

EMPLEO DE CATALIZADORES SBA-15 FUNCIONALIZADOS EN REACCIONES DE VALORIZACION DE GLICEROL

Sebastián D'Indio

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.

Área: Ingeniería
Sub-Área: Química
Grupo: X

Palabras clave: glicerol, acetilación, catalizadores

INTRODUCCIÓN

En el proceso de producción de biodiesel, aproximadamente un 10% del volumen del biocombustible corresponde a glicerol^[1]. Debido al incremento en la producción de biodiesel se ha llegado a una acumulación de glicerol en los mercados, bajando notablemente su precio, y además afectando la economía global del proceso productivo de biodiesel. Esto genera la búsqueda de un mejor aprovechamiento del glicerol, de modo de obtener productos de mayor valor agregado^[3]. Una alternativa interesante es producir aditivos que mejoran la viscosidad y comportamiento a bajas temperaturas del biodiesel^[4]. La acetilación de glicerol con ácido acético empleando catalizadores sólidos ácidos^[5] permite obtener mono, di y tri acetil glicerol^[6]. Especial interés ha despertado el empleo de los productos di y tri acetil glicerol (diacetina y triacetina) como aditivos para combustibles derivados del petróleo y biodiesel^[7].

OBJETIVOS

En este trabajo se estudia el comportamiento de diferentes sólidos en idénticas condiciones de reacción, analizando el efecto de diferentes niveles de acidez superficial, tipo de sitio ácido y fuerza, y estructura porosa del material. Los materiales ensayados son por un lado dos zeolitas protónicas microporosas, H-ZSM5 y H-Beta, con similar cantidad total de sitios ácidos pero con fuerzas diferentes. Por otro lado, se presentan resultados obtenidos con una sílice mesoporosa SBA-15 a la cual se le incorporan grupos funcionales propilsulfónicos.

METODOLOGIA

Preparación de catalizadores

La sílice mesoporosa SBA-15 se preparó de acuerdo al procedimiento descrito por Zhao et al.^[8]. Para lograr acidez en la superficie del catalizador se incorporaron grupos organosulfónicos empleando 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTS, Fluka) como precursor. El procedimiento se llevó a cabo mediante la técnica de sol-gel, por co-condensación de MPTS y tetraetilortosilicato TEOS (Aldrich) en presencia de poli(etilenglycol)-block-poli(propilenglycol)-block-poli(etilenglycol) (PE-PP-PE) (Aldrich), en medio ácido de HCl (Baker). La etapa de oxidación de los grupos mercaptopropil se realizó sumergiendo el sólido obtenido en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H₂O₂ 30% en vol) siguiendo la metodología descrita por Bossaert et al.^[9]. Los sólidos obtenidos se lavaron con etanol para eliminar el estructurante. A la muestra final se la denominó SBA-SO₃H.

En el caso de los materiales microporosos se emplearon zeolitas comerciales H-ZSM5 (CBV-3020E, Si/Al = 15) y H-Beta (UOP, Si/Al = 13).

Caracterización

Las propiedades texturales de los catalizadores se determinaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (SBA- SO_3H) o $250\text{ }^\circ\text{C}$ (zeolitas) en vacío, a una presión inferior a 3×10^{-2} mm Hg durante 3 h. El área se calculó de acuerdo a la ecuación de BET. El tamaño de mesoporos se estimó por el método BJH. El volumen de poro se toma en el punto de presión relativa $P/P_0 = 0.989$.

La acidez de los sólidos microporosos fue determinada mediante experiencias de desorción a temperatura programada de piridina (Py-TPD). Se pretrataron las zeolitas en flujo de N_2 (30 ml/min) a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. Luego se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente y se procedió a saturarla con piridina. El exceso de piridina fisiorbida se eliminó con N_2 aumentando la temperatura hasta $150\text{ }^\circ\text{C}$ y manteniendo durante 30 min. Finalmente se realizó la experiencia de TPD, calentando a $12\text{ }^\circ\text{C/min}$ en flujo de N_2 desde $150\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $750\text{ }^\circ\text{C}$. A la salida del reactor, la piridina desorbida fue convertida a metano en un reactor coalimentado con H_2 , empleando un catalizador de níquel, aumentando de esta manera la sensibilidad de la detección posterior por FID. En el caso de la sílice SBA- SO_3H , debido a que la presencia de grupos propilos en la superficie, interfiere con la determinación por TPD de piridina, la acidez en este material fue determinada por titulación potenciométrica.

