteriormente llevar cabo los análisis necesarios, entre los cuales se determinaba la acidez.

Se sintetizaron catalizadores sólidos tipo SBA15 funcionalizados con distintos porcentaje de carga de grupos sulfónicos en su estructura, aumentando su acidez al aumentar dicho porcentaje. Los mismos se etiquetaron como SBA 5, 10 y 15%.

RESULTADOS

Con el fin de evaluar el efecto de la temperatura y la acidez de los catalizadores, se ensayaron los mismos con una relación molar de reactivos FFA (ácidos grasos):GOH(glicerina) 1:1 y una concentración de 1,2% p/p de catalizador respecto a la mezcla de reacción, a temperaturas de 120°C, 140°C y 160°C, observándose que a la primer temperatura no mostraron actividad apreciable, resultados que no se muestran, mientras que en las otras dos los catalizadores SBA 10% y SBA 15% presentaron comportamiento similar, diferenciándose de las experiencias con el SBA 5% y la autocatalítica (en ausencia de catalizador). Lo anteriormente dicho se puede observar en la Figura 1.

Si bien los catalizadores con cargas del 10% y 15% presentaron una actividad similar para la reacción en estudio, se observaron conversiones levemente superiores para el de menor carga.

Esto se justificó caracterizando los catalizadores y viendo que la mayor carga de grupos sulfónicos afectaba el ordenamiento de la estructura, disminuyendo el volumen y la distribución del diámetro de sus poros, habiendo menor área accesible para la reacción.

Se continuó variando la concentración de catalizador entre 1,2, 2 y 3% p/p, para ello se trabajó con SBA 10% a 160 °C y una RM FFA:GOH 1:1. Observándose un aumento en la velocidad de reacción a medida que aumentaba la concentración empleada. Las experiencias se muestran en la Figura 2.

Por otro lado, se estudió el efecto de las relaciones molares entre reactivos FFA:GOH, empleando una concentración del 2% p/p de catalizador a 160°C. Los resultados de ésta experiencia se muestran en la Figura 3. En la reacción donde se emplea la menor proporción de glicerina (RM FFA:GOH 3:1) se observó una marcada disminución en la velocidad de reacción luego de 1h. Esto pudo deberse a la baja concentración y disponibilidad de la misma.

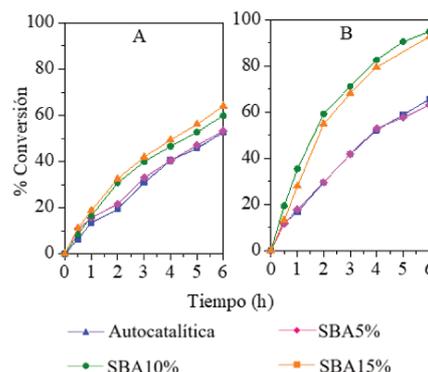


Figura 1: Conversión de los ácidos grasos para la reacción con una RM FFA:GOH 1:1, autocatalítica y con catalizadores de distintos grados de acidez en una concentración 1,2 %p/p a A: 140 y B: 160 °C.

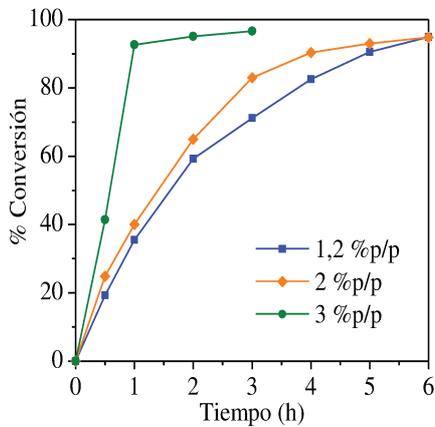


Figura 2: Conversión de los ácidos grasos para la reacción a 160 °C con una RM FFA:GOH 1:1, SBA 10% y distintas concentraciones.

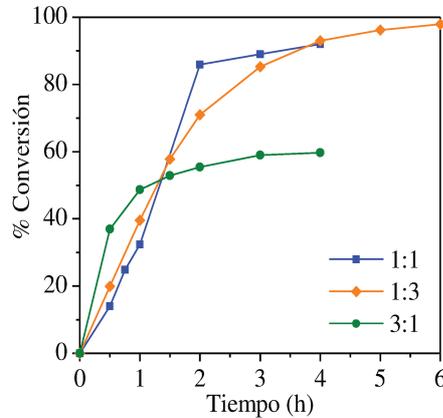


Figura 3: Conversión de los ácidos grasos en la reacción de esterificación de los ácidos grasos con glicerina a 160 °C y 2 %p/p SBA15 a distintas RM FFA:GOH.

Un exceso de glicerina debería producir el desplazamiento de la reacción hacia productos, es decir, a medida que la relación molar disminuye de 3:1 a 1:3, la conversión de FFA debería aumentar. Sin embargo, la evolución de la conversión en el tiempo para las relaciones 1:1 y 1:3 son similares, inclusive, se observan mayores velocidades de reacción para la relación 1:1. Esto se explica ya que el catalizador se ubica preferencialmente en la fase glicerina y, a medida que esta fase aumenta proporcionalmente con respecto a la fase FFA, el catalizador se diluye más y la velocidad de reacción disminuye.

Como ya se mencionó en la reacción en estudio el catalizador sólido ensayado se ubica en la fase polar. Pero debido a que la esterificación de la glicerina con los ácidos grasos ocurre en la interfase, se ensayó un catalizador adicional, SBA 10%_H. Este catalizador contiene en su superficie sitios hidrofóbicos, lo que hace que se tienda a ubicarse en la interfase del sistema reaccionante, mejorando la actividad catalítica.

Las condiciones de reacción en las que se evaluó el catalizador fueron 1,2 %p/p de SBA 10%_H, 160°C y una relación molar de reactivos FFA:GOH 1:1. Los resultados obtenidos se comparan con los mostrados en la Figura 1.B, para el catalizador SBA 10%, el cual presenta mismos niveles de acidez.

Como se muestra en Figura 4 se logra una mejora significativa al usar el catalizador con la hidrofobicidad modificada. Esto nos está demostrando que efectivamente cambiando la hidrofobicidad del catalizador se logró ubicarlo en la interfase.

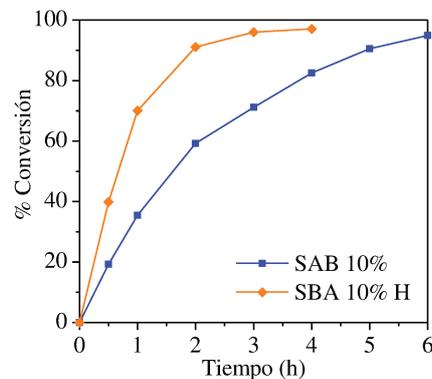


Figura 4: Conversión de los ácidos grasos en la reacción de esterificación de los ácidos grasos con glicerina a 160 °C, RM FFA:GOH 1 y carga del catalizador de 1,2 %p/p.

CONCLUSIONES

Para los catalizadores sólidos se pudo estudiar el efecto de las distintas condiciones de reacción en la actividad catalítica.

Cuando se realizan experiencias de reacción a 120 °C no se observaron diferencias significativas entre las reacciones empleando los tres catalizadores con diferente nivel de acidez, inclusive, la evolución de la acidez es análoga a la obtenida con la reacción termocatalítica.

Por otro lado, para obtener conversiones significativamente superiores a la reacción termocatalítica es necesario trabajar a mayores temperaturas (160 °C). Sin embargo, en dichas condiciones donde se presentan altas temperaturas, también se verán favorecidas ciertas reacciones secundarias, las cuales no favorecen al producto final, disminuyendo el rendimiento de la reacción.

El producto de reacción (mezcla de glicéridos con baja acidez, también llamado aceite de segunda generación) podría ser mezclado con el aceite de ingreso a la producción de biodiesel o en la industria oleoquímica, aumentando así el rendimiento global del proceso.

Se logra una mejoría significativa en la actividad del catalizador cuando se modifica la hidrofobicidad del mismo, lo cual hace que éste tienda a ubicarse en la interface del sistema en donde ocurre la reacción bifásica entre la glicerina y los ácidos grasos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Åkerman, C.O., Gabera, Y., Ghanid, N.A., Lämsäe, M., Hatti-Kaula, R. 2011. J. Mol. Catal. B Enzym. 72. 263-269.

Aracil, J. Corma, A. Rodriguez, M. Sánchez, N. 1994. WO/1994/013617.

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

Isbell, T.A., Kleiman, R., Beth, A. 1994. J. Am. Oil Chem. Soc., 71 (1994) 169-174.

Maquirriain, M.A. Querini, C.A. Pisarello, M.L. 2021. Chem. Engineering Research and Design 171. 86-99.

Meynen, V., Cool, P., Vansant E.F. 2009. Microp. Mesop. Mat. 125. 170-223.

Pouilloux, Y. Abro, S. Vanhove, C. Barrault, J. 1999. J. of Molecular Catalysis A: Chemical 149. 243-254.

Swern, D. 1979. Journal of the American Oil Chemists. Society 56. 770A-773A.

Ziriani, G.M. Lashgari, N. Badiei, A. 2015. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 397. 166-191.