

16. Ciencias e ingeniería de los materiales

Estudio de catalizadores mesoporosos para la acetilación de glicerol

Tonutti, Lucas ¹; Dalla Costa, Bruno ²

¹ autor; ² orientador

ltonutti@fiq.unl.edu.ar ; bdallacosta@fiq.unl.edu.ar

Facultad de Ingeniería Química

Universidad Nacional del Litoral

Resumen

La acetilación de glicerol para obtener mono-, di- y triacetilglicerol es una reacción de esterificación catalizada por ácidos. Dado que en el uso de materiales ácidos microporosos la reacción se ve obstaculizada por impedimentos estéricos, se ensayaron materiales mesoporosos utilizando dos aproximaciones distintas: Por un lado, un método *top-down*, consistente en la generación de mesoporos por tratamiento con álcali sobre sílice microporosa ácida tipo MFI, y por otra parte un método *bottom-up* que implica la síntesis a partir de precursores líquidos y en presencia de surfactante de sílice mesoporosa tipo SBA con grupos ácidos incorporados en sus paredes.

En ambos materiales se lograron tamaños de poro del orden de los 10 nanómetros y niveles de acidez de entre 0,5 y 1,5 mmol/g. Sin embargo, en las zeolitas los sitios activos quedaron ubicados mayoritariamente en los microporos, resultando la generación de mesoporosidad en un incremento nulo de la actividad. Por el contrario, las sílices tipo SBA presentaron elevada actividad, aproximándose a la de los catalizadores homogéneos comerciales.

Palabras clave: catálisis, mesoporos, acetilación, glicerol

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.

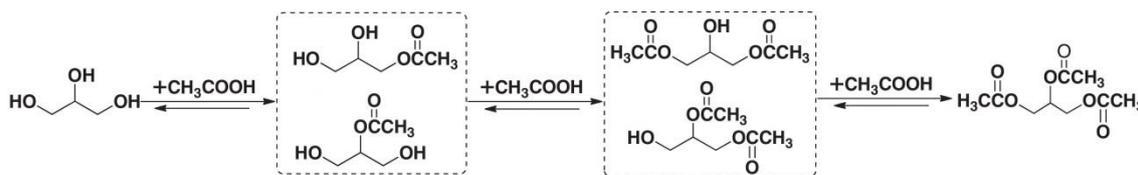


Figura 1. Reacciones de acetilación de glicerol.

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 (Liao y cols., 2010).

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 cols., 2009; Russbuedt y cols., 2010), incluyendo óxidos inorgánicos como zeolitas, alúmina y ácido níobico, resinas ácidas (Amberlyst o Nafion), sulfato zirconia, y heteropoliácidos. Según Bedogni y cols. (2017), son más apropiados los materiales con sitios ácidos de Brønsted.

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.

Materiales y Métodos

Síntesis de sílices tipo SBA-15 con grupos sulfónicos

Los materiales fueron sintetizados según el método descrito por Margolese y cols. (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 hora de prehidrólisis del TEOS. Se prosiguió con tratamiento hidrotérmico a 130 °C por 24 horas 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 isothermas 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

Tabla 1: Propiedades texturales de los materiales estudiados.

Material	Superficie específica (m ² /g)			Volumen de poros (cm ³ /g)			D _{poro} nm
	S _{BET}	S _{micro}	S _{meso}	V _P	V _{micro}	V _{meso}	
Z15(0)	391	275	116	0,229	0,120	0,109	-
Z15(0.2)	391	266	124	0,274	0,125	0,150	9,4
Z15(0.3)	373	279	94	0,286	0,127	0,159	11,5
Z15(0.4)	391	271	121	0,302	0,126	0,176	13,0
S5	549	21	528	1,10	<0,01	1,10	10,5
S10	623	9	614	1,13	<0,01	1,13	9,5
S15	422	15	407	0,78	<0,01	0,78	10,4

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). La carga de grupos propilmercaptano y propilsulfónico fue cuantificada por análisis termogravimétrico (TGA).

Las medidas de acidez en los materiales se realizaron por desorción a temperatura programada de piridina (Py-TPD) y colidina (CoI-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 y Discusión

Las principales propiedades texturales y ácidas de los sólidos se resumen en la tabla 1.

En el caso de las zeolitas modificadas, los espectros XRD (Figura 2)

demonstraron que se preservó la estructura cristalina de la zeolita de partida. Por otra parte, los espectros SAXS de las sílices (Figura 3) mostraron que todas poseen una mesoestructura con ordenamiento de tipo hexagonal 2D, presentando la muestra S15 un espectro que se corresponde con la superposición de dos estructuras de este tipo.

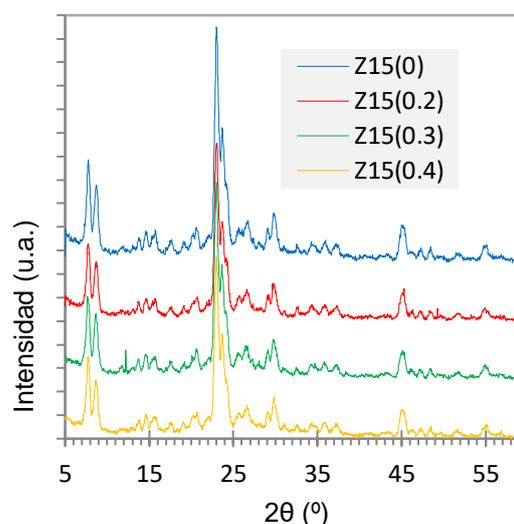


Figura 2. Espectros XRD de las zeolitas estudiadas

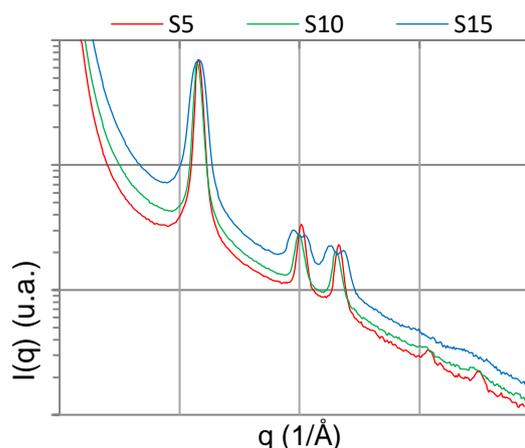


Figura 3. Espectros SAXS de las sílices estudiadas

Los análisis de sortometría de N₂ (Figuras 4 y 5) resultaron isothermas tipo IV con bucles de histéresis tipo H2 según la clasificación IUPAC, fenómeno asociado a la presencia de mesoporos, con excepción de la zeolita de partida Z15(0) que presentó un bucle tipo H4, que se asocia con porosidad de tipo interpartícula. Se observa por lo tanto que, con el tratamiento alcalino, se elimina esta porosidad (probablemente debido a la desagregación de las partículas) y se forman nuevos mesoporos dentro de las partículas.

La tabla 2 presenta las propiedades ácidas de las zeolitas modificadas, mientras que la figura 6 muestra sus perfiles de TPD. Se aprecia poco cambio en la acidez específica del material con el tratamiento, así como también la no generación de sitios accesibles a moléculas voluminosas en los mesoporos.

La relación Silicio:Aluminio no se modifica en gran medida, en concordancia con lo reportado por Groen y cols., 2004. Relaciones Si:Al menores a 25 en el material de partida limitan la desilicación, obteniéndose una mayor generación de mesoporosidad para relaciones entre 25 y 50, y un ataque poco selectivo y destructivo ante proporciones mayores.

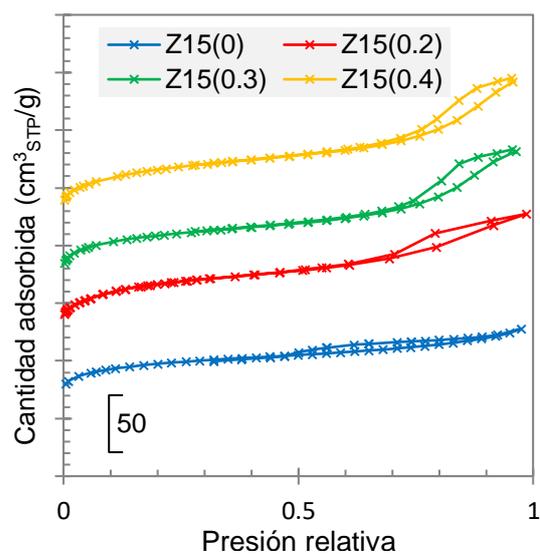


Figura 4. Isothermas de adsorción de N₂ de las zeolitas estudiadas.

