

Córdoba, 24 - 26 Junio 2017

O/P

Heterogeneización del proceso continuo para la conversión de glicerol a *Solketal* utilizando un catalizador estructurado monolítico de base carbonosa

V. Domínguez-Barroso*, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga. E-29071, Málaga, España

* email: vanesadominquez@uma.es, concepcionhd@uma.es

1. Introducción

El excedente de glicerina que en España llega a representar 200.000 toneladas/año en parte derivado de la producción de biodiesel que lo convierte en un producto valorizable químicamente y algunas estrategias catalíticas en desarrollo se muestran en la **Figura 1**.

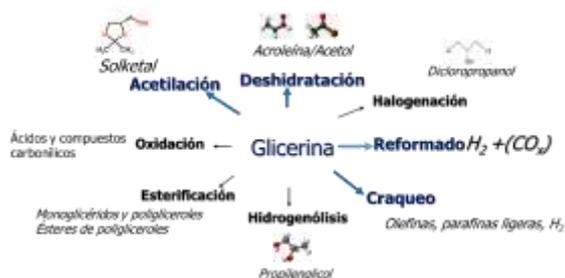


Figura 1. Rutas de valorización de la glicerina.

Por otro lado, la producción de fenol genera sobreproducción de acetona por lo que combinando estos excedentes a través de una estrategia catalítica permite la valorización y el aprovechamiento de dichos compuestos orientado a la producción de un aditivo oxigenado (solketal). Aditivo que reduce la emisión de partículas, mejora la lubricidad y propiedades de flujo en frío y el índice de octano en los combustibles líquidos para el transporte.

El objetivo principal de este trabajo ha sido la heterogeneización del proceso de acetilación de glicerol para operación en continuo, utilizando un catalizador ácido estructurado de base carbón, para producción sostenible de solketal y como aproximación inicial para escalado industrial.

2. Experimental

Se ha establecido una metodología para la síntesis de un catalizador ácido conformado en forma de espiral ($L=0.9$ cm; $d=0.6$ cm), de base carbonosa con capacidad de incorporar hasta un 20% de grupos ácidos tipo sulfónico ($-HSO_3$). El soporte estructurado de base carbono se prepara a partir de una celulosa mediante pirólisis entre 600 y 800°C en atmósfera inerte, seguido de un proceso de activación por oxidación química (HNO_3 , 3M). Para la incorporación de la función ácida se empleó un derivado órgano-sulfónico mediante impregnación y el material una vez seco, fue activado a 300°C a 2°C.min⁻¹ en atmósfera de N_2 . Se caracterizó mediante CNH, sorptometría de N_2 , DRX, XPS, HRTEM, y espectroscopia FTIR y Raman.

Los ensayos se realizaron en un reactor estructurado y diseñado para operar en continuo y en régimen isoterma, tal y como se muestra en el esquema de la **Figura 2A**, en el que se coalimenta acetona-glicerol de forma independiente; evaluando la razón molar de alimentación (A/G, Glicerol: Acetona=1:2 - 1:10), temperatura de reacción (r.t. a 60°C) y WHSV (2-9 h⁻¹). El producto de la reacción se analiza en línea mediante, IR (índice de refracción) FTIR y GC-MS y las propiedades del producto separado, se midieron según los métodos estandarizados para los combustibles y aditivos.

3. Resultados y discusión

El catalizador desarrollado presenta un alto desarrollo superficial (asociado con una alta microporosidad) del orden de los $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y una densidad superficial de centros ácidos próxima a $3 \text{ mmol H}^+ \cdot \text{g}^{-1}$ (por titulación) asociada a la presencia únicamente de grupos ácidos sulfónicos (registrados mediante XPS y FTIR). Datos anteriores y realizados en *batch* han permitido estimar datos cinéticos y establecer que la conversión de glicerol aumenta al aumentar la relación molar de alimentación (A/G) alcanzándose los máximos valores de conversión para una razón molar 8/1 y un tiempo mínimo de residencia de 15 min, cuando se opera a temperatura próxima al punto de ebullición de la acetona. En la **Figura 2B** se presenta la influencia de la velocidad espacial (WHSV, h^{-1}), expresada como la razón entre el flujo de glicerol y la masa de catalizador, sobre la conversión de glicerol y la selectividad a solketal con una A/G=8/1 y una temperatura de operación de 60°C . La conversión del glicerol aumenta al disminuir el WHSV y es completa para $\text{WHSV}=2.9 \text{ h}^{-1}$ y de forma selectiva a solketal (*2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol*).

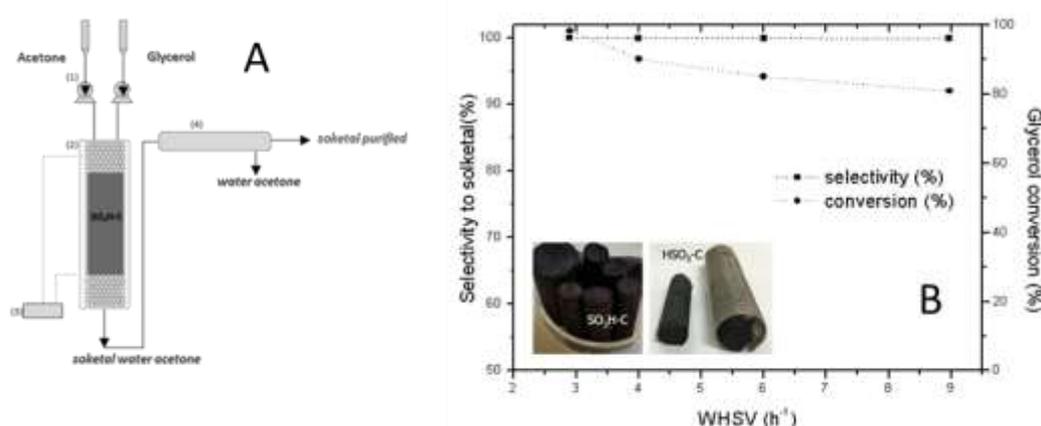


Figura 2. (A) Esquema del sistema de reacción de flujo continuo. **(B)** Efecto de la velocidad espacial (WHSV, h^{-1}) en la selectividad a Solketal y la conversión del glicerol empleando una razón molar A/G=8/1 y una temperatura de operación de 60°C .

El mecanismo sigue la ruta en dos etapas que involucra a los centros ácidos accesibles del catalizador: la de formación del hemiacetal y la transformación preferente del hemiacetal en el acetal de anillo pentagonal, confirmado mediante GC-MS tal y como se indica en la **Figura 3**.

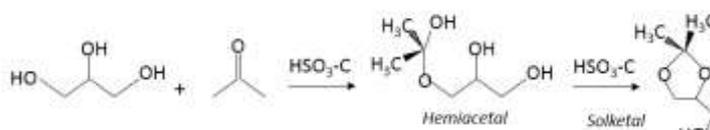


Figura 3. Mecanismo de reacción de acetilación de glicerol con el catalizador $\text{HSO}_3\text{-C}$

El producto resultante presenta un índice de refracción de 1.441, una viscosidad medida a 40°C de $4,461 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ y un punto de congelación de -20°C . Se han analizado mezclas de biodiesel de palma-solketal obtenidos con contenidos de hasta el 5% y se ha comprobado el rango de influencia de la fