

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) - Laboratorio Calle 50 N° 184, 1900, La Plata, Argentina.

*e mail: francisco.pompeo@ing.unlp.edu.ar

Introducción

Las investigaciones dirigidas al aprovechamiento de recursos biomásicos para la generación de energía y compuestos químicos son de interés en todo el mundo y, por supuesto, también para nuestro país. Desde 2008 hasta 2019 Argentina pasó de tener 18 plantas procesadoras de biodiesel a un total de 38, con una producción en 2019 de 2,15 millones de toneladas, posicionándose como uno de los países productores más importantes [1].

Por cada 10 kg de biodiesel producido, se genera 1 kg de glicerol crudo como subproducto, con una pureza que varía en el rango de 55 a 90 %p/p. Su gran disponibilidad y relativamente bajo costo como materia prima, ha convertido al glicerol en una materia prima económica para la obtención de diversos productos químicos con el objetivo de aumentar su cadena de valor, lo que permite plantear el desarrollo de una biorrefinería en torno a las plantas de biodiesel a través de la integración tecnológica de procesos productivos ya instalados en estas fábricas. El glicerol obtenido del biodiesel se encuentra en diferentes niveles de pureza. El glicerol crudo se define como la mezcla rica en glicerol (de composición muy diferente según su procedencia) obtenida después de la separación del biodiesel. Otros denominan glicerol crudo o rubio al obtenido después de la neutralización, y su composición porcentual en peso promedio es aproximadamente 85,0% de glicerol, 11,7% de agua, 3,1% de metanol y 0,2% de biodiesel. Después de la destilación, se obtiene glicerol de grado USP o glicerol bidestilado (99,5-99,7% de glicerol) [2]. El uso de glicerol crudo para llevar a cabo reacciones de valorización representa una ventaja debido a que no se requieren procesos costosos para su purificación, que luego incrementarían el precio del producto final.

Entre las reacciones de interés que emplean glicerol como materia prima se encuentra la acetilación del glicerol con ácido acético, que produce monoacetilgliceroles (1-MAG y 2-MAG), diacetilgliceroles (1,2-DAG y 1,3-DAG) y triacetilglicerol (TAG). Estos compuestos son utilizados en la industria cosmética, de alimentos, de la construcción y como materias primas para la síntesis de polímeros biodegradables [3,4]. En particular, 1,2-DAG, 1,3-DAG y el TAG han sido reconocidos como bio-aditivos de alta calidad que permiten mejorar las propiedades antidetonantes de las naftas y la viscosidad de los bio-combustibles, y permitirían reemplazar al metil-terbutil-éter (MTBE) y etil-terbutil-éter (ETBE) obtenidos vía petroquímica [5,6]. A diferencia del MTBE y ETBE, los acetilgliceroles son una mejor opción, puesto que son no tóxicos, biodegradables y renovables [7].

En la literatura, los reportes indican que los ensayos de reacción de la acetilación de glicerol se han llevado a cabo empleando glicerol analítico como reactivo de partida, empleando una baja concentración de glicerol en agua (10-30 %p/p). Para pensar en una condición operativa viable a escala industrial se requiere emplear glicerol en concentraciones similares a las del glicerol crudo, que se encuentran muy por encima de ese rango (50-80 %p/p). Además, el glicerol crudo contiene una gran cantidad de impurezas, entre las que se encuentran bases inorgánicas, sales de sodio o potasio, restos de metanol (MeOH) y materia orgánica no glicerina (MONG) como ácidos grasos libres, restos de aceites y grasas no transesterificadas [8-10]. La naturaleza de estas impurezas y su concentración pueden tener, en mayor o en menor medida, un impacto diferente en la producción de acetilgliceroles.

El objetivo de este trabajo es 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.

Experimental

Caracterización de muestras de glicerol crudo

Los ensayos de reacción se llevaron a cabo empleando soluciones de glicerol analítico (99,99 %p/p, Cicarelli) y muestras de glicerol crudo de distinta naturaleza, provistos por empresas situadas en la provincia de Buenos Aires (YTEC, Seibo-Ingeniería S.A., Oleomud S.A. y Aripa Bio S.A.).

Las muestras de glicerol crudo fueron caracterizadas por su densidad, pH 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 fueron determinadas empleando soluciones diluidas del glicerol crudo por cromatografía gaseosa utilizando un equipo Shimadzu GCMS-QP505A (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan) equipado con una columna capilar Elite PE-WAX (30mx0,25mmx0,5µm) 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 2098-1972. 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 calculado como indica la Ecuación 1.

$$\text{MONG (\%)} = 100 - \text{contenido glicerol (\%)} - \text{contenido cenizas (\%)} - \text{contenido de agua (\%)} \quad (1)$$

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. En el caso de los ensayos con glicerol de grado analítico (99,99 %p/p, Cicarelli) se emplearon soluciones en agua al 80 %p/p. Todos los ensayos se llevaron a cabo a 120 °C y una presión inicial de nitrógeno de 20 bar.

Para el análisis y cuantificación de productos líquidos se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP5050A equipado con una columna capilar Elite PE-WAX (30mx0,25mmx0,5µm) y con detectores FID y MS.

La conversión de glicerol [X (%)] se determinó de acuerdo a la Ecuación 2.

$$X (\%) = \frac{\text{moles de glicerol consumidos}}{\text{moles de glicerol iniciales}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

La selectividad [S (%)] a productos líquidos se determinó de acuerdo con la Ecuación 3.

$$S (\%) = \frac{\text{moles del producto de interés}}{\text{moles totales de productos}} \cdot 100 \% \quad (3)$$

El balance de carbono [C (%)] fue calculado empleando la Ecuación 4.

$$C (\%) = \frac{\text{moles totales de carbono en productos}}{3 \cdot \text{moles de glicerol iniciales} + 2 \cdot \text{moles de ácido acético iniciales}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

Resultados y discusión

Caracterización de muestras de glicerol crudo

La caracterización de las muestras de glicerol crudo (A, B, C, D, E y F) y la solución de glicerol analítico de referencia (R) se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas y composición de los glicerolos crudos.

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)

La muestra A fue provista por la división Y-TEC de YPF S.A. y CONICET, ubicada en la localidad de Berisso, provincia de Buenos Aires, Argentina. La muestra B fue provista por la empresa SEIBO-Ingeniería S.A. Las muestras C y D fueron suministradas por la empresa Oleomud S.A., ubicada en la localidad de Florencio Varela, provincia de Buenos Aires, Argentina. Las muestras E y F fueron provistas por la planta industrial AripaBio de la empresa Aripa Cereales S.A. ubicada en la localidad de Daireaux, provincia de Buenos Aires, Argentina.

Los resultados de la Tabla 1 indican que las muestras D y F no han sido neutralizadas dado su pH > 7, por lo que 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. Al respecto, las muestras A y E contienen NaCl producto de la neutralización con HCl, mientras que la muestra B contiene Na₂SO₄ debido a que fue neutralizada con H₂SO₄. Finalmente, la muestra C fue neutralizada con HCOOH, lo que explica la presencia de NaCOOH.

En todos los casos el contenido de agua no supera el 20 %p/p y el contenido de glicerol se halla aproximadamente en 80%p/p para todas las muestras, con excepción del glicerol D en donde la concentración es más baja, en el orden del 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.

Los MONG incluyen la materia orgánica no glicerol, formada por un conjunto de ácidos grasos libres, aceites, grasas y fosfolípidos que provienen de la reacción de transesterificación en la producción de biodiesel. En su mayor parte son insolubles y permanecen como una fase orgánica insoluble en la fase acuosa de glicerol y el resto de las impurezas. Incluye también el metanol, pero su contenido puede descontarse dado que se cuantifica de forma independiente. Los resultados de la Tabla 1 indican que el contenido de MONG alcanza una concentración máxima del 16 %p/p en la muestra D.

Ensayos de reacción

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.

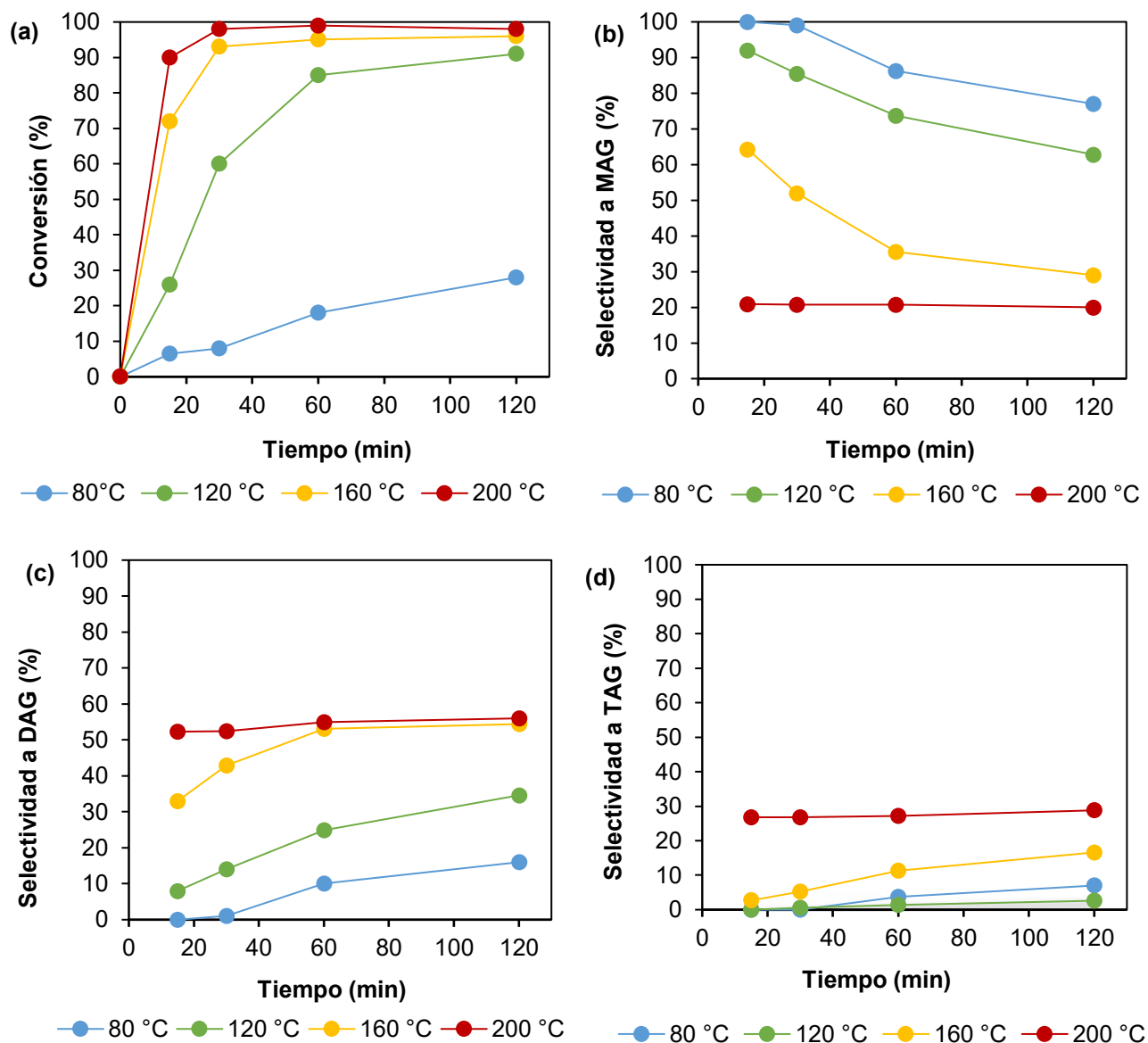
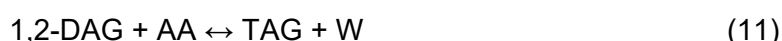


Figura 1. Conversión de glicerol y selectividad a MAG, DAG y TAG empleando glicerol analítico y una relación molar AA/G = 6.

A partir de la Figura 1 (a) se observa que la conversión aumenta en función del tiempo, como es esperable para reacciones en fase líquida homogénea en reactores batch. Además, se obtienen conversiones mayores cuanto mayor es la temperatura, lo cual es esperable acorde al modelo de Arrhenius. Las Figuras 1 (b), (c) y (d) muestran la selectividad a monoacetilgliceroles (MAG), diacetilgliceroles (DAG) y triacetilglicerol (TAG) en función del tiempo para el rango térmico 80-200 °C. 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, sugiriendo el mecanismo natural de la acetilación de glicerol. A 200 °C no se observan cambios en la selectividad con respecto al tiempo. El glicerol (G) se acetila inicialmente a 1-MAG y 2-MAG, liberando moléculas de agua (W). Luego, los MAG continúan reaccionando con ácido acético (AA) formando 1,2-DAG y 1,3-

DAG que finalmente dan lugar al TAG (Ecuaciones 5-11). Tonutti et al. reportaron que, desde la perspectiva de G, MAG, DAG y TAG, el mecanismo de reacción es en serie, mientras que, desde la perspectiva de AA y W, consiste en un mecanismo con tres reacciones en paralelo [11].



A partir de la Figura 1, también se observa que, a bajos tiempos de reacción, la selectividad a MAG (Figura 1 (b)) siempre es mayor que la selectividad a DAG (Figura 1 (b)) y a TAG (Figura 1 (c)), sugiriendo que las primeras etapas de reacción (Ecs. 1 y 2) son las más rápidas. La Tabla 2 muestra los resultados de ensayos de reacción para las muestras de glicerol crudo A-F y la solución de referencia R, a 120 °C y 30 min con una relación molar AA/G = 6. En todos los casos el balance de carbono fue del orden del 80%.

Tabla 2. Acetilación de glicerol en fase líquida homogénea empleando muestras A-F y R.

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

Condiciones de reacción: 120 °C, 30 min, AA/G = 6.

