

Acetilación de glicerol crudo en fase homogénea empleando ácido acético

Minetto Agustina, Orsetti Santiago, Perez Federico M., Gatti Martin N., Pompeo Francisco*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP - Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA)

*francisco.pompeo@ing.unlp.edu.ar

Objetivo

Evaluar la reacción de acetilación de glicerol con ácido acético en fase homogénea, sin utilizar catalizadores, empleando muestras de glicerol crudo provistas por distintas empresas de la provincia de Buenos Aires.

Parte experimental

Caracterización de muestras de glicerol crudo

- El pH se determinó empleando 1 g de glicerol crudo disuelto en 50 ml de agua destilada utilizando un pH-metro digital (Ohaus ST20, Greifensee, Suiza) a temperatura ambiente.
- La densidad fue determinada empleando un picnómetro a temperatura ambiente (ASTM 891-95).
- Las concentraciones de glicerol y metanol fueron determinadas por cromatografía gaseosa utilizando un equipo Shimadzu GCMS-QP505A (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan) equipado con una columna capilar Elite PE-WAX y detector FID.
- El contenido de agua fue medido empleando un titulador de Karl-Fisher (SI Analytics TitroLine Alpha 20 Plus, Xylem Analytics, Weilheim, Germany) de acuerdo a la norma ISO 760-1978.
- El contenido de cenizas fue determinado quemando 1 g de glicerol crudo en mufla a 750 °C por 3 h (ISO 2098-1972).
- El contenido de materia orgánica no glicerol (MONG) fue determinada mediante la siguiente ecuación:

$$MONG (\%) = 100 - \text{contenido glicerol} (\%) - \text{contenido cenizas} (\%) - \text{contenido de agua} (\%)$$

Ensayos de reacción

Los ensayos de reacción se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de 150 ml, provisto de dos resistencias eléctricas para su calefacción y platina de agitación.

En cada ensayo se emplearon las muestras de glicerol (G) crudo con 4 g de ácido acético (AA) y relaciones molares AA/G = 6. Todos los ensayos se llevaron a cabo a 120 °C y una presión inicial de nitrógeno de 20 bar.

Resultados y discusión

Caracterización de muestras de glicerol crudo

| Muestra | pH | Densidad (g ml ⁻¹) | Composición (%p/p) | | | | |
|---------|------|--------------------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------|-------------------|
| | | | Glicerol | H ₂ O | Cenizas | MeOH | MONG ^g |
| A | 6.0 | 1.2783 | 77.39 | 19.30 | 0.71 ^a | 0.29 | 2.31 |
| B | 5.0 | 1.2754 | 80.58 | 12.00 | 4.00 ^b | 0.15 | 3.27 |
| C | 6.0 | 1.2574 | 79.26 | 11.00 | 4.00 ^c | 2.00 | 3.74 |
| D | 9.0 | 1.1367 | 52.66 | 18.00 | 2.70 ^d | 10.48 | 16.16 |
| E | 6.0 | 1.2080 | 77.20 | 10.97 | 6.00 ^e | 0.00 | 5.83 |
| F | 12.0 | 1.1560 | 77.59 | 0.24 | 3.22 ^f | 6.28 | 12.67 |
| R | 6.0 | 1.1863 | 79.08 | 20.92 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

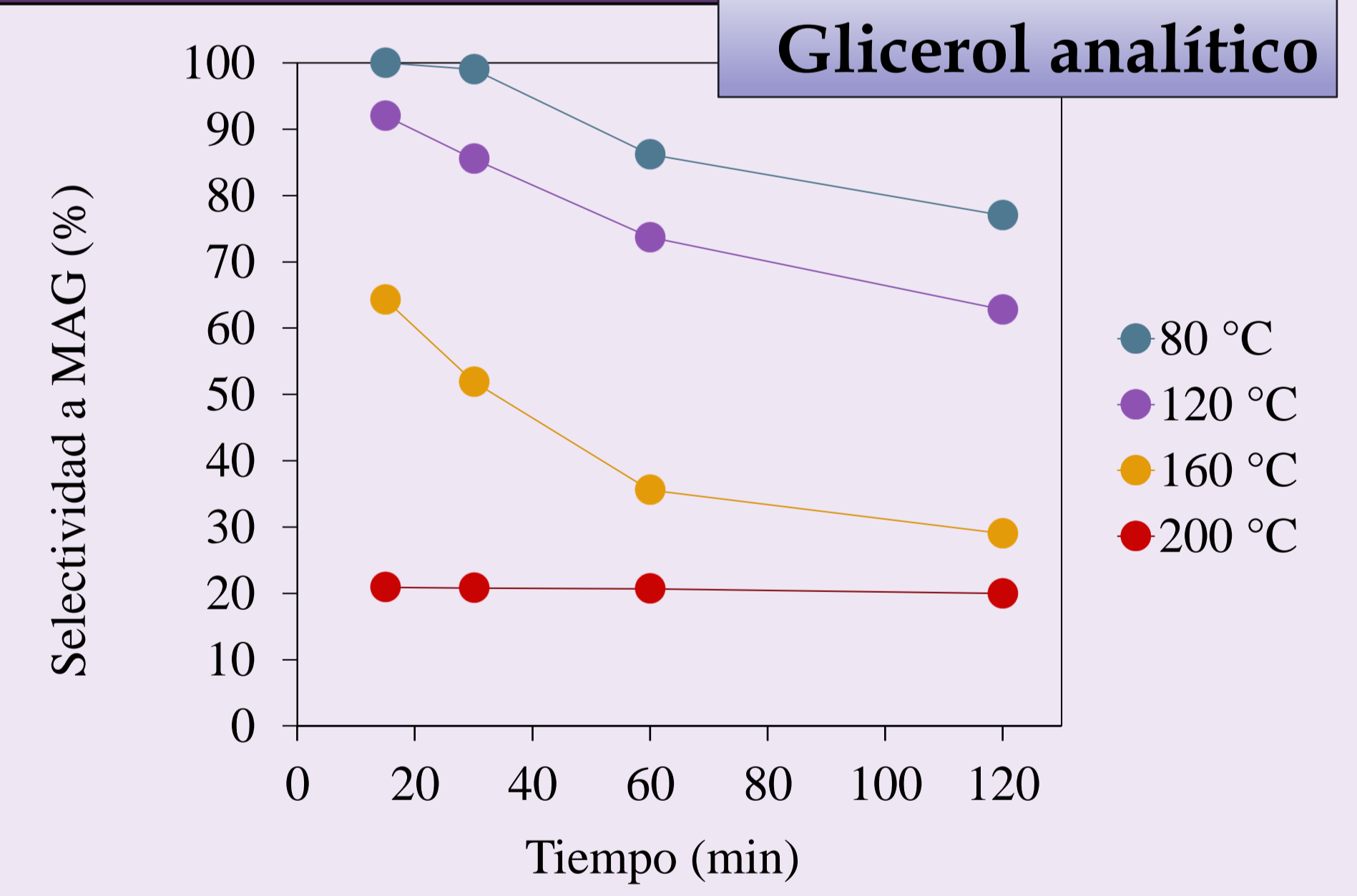
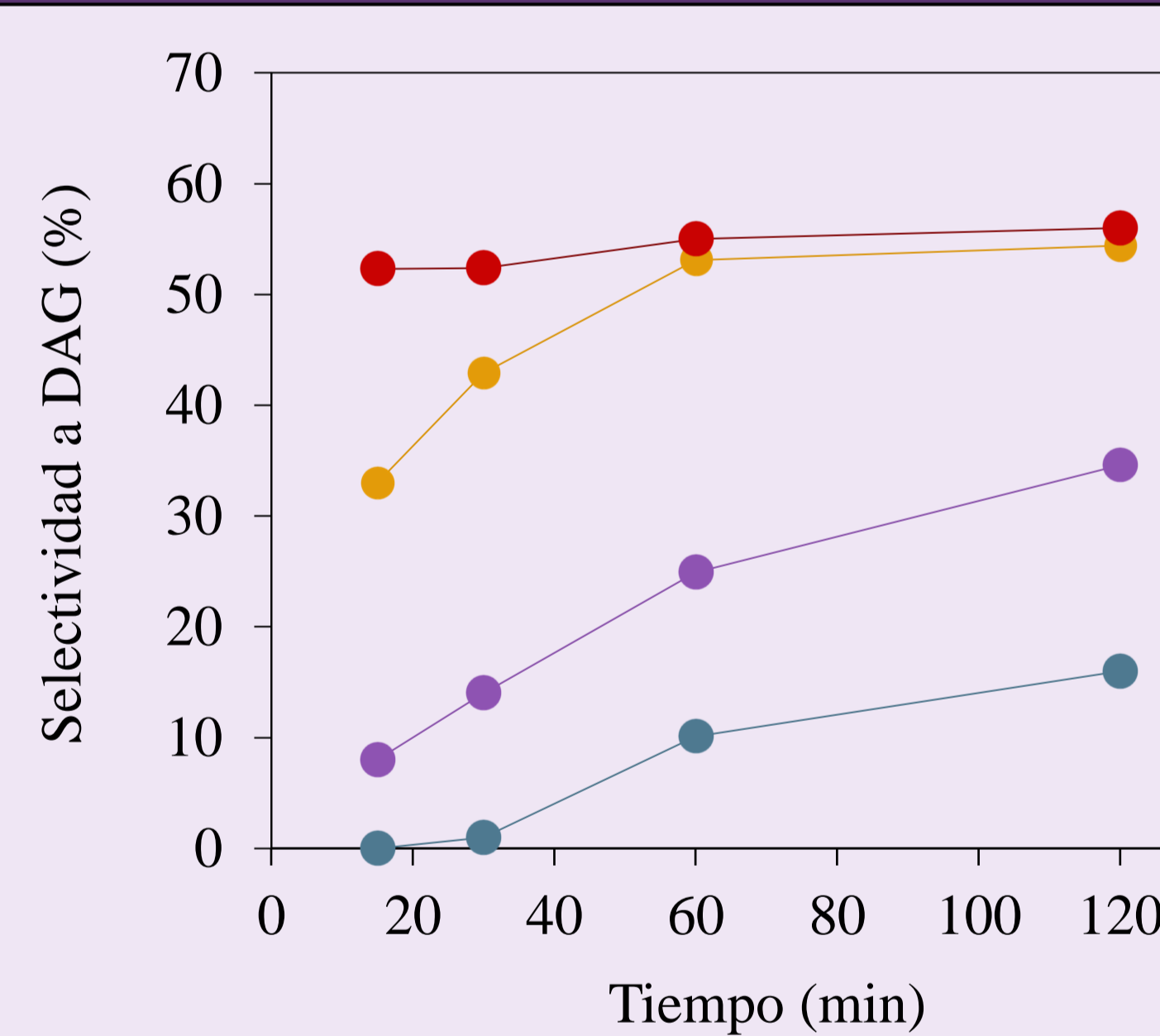
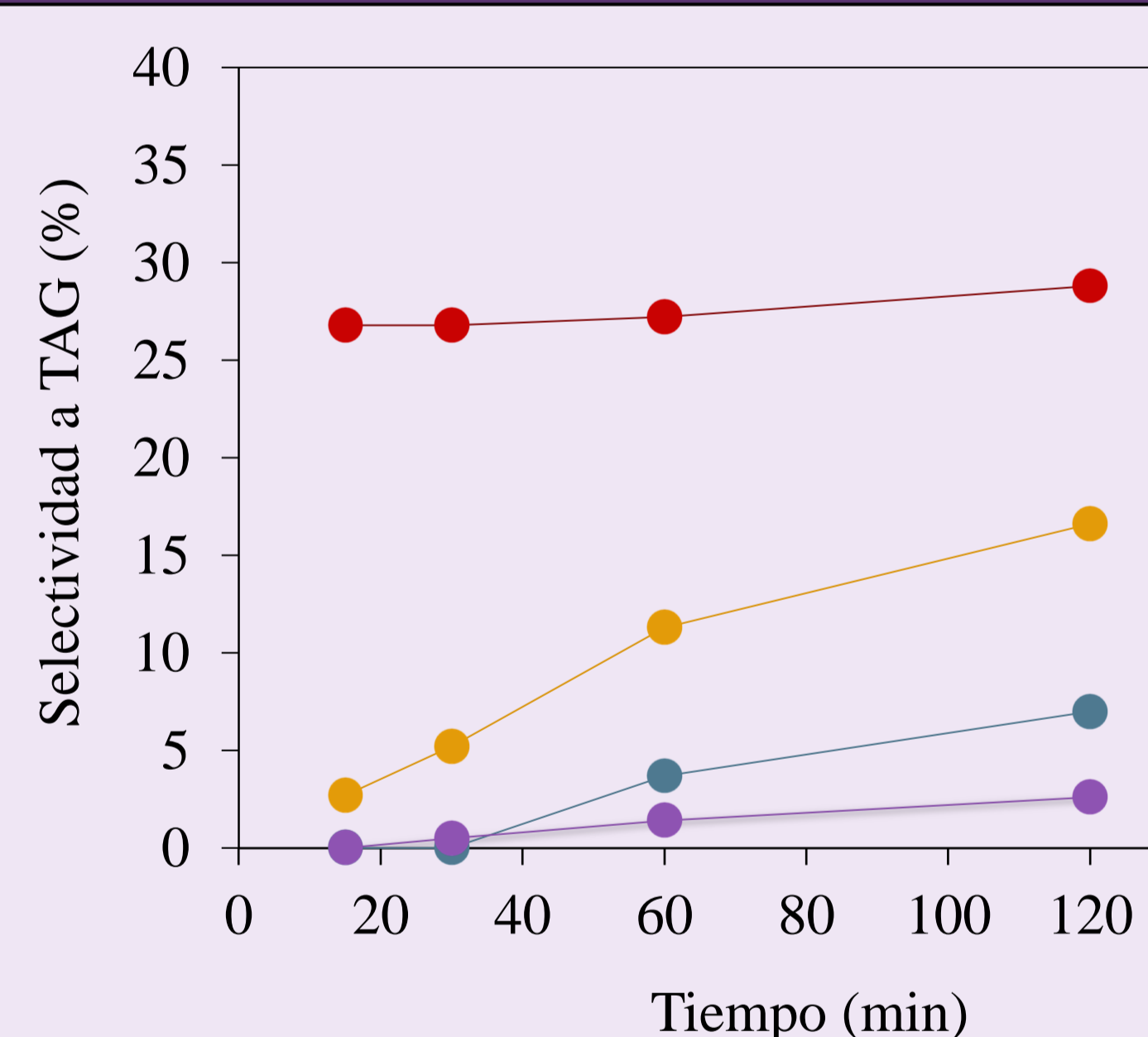
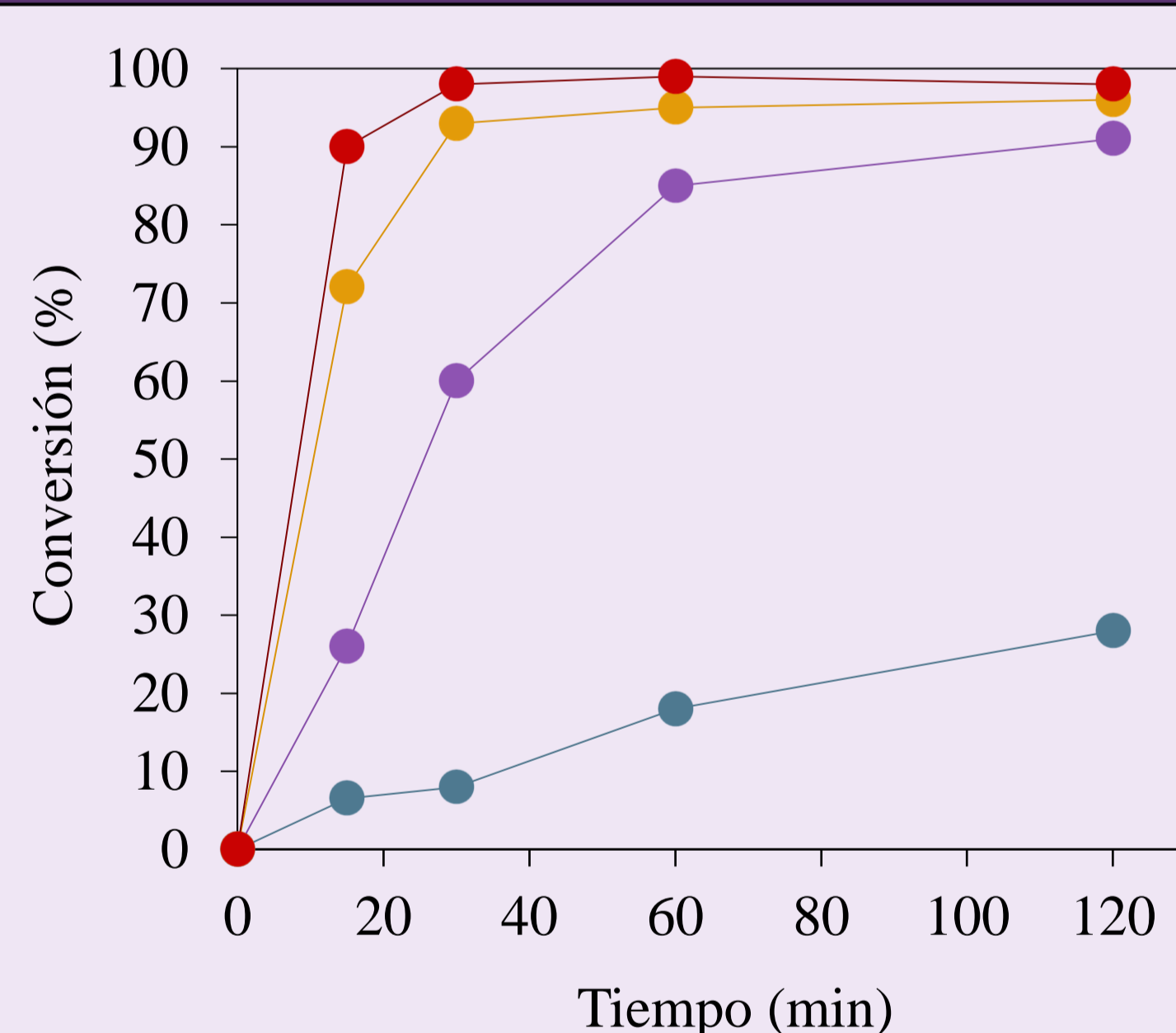
^a NaCl ^b Na₂SO₄ ^c NaCOOH ^d NaOH ^e NaCl ^f NaOH