Ensayos de Actividad

Las reacciones se efectuaron en fase líquida en un reactor discontinuo a $120\text{ }^\circ\text{C}$, con agitación y a presión atmosférica. Los reactivos empleados fueron glicerol Biopack 99,5% y ácido acético glacial Anedra 99,8%, usándose para la reacción una mezcla de los mismos con una relación molar acético a glicerina de 6:1. Previo a la reacción, los catalizadores microporosos (H-ZSM5 y H-Beta) fueron activados en mufla a $300\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la sílice SBA- SO_3H se trató a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Estas diferentes temperaturas de tratamiento se adoptaron para asegurar la eliminación de agua en las zeolitas y en la SBA funcionalizada, preservando en este material los grupos funcionales que se descomponen por encima de los $300\text{ }^\circ\text{C}$.

RESULTADOS Y DISCUSION

La acidez y las propiedades texturales son las que mayor influencia tienen sobre el comportamiento catalítico. Los perfiles de TPD de piridina de las zeolitas (Figura 1) indican que la cantidad total de sitios ácidos que presentan es similar, siendo la misma proporcional al área bajo la curva del TPD. Una mayor temperatura necesaria para desprender la piridina se asocia con sitios ácidos más fuertes. De esta manera, la zeolita H-ZSM5 presenta una acidez considerablemente más fuerte que la H-Beta,

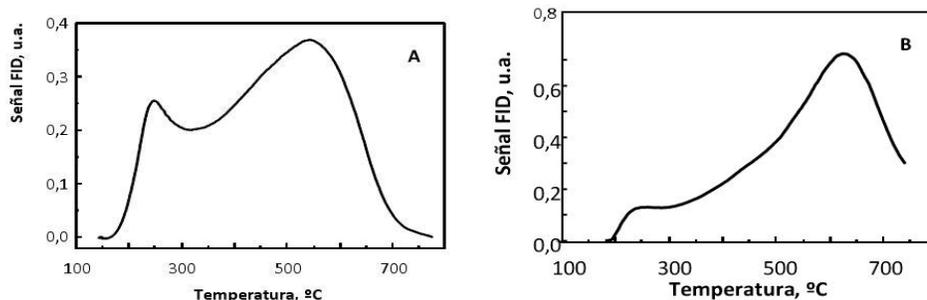


Figura 1. TPD piridina catalizadores H-BETA (A) y H-ZSM5 (B).

teniendo en cambio esta última una proporción importante de sitios de fuerza moderada y débil. En el caso de la SBA-SO₃H, el elevado potencial inicial indica que los sitios ácidos son fuertes (Fig. 2). Además, el punto de inflexión permite estimar una cantidad total de sitios ácidos superior a las zeolitas. Para este catalizador, todos los sitios ácidos poseen la misma fuerza y accesibilidad, a diferencia de lo que ocurre en las zeolitas microporosas. Los valores de acidez, superficie y tamaño de poros de los catalizadores se resumen en la Tabla 1.

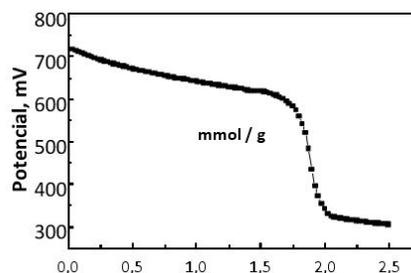


Figura 2. Curva titulación potenciométrica SBA-SO₃H.

Tabla 1. Caracterización de catalizadores.