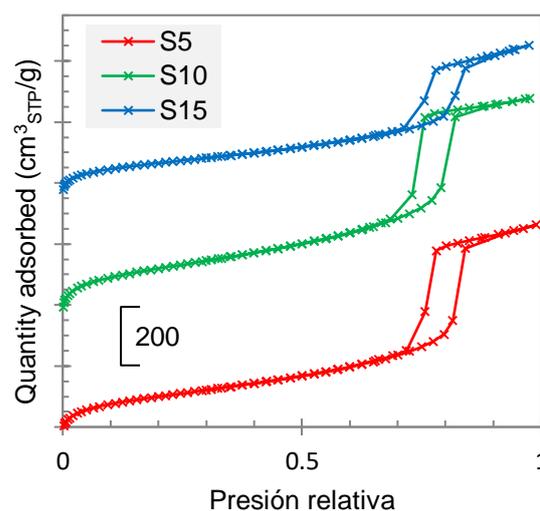


Figura 5. Isothermas de adsorción de N₂ de las sílices estudiadas

Tabla 2. Propiedades ácidas de las zeolitas modificadas

Material	Si/Al	Acidez (mmol/g)	
		Py-TPD	Col-TPD
Z15(0)	15,04	1,44	0,23
Z15(0.2)	15,02	1,34	0,13
Z15(0.3)	15,38	1,33	0,10
Z15(0.4)	15,46	1,01	0,13

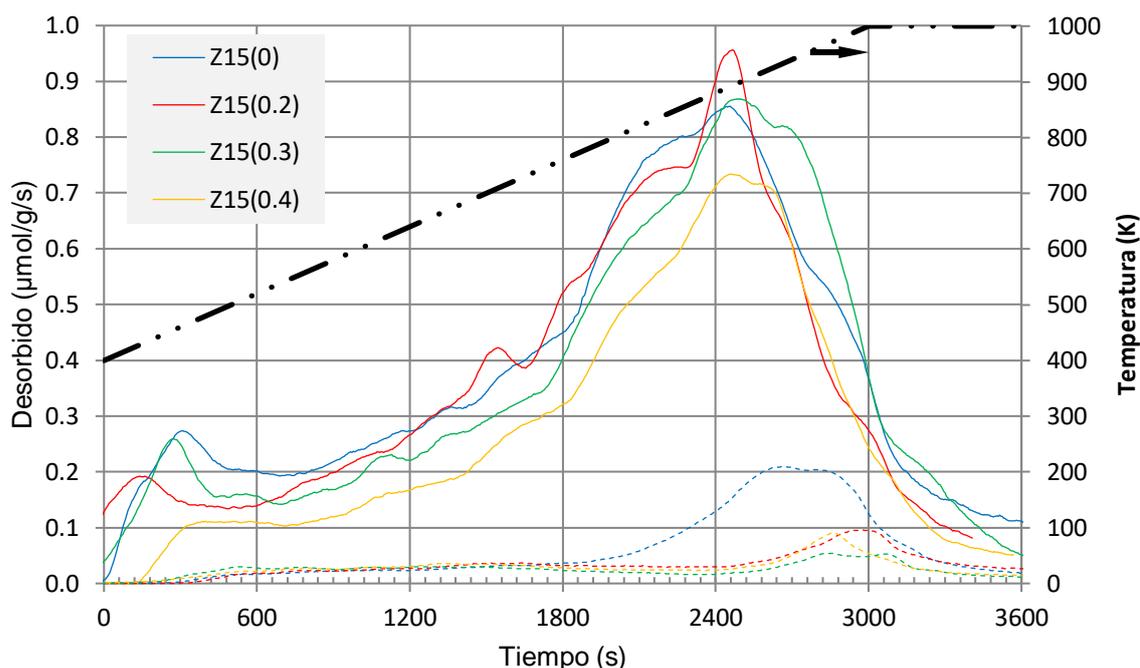


Figura 6. TPD de las zeolitas estudiadas. En líneas continuas los perfiles de desorción de piridina (Py-TPD) y en líneas discontinuas los de colidina (Col-TPD). En línea de puntos y trazos se muestra el programa de temperatura empleado

La tabla 3 muestra los resultados de acidez y composición de las sílices SBA-15, mientras que la figura 7 presenta los perfiles de DTG de las mismas. Las pérdidas de masa centradas en 80°C se asociaron a la pérdida de agua adsorbida y las ubicadas alrededor de 180 °C se corresponderían con restos de surfactante no extraído, mientras que las pérdidas a temperaturas más elevadas se vinculan con los grupos funcionales. Según Margolese y cols., las señales cercanas a los 350 °C corresponden a grupos mercaptopropilo, es decir a precursor funcional no oxidado, y las señales cercanas a 500 °C se asocian con grupos propilsulfónicos y, por lo tanto, a una oxidación exitosa del precursor.

Tabla 4. Propiedades ácidas de las sílices mesoporosas tipo SBA-15

Material	S/Si	Acidez (mmol/g)	%SO ₃ H
S5	0,029	0,37	100
S10	0,052	0,81	100
S15	0,080	0,48	56,5

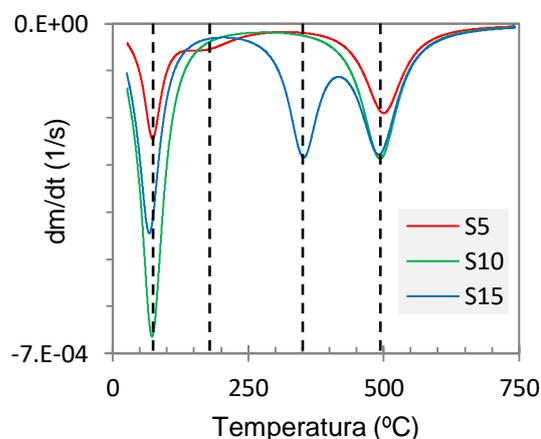


Figura 7. Perfiles DTG de muestras tipo SBA-15

En la figura 8 se presentan los resultados de conversión de glicerol y selectividad a triacetilglicerol para los ensayos de reacción. En primer lugar se presentan los casos de la reacción sin catalizador (blanco) y catalizada con ácido metanosulfónico (MeSA), que resultan útiles para comparar los resultados obtenidos con los materiales preparados. En el ensayo blanco, la reacción es 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 metanosulfónico 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 con un ácido de naturaleza similar a los grupos funcionales en fase homogénea.

En la figura 8b 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 blanco. 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 es atribuido a la ausencia de sitios ácidos en los mesoporos, lo que impediría que se formen los productos más sustituidos.

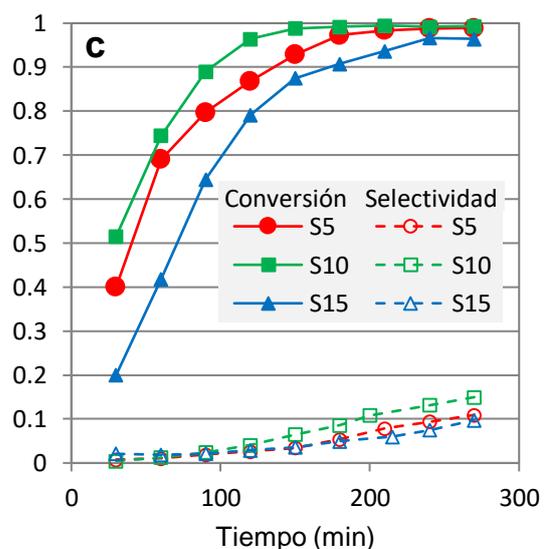
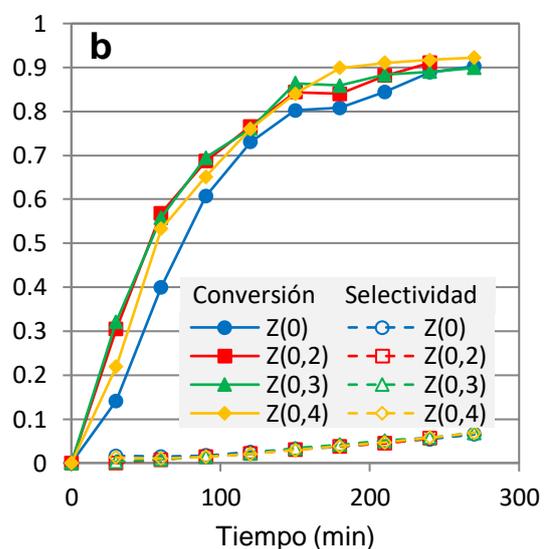
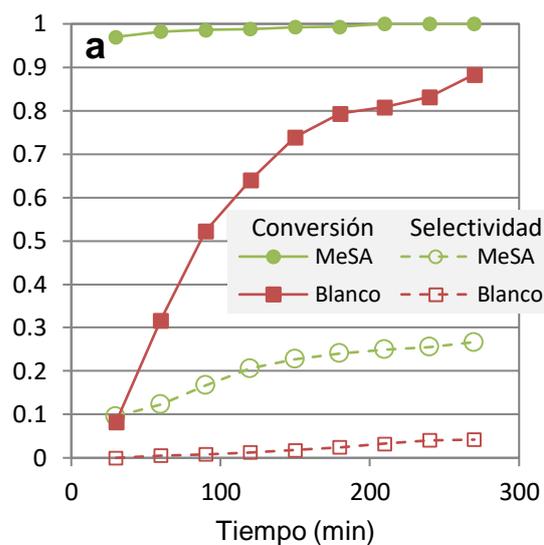