La muestra de referencia (R) posee un 80 %p/p de glicerol analítico en agua, y mostró una conversión del 45,7% con una selectividad a MAG y DAG del 85,3% y 14,4% respectivamente. Los resultados de la Figura 1, indican que cuando se emplea glicerol analítico puro, en la misma condición operativa, se obtiene una conversión del 60,0% con selectividades a MAG y DAG del 85,5% y 14,0% respectivamente. Este resultado indica que el agua tiene un efecto adverso sobre la conversión, lo cual es esperable dado que es un subproducto de la acetilación de glicerol, y su acumulación desplaza el equilibrio hacia los reactivos [12].

Si ahora se comparan los resultados de las muestras A y E con la muestra R, se observa un ligero cambio en la conversión con un mantenimiento en la selectividad a MAG (84-86%), DAG (13-15%) y TAG (0,3-0,4%). 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. Este resultado indicaría 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, por su parte, 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, cuyo efecto debe ser adverso, se concluye que la presencia de Na₂SO₄ tiene un efecto positivo sobre la conversión de glicerol.

Con respecto a las muestras D y F, las mismas presentan un pH básico, debido a restos de NaOH remanentes del proceso de obtención del biodiesel. Además, para ellas se observa la presencia de metanol (MeOH). 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. Para corroborar esta hipótesis se neutralizó la muestra F con ácido acético previo al ensayo de reacción, obteniéndose una conversión del 47% con selectividades a MAG, DAG y TAG del 87.8%, 12.4% y 0.2%. Estos valores son similares a los que presenta la muestra de referencia, verificando la hipótesis propuesta.

Finalmente, la muestra C presenta una conversión menor a la muestra de referencia. Esta muestra fue neutralizada con ácido fórmico y sus cenizas se basan en restos de NaCOOH. Si bien su pH no es básico, el ácido fórmico está formado por una base fuerte y un ácido débil. La hidrólisis del ion COOH⁻ en solución acuosa podría generar grupos OH⁻ que tendrían el mismo efecto neutralizador sobre el ácido acético que la presencia de NaOH sin neutralizar.

Conclusiones

En este trabajo se estudió la acetilación de glicerol en fase homogénea empleando soluciones de glicerol analítico y muestras de glicerol crudo proveniente de distintas industrias de biodiesel de la provincia de Buenos Aires.

Las muestras de glicerol crudo fueron caracterizadas por distintas técnicas analíticas, mostrando composiciones basadas en glicerol (53-80 %p/p), agua (0,2-19 %p/p), metanol (0-10 %p/p), cenizas (0,7-6 %p/p) y materia orgánica no glicerina (2-16 %p/p).

La acetilación de glicerol empleando glicerol analítico se llevó a cabo en el rango 80-200 °C empleando una relación molar ácido acético/glicerol = 6 y tiempos de reacción entre 30-120 min. Los resultados mostraron que la conversión aumenta con el aumento de la temperatura y la selectividad a MAG supera a la selectividad de DAG y TAG a bajos tiempos de reacción. Los ensayos con soluciones de glicerol analítico y las muestras de glicerol crudo permitieron determinar el efecto de algunos de los componentes del glicerol crudo sobre la reacción de acetilación. 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 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] L. C. Meher, D. V. Sagar, S. N. Naik, *Renew Sust Energ Rev* 10 (2006) 248-268.
- [3] P.U. Okoye, A.Z. Abdullah, B.H. Hameed. *Renew Sust Energ Rev* 74 (2017) 387–401.
- [4] X. Liao, Y. Zhu, S.G. Wang, H. Chen, Y. Li. *Appl Catal B* 94 (1-2) (2010) 64–70.
- [5] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed. *Renew Sust Energ Rev* 14 (3) (2010) 987–1000.
- [6] A. Casas, J.R. Ruiz, M.J. Ramos, A. Perez. *Energy Fuels* 24 (8) (2010) 4481–4489.
- [7] U.I. Nda-Umar, I. Ramli, Y.H. Taufiq-Yap, E.N. Muhamad. *Catalysts* 9 (2018) 15.
- [8] M. Balaraju, V. Rekha, B. L. A. Prabhavathi Devi, R. B. N. Prasad, P. S. Sai Prasad, N. Lingaiah, *Appl Catal A Gen* 384 (2010) 107-114.
- [9] S. Zhu, Y. Zhu, S. Hao, H. Zheng, T. Mo, Y. Li, *Green Chem* 14 (2012) 2607-2616.
- [10] T. Rajkhowa, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 54 (2017) 270-277.

- [11] L. G. Tonutti, B. O. Dalla Costa, H.P. Decolatti, G. Mendow, C.A. Querini, Chem. Eng. J. 424 (2021) 130408.
- [12] F. M. Perez, M. N. Gatti, N. N. Nichio, F. Pompeo, Results in Engineering 15 (2022) 100502.