Catalizador	Acidez (mmol/g)	Tamaño de poro (Å)	Area BET (m ² /g)	Densidad sitios ácidos (μmol/m ²)
SBA-SO ₃ H	1,8 ^(a)	32	366	4,9
H-ZSM5	0,97 ^(b)	5,6	450	2,2
H-BETA	1,08 ^(b)	5,6 - 7	580	1,9

(a) Titulación potenciométrica (b) TPD de piridina.

La acetilación de glicerol comprende reacciones consecutivas que llevan a la formación de MA, DA y TA además de agua^[10]. Estas están limitadas por el equilibrio a una dada temperatura, y el tiempo de reacción al que se alcanza dicho equilibrio va a depender de la efectividad del catalizador para convertir el glicerol, variando también la distribución de productos. En la Figura 3 se observa que el catalizador SBA-SO₃H logra prácticamente la máxima conversión de glicerina a la hora de reacción, mientras que en las zeolitas se requieren tiempos superiores a las 4 horas^[11]. El catalizador mesoporoso no solo funcionó mejor por su mayor cantidad de sitios totales, sino por la elevada fuerza de los mismos. Sin embargo, para poder analizar el efecto de la fuerza de los sitios por separado, deben compararse materiales con igual cantidad total de sitios y propiedades texturales similares, siendo el caso de las zeolitas estudiadas. Entre estos dos catalizadores, la H-ZSM5 con sitios más fuertes resultó ser más activa. La selectividad hacia los productos deseados se va a ver favorecida cuanto más rápido se logre la conversión de glicerol a MA, ya que a partir de ésta se generan DA y finalmente TA por reacciones consecutivas.

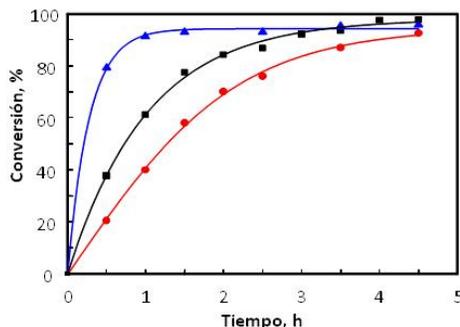


Figura 3. Conversión de glicerol vs tiempo de reacción H-Beta (●), H-ZSM5 (■) y SBA-SO₃H (▲).

En la Figura 4 se muestran los perfiles de distribución de productos en el tiempo para los tres catalizadores. La composición de equilibrio alcanzada difiere en cada caso, dependiendo del comportamiento del sólido en reacción y su capacidad para extender en mayor grado la acetilación de la molécula de glicerol. A las 4,5 h de reacción, la selectividad a TA fue máxima para el catalizador SBA-SO₃H (32%), mientras que fue mínima la cantidad de MA para este material (13%) (Figura 4A). Esto se debe a la rápida conversión de glicerol lograda y la disponibilidad de sitios ácidos fuertes y espacio en los mesoporos para generar mayor cantidad de DA y TA. Este catalizador con excelente comportamiento en reacción fue separado y sometido a un nuevo ciclo

de reacción. Se observó una pérdida de actividad. No obstante, los resultados obtenidos (Figura 4A, símbolos vacíos) indican que a las 2,5 horas de reacción se obtiene la misma conversión que a 0,5 h en el primer ciclo. Por lo tanto puede concluirse que el catalizador sufre una desactivación de sitios no selectiva. Esto no ocurre en el caso de las zeolitas. Si bien la zeolita H-ZSM5 presentó una actividad levemente superior a la H-Beta, la cantidad de MA presente al final de la reacción fue la más alta de los tres materiales (por encima del 40%) y similar a la cantidad de DA, siendo muy baja la producción de TA.