^g el contenido de MeOH (%p/p) se ha descontado del contenido total de MONG (%p/p)

- En todos los casos el contenido de agua no supera el 20 %p/p, con excepción del glicerol D en donde la concentración es más baja (53 %p/p). Para esta muestra, el menor contenido de glicerol concuerda con el menor valor de densidad medida entre las diferentes muestras.
- Con respecto al MeOH, el contenido máximo hallado es 10 %p/p en la muestra D, mientras que no hay MeOH en la muestra E.
- El contenido de MONG alcanza una concentración máxima del 16 %p/p en la muestra D.

- Las muestras D y F no han sido neutralizadas (pH > 7). Su contenido de cenizas se basa en el remanente de NaOH que proviene del proceso de producción del biodiesel.
- Las muestras A, C y E, presentan un pH = 6, que indica que han sido neutralizadas post reacción y sus cenizas derivan de las sales formadas por neutralización. Las muestras A y E contienen NaCl producto de la neutralización con HCl, y la muestra B contiene Na₂SO₄ por neutralización con H₂SO₄. La muestra C fue neutralizada con HCOOH, lo que explica la presencia de NaCOOH.

Ensayos de reacción



La conversión aumenta en función del tiempo. Además, se obtienen conversiones mayores cuanto mayor es la temperatura. Para las curvas entre 80 y 160 °C se observa que, a medida que transcurre el tiempo, la selectividad a MAG disminuye conjuntamente con un aumento en la selectividad a DAG y a TAG. A 200 °C no se observan cambios en la selectividad con respecto al tiempo.

Glicerol crudo

| Muestra | X (%) | S _{MAG} (%) | S _{DAG} (%) | S _{TAG} (%) |
|---------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|
| A | 42,5 | 86,2 | 13,5 | 0,3 |
| B | 61,0 | 75,8 | 23,2 | 1,1 |
| C | 30,2 | 85,4 | 14,3 | 0,3 |
| D | 33,0 | 88,8 | 11,0 | 0,2 |
| E | 49,8 | 84,5 | 15,1 | 0,4 |
| F | 36,5 | 88,2 | 11,6 | 0,2 |
| R | 45,7 | 85,3 | 14,4 | 0,3 |

La muestra de referencia (R) posee un 80 %p/p de glicerol analítico en agua

- La muestra C presenta una conversión menor a la muestra de referencia, que fue neutralizada con ácido fórmico y sus cenizas se basan en restos de NaCOOH. La hidrólisis del ion COOH⁻ genera grupos OH⁻ que neutralizan al ácido acético.

- El agua tiene un efecto adverso sobre la conversión.
- Las muestras A y E poseen un contenido similar de glicerol al de la muestra R y fueron neutralizadas con HCl, siendo sus cenizas consistentes de NaCl. Los resultados indican que la presencia de esta sal no tiene influencia sobre conversión de glicerol y selectividad hacia los productos de la acetilación en fase líquida homogénea.
- La muestra B tiene un menor contenido de agua que la muestra R y ha sido neutralizada con H₂SO₄, dando lugar a la formación de Na₂SO₄ como parte de sus cenizas. Dado que presenta una conversión similar a la del glicerol analítico, pero contiene un 12% de agua, se concluye que la presencia de Na₂SO₄ tiene un efecto positivo sobre la conversión de glicerol.
- Las muestras D y F presentan un pH básico debido a restos de NaOH. Éstas presentan menores valores de conversión que la muestra R debido a que el NaOH neutraliza parte del ácido acético utilizado para acetilar el glicerol.

Conclusión: El agua en la solución de glicerol inicial impacta negativamente sobre la conversión de glicerol, al igual que los restos de NaOH provenientes de la síntesis del biodiesel y el NaCOOH generado por neutralización del NaOH con ácido fórmico. La presencia de NaCl no tiene efecto sobre la actividad catalítica, mientras que la presencia de Na₂SO₄ tiene un impacto benéfico sobre la velocidad de reacción, aumentando tanto la conversión como la selectividad a acetilglicerol.