

ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL CRUDO CON ÁCIDO ACÉTICO EN FASE HOMOGÉNEA

S. E. Orsetti, A. Minetto, F. M. Perez, M. N. Gatti, F. Pompeo

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA) - Laboratorio Calle 50 N° 184, 1900, La Plata,

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

Palabras claves: BIOMASA, BIORREFINERÍAS, GLICEROL, ESTERIFICACIÓN, ACETILGLICEROLES.

RESUMEN

La gran disponibilidad de glicerol en Argentina promueve un creciente interés en su uso como materia prima para producir productos de mayor valor agregado. Dado el actual contexto y en vistas de usar al glicerol crudo directamente como materia prima para evitar etapas de purificación adicionales, en el presente trabajo se estudió la esterificación de glicerol con ácido acético en fase homogénea para dar los acetilglicerol (MAG, DAG y TAG) a partir de muestras de glicerol crudo de distintas industrias de la provincia de Buenos Aires. La caracterización por cromatografía gaseosa, titulación y análisis químico cuantitativo permitieron conocer que el glicerol crudo cuenta con agua, metanol, cenizas y materia orgánica no glicerina como impurezas. Se llevaron a cabo ensayos de reacción del glicerol analítico y de las muestras de glicerol crudo en rangos de 15-120 min y 80-200 °C en relaciones molares acético/glicerol = 6. Los ensayos en glicerol analítico determinaron que la selectividad a MAG son siempre mayores a las selectividades a DAG y a TAG al inicio de la reacción. La presencia de agua, NaOH y NaCOOH son perjudiciales para la reacción, mientras que la existencia de Na₂SO₄ son beneficiosas para la misma

Introducción

En 2019, Argentina registró una producción anual de 215.000 toneladas de glicerol [1]. Su gran disponibilidad y relativamente bajo costo ha convertido al glicerol en una potencial materia prima para la obtención de diversas sustancias de mayor valor agregado. Entre esos, se encuentran los monoacetilglicerol (1-MAG y 2-MAG), diacetilglicerol (1,2-DAG y 1,3-DAG) y triacetilglicerol (TAG).

En la literatura, los reportes indican que los ensayos de reacción de la esterificación de glicerol se han llevado a cabo empleando glicerol analítico en agua (10-30 %p/p) como reactivo de partida, pero estas soluciones están alejadas del glicerol crudo que se obtiene industrialmente. El uso directo de glicerol crudo representa una ventaja debido a que no se

requieren procesos costosos para su purificación. Por lo tanto, para pensar en una condición operativa viable a escala industrial, se requiere emplear glicerol en concentraciones similares a las del glicerol crudo.

El objetivo de este trabajo es evaluar la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético en fase homogénea, empleando muestras de glicerol crudo provistas por distintas empresas de la provincia de Buenos Aires.

Experimental

Primero, se caracterizaron la solución de glicerol analítico (99,99 %p/p, Cicarelli) y las muestras de glicerol crudo de distinta naturaleza por su pH, densidad y concentraciones de glicerol, agua, metanol, cenizas y materia orgánica no glicerol (MONG). El pH fue determinado 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 se conocieron por cromatografía gaseosa utilizando un equipo Shimadzu GCMS-QP505A (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan) equipado con una columna capilar Elite PE-WAX (30mx0,25mmx0,5 μ m) 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) y el contenido de cenizas fue determinado quemando 1 g de glicerol crudo en mufla a 750 °C por 3 h (norma ISO 2098-1972). El contenido de MONG se calcularon como todo aquello que no es glicerol, agua, metanol y cenizas.

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) a 120°C, 30 min y relaciones molares AA/G = 6. La muestra de glicerol de referencia se formó diluyendo al grado analítico con 20%p/p de agua. En el caso de los ensayos con glicerol de grado analítico sin diluir (99,99 %p/p, Cicarelli), se llevaron a cabo a 80, 120, 160 y 200 °C, y a tiempos 15, 30, 60, 120 min para cada temperatura. Todos los ensayos se, a una presión inicial de N₂ de 20 bar. Para el análisis y cuantificación de productos líquidos se utilizó el mismo cromatógrafo.