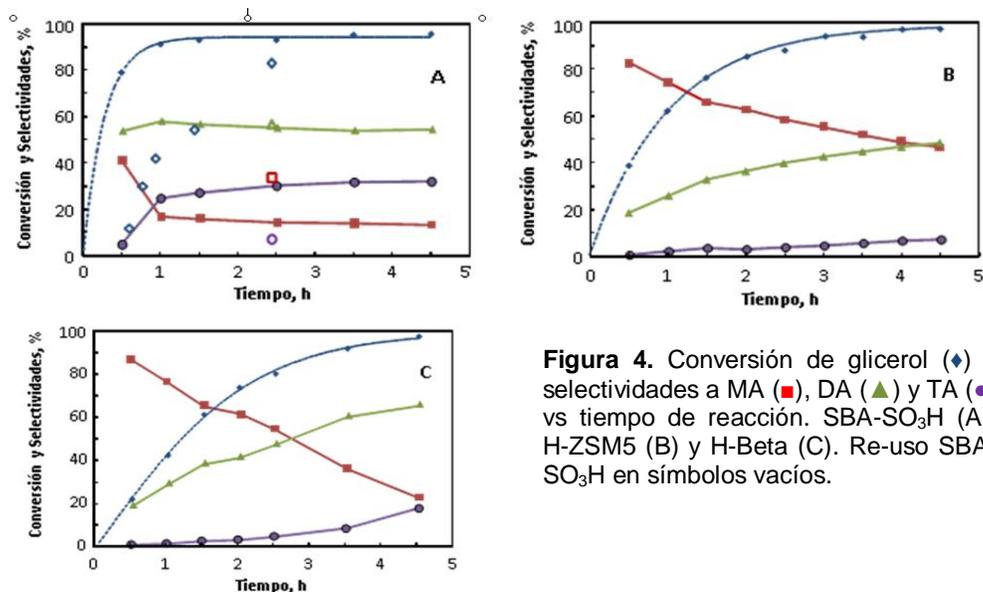


Figura 4. Conversión de glicerol (♦) y selectividades a MA (■), DA (▲) y TA (●) vs tiempo de reacción. SBA-SO₃H (A), H-ZSM5 (B) y H-Beta (C). Re-uso SBA-SO₃H en símbolos vacíos.

CONCLUSIONES

El catalizador con mayor fuerza y cantidad de sitios ácidos SBA-SO₃H fue el más activo. El bajo tiempo de reacción necesario para convertir el glicerol a monoacetina permitió las acetilaciones sucesivas para obtener buenos rendimientos a los productos de interés diacetina y triacetina. Esto también fue favorecido por el mayor espacio disponible en los mesoporos de este material para la producción de estas moléculas ramificadas. Entre las zeolitas, la mayor actividad de la H-ZSM5 se relaciona con la mayor fuerza ácida de sus sitios. Sin embargo la estructura microporosa de canales bidireccionales no resulta adecuada para la producción de moléculas voluminosas, quedando gran cantidad de monoacetina sin convertir. La H-Beta, si bien fue menos activa debido a poseer sitios ácidos no tan fuertes, posee una estructura tridimensional con cavidades que si promueven la formación de esas moléculas.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

1. H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.X. Fan, G.Q. Lu. Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 527-549.
2. M. Ayoub, A. Z. Abdullah, Renew. Sust. Energy Rev. 16 (2012) 2671-2686.
3. Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen. Chem. Rev. 108 (2008) 5253-5277.
4. J.A. Melero, R.V. Grieken, G. Morales, M. Paniagua. Energy Fuels 21 (2007) 1782-1791.
5. V.L.C. Goncalves, B.P. Pinto, J.C. Silva, C.J.A. Mota. Catal. Today 133 (2008) 673-677.
6. Galan, Bonet, Sire, Reneaume, Ples. Bioresour. Technol. 100 (2009) 3775-3778.
7. J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, J. Bustamante. Fuel 89 (2010) 2011-2018.
8. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, Chmelka, Stucky. J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6024-6036.
9. Bossaert, De Vos, Van Rhijn, Bullen, Grobet, Jacobs. J. Cat. 182 (1999) 156-164.
10. M. Khayoon, S. Triwahyono, B.H. Hameed, A.A. Jalil. Chem. Eng. J. 243 (2014) 473-484.
11. Balaraju, Nikhitha, Jagadeeswaraiiah. Fuel Processing Technology 91 (2010) 249-253