Figura 8. Actividad catalítica

Esta hipótesis puede ser sostenida

al observar los resultados obtenidos para las sílices mesoporosas funcionalizadas (Figura 8c), 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. Respecto a la muestra S15, a pesar que se verificó la mayor incorporación de grupos azufrados, el análisis TGA muestra una oxidación incompleta de los mismos, que se correlaciona con su menor acidez relativa. Cattaneo y cols. (2016) reportaron la formación de enlaces disulfuro entre grupos funcionales en materiales con cargas mayores a 10%, los cuales pueden resistir la oxidación y no convertirse en sitios ácidos activos.

El hecho que S5 presentara mayor actividad que S15 a pesar de tener una acidez sensiblemente menor, hace suponer que los defectos de ordenamiento observadas por SAXS involucran la pérdida de accesibilidad a parte de los sitios.

Cabe destacar que luego de los ensayos catalíticos, se recuperaron los sólidos y se comprobó mediante ED-XRF que la relación S/Si se mantuvo constante, mostrando así que los grupos funcionales se mantuvieron anclados al soporte.

Conclusiones

Se comprobó que el tratamiento alcalino sobre zeolitas ZSM-5 con relación Si/Al:15 en las condiciones empleadas es efectivo para generar mesoporos en las partículas sin afectar significativamente la cristalinidad de la estructura. Sin embargo, la mayor parte de los sitios ácidos continúan presentes en los microporos, por lo que no se observa mejora en la actividad catalítica para una reacción cuya velocidad se ve condicionada por impedimentos estéricos dentro los canales.

Por otra parte, materiales sintetizados de manera de contar con mesoporos de tamaño similar al generado en las zeolitas pero con sitios ácidos ubicados en sus paredes presentaron una mejora sustancial en la actividad catalítica, aproximándose a los niveles de conversión y selectividad logrados con ácidos homogéneos. A pesar de que la actividad mejora con la acidez, una mayor incorporación de precursores de sitios ácidos durante la síntesis dio lugar a un material con defectos estructurales y peor comportamiento catalítico.

Bibliografía

Bedogni, G. A., Acevedo, M. D., Aguzín, F., Okulik, N. B., Padró, C. L., 2017, Synthesis of bioadditives of fuels from biodiesel-derived glycerol by esterification with acetic acid on solid catalysts. Environmental Technology (United Kingdom), Article in press, 1-12. doi:10.1080/09593330.2017.1345986.

Cattaneo A. S., Ferrara C., Villa D. C., Angioni S., Milanese C., Capsoni D., Grandi S., Mustarelli P., Allodi V., Mariotto G., Brutti S., Quartarone E., 2016, SBA-15 mesoporous silica highly functionalized with propylsulfonic pendants: A through physico-chemical characterization. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 219-229.

Groen J. C., Jansen J. C., Moulijn J. A., Pérez-Ramírez J., 2004. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. Journal of Physical Chemistry B, 108, 13062-13065.

Liao X., Zhu Y., Wang S., Chen H., Li Y., 2010. Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. Applied Catalysis B: Environmental, 94, 64-70.

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.

Russbuedt B. M. E., Hoelderich W. F., 2010. New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol, Journal of Catalysis, 271, 290-304.

Financiamiento

Universidad Nacional del Litoral, proyecto CAI+D n° 50420150100046LI. "Biorefinerías: Desarrollo de catalizadores mesoporosos ácidos para la obtención de biocombustibles y productos de alto valor agregado"