Resultados y discusión

La caracterización de las muestras de glicerol crudo (A, B, C, D, E y F) y la solución de glicerol analítico de referencia (R), y sus resultados de los ensayos de reacción a 120°C, 30 min y AA/G = 6 se muestran en la Tabla 1.

La muestra A fue provista por la división Y-TEC de YPF S.A. y CONICET, la muestra B por SEIBO-Ingeniería S.A., las muestras C y D por Oleomud S.A., y las muestras E y F por la

planta industrial AriparBio de la empresa Aripar Cereales S.A.. En todas estas Se midieron densidades entre 1,14 y 1,28 g ml⁻¹.

La Figura 1 muestra los resultados de los ensayos de reacción en función del tiempo para el rango térmico 80-200 °C, empleando glicerol analítico y una relación molar AA/G = 6.

Tabla 1. Composición de las muestras de gliceroles y resultados de la esterificación.

Muestra	pH	Composición (%P/P)					X (%)	S _{MAG} (%)	S _{DAG} (%)	S _{TAG} (%)
		Glicerol	H ₂ O	Cenizas	MeOH	MONG ^g				
A	6,0	77,39	19,30	0,71 ^a	0,29	2,31	42,5	86,2	13,5	0,3
B	5,0	80,58	12,00	4,00 ^b	0,15	3,27	61,0	75,8	23,2	1,1
C	6,0	79,26	11,00	4,00 ^c	2,00	3,74	30,2	85,4	14,3	0,3
D	9,0	52,66	18,00	2,70 ^d	10,48	16,16	33,0	88,8	11,0	0,2
E	6,0	77,20	10,97	6,00 ^e	0,00	5,83	49,8	84,5	15,1	0,4
F	12,0	77,59	0,24	3,22 ^f	6,28	12,67	36,5	88,2	11,6	0,2
F*	6,0	-	-	-	-	-	47,0	87,8	12,4	0,2
R	6,0	79,08	20,92	0,00	0,00	0,00	45,7	85,3	14,4	0,3

^a NaCl ^b Na₂SO₄ ^c NaCOOH ^d NaOH ^e NaCl ^f NaOH ^g el contenido de MeOH no forma parte del contenido de MONG * muestra neutralizada con ácido acético.

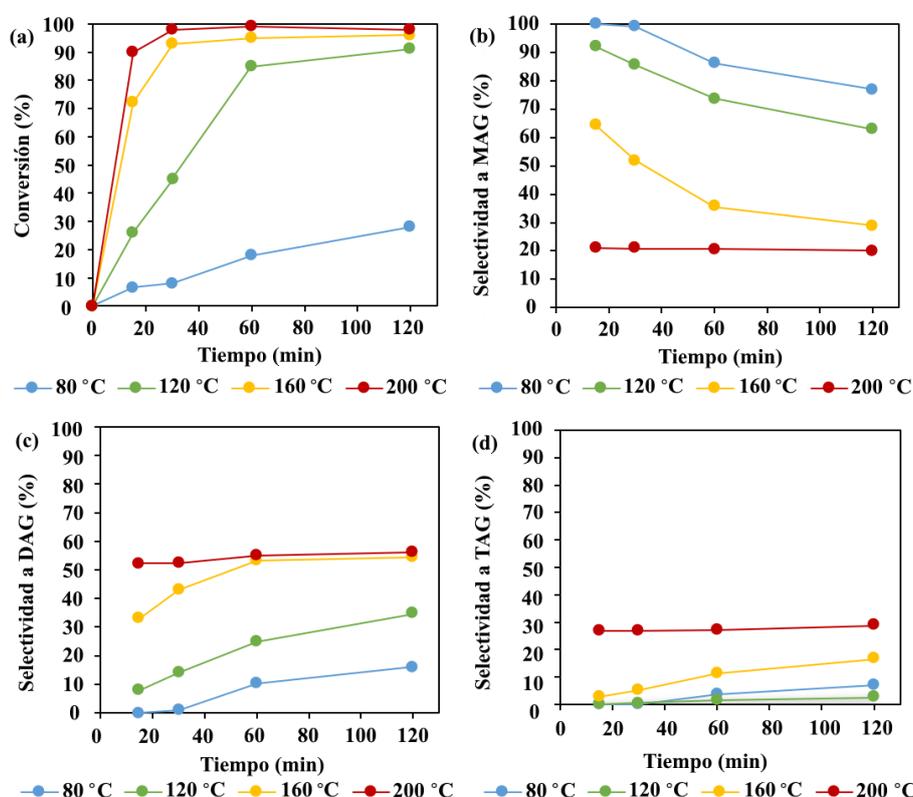


Figura 1: Conversión y selectividades empleando glicerol analítico y una relación molar AA/G = 6.

A partir de la Figura 1 (a) se observa que la conversión aumenta en función del tiempo y de la temperatura. Las Figuras 1 (b), (c) y (d) muestran un aumento en la selectividad de a DAG y a TAG con el tiempo. A bajos tiempos de reacción, la selectividad a MAG siempre es mayor que la de a DAG y a TAG. A 200 °C las selectividades se estabilizan rápidamente.

La muestra R posee un 80 %p/p de glicerol analítico en agua y su comparación con los resultados de la Figura 1, indican que el agua tiene un efecto adverso sobre la reacción desplazando el equilibrio hacia los reactivos [12].

Las muestras A y E cuentan con NaCl, producto de la neutralización con HCl. Al compararlas con la muestra R, se concluye que esta sal no tiene influencia sobre la reacción.

De la comparación de la muestra B con el ensayo del glicerol analítico en las mismas condiciones, se concluye que la existencia de Na₂SO₄ favorece a la conversión de glicerol.

Con respecto a las muestras D y F, los resultados indican que estas muestras presentan menores valores de conversión que la muestra R. Esto podría deberse a que los restos de NaOH neutralizan parte del ácido acético utilizado para acetilar el glicerol, lo cual se corroboró con la muestra F*.

Finalmente, la muestra C presentó una conversión menor a la muestra R, lo cual se puede atribuir a que contiene NaCOOH, cuya presencia actúa de la misma forma que el NaOH.

Conclusiones

Se estudiaron la esterificación del glicerol en fase homogénea a 80-200 °C, 30-120 min y relación molar acético/glicerol = 6, y el efecto de las impurezas industriales sobre la misma.

La caracterización determinó composiciones (%p/p) basadas en glicerol (53-80), agua (0,2-19), metanol (0-10), cenizas (0,7-6) y materia orgánica no glicerina (2-16).

Los resultados mostraron que la conversión aumenta con el aumento de la temperatura y que la etapa de formación de MAG es predominante a cortos tiempos de reacción. A su vez, se pudo concluir que el agua, el NaOH y el NaCOOH desfavorecen a la conversión de glicerol. La presencia de NaCl no tiene efecto alguno y la presencia de Na₂SO₄ resulta en un aumento de la conversión y la selectividad a di- y tri-acetilgliceroles.

Agradecimientos

Agradecemos la financiación recibida a CONICET (PIP 0065), Proyecto UNLP (I-248) y los subsidios recibidos de Jóvenes Investigadores de UNLP (F. M. Perez y M. N. Gatti).

Referencias

- [1] Informe de Biocombustibles (2021). Coordinación de Bioenergía – Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Argentina.
- [2] F. M. Perez, M. N. Gatti, N. N. Nichio, F. Pompeo; Results in Engineering 15 (2022) 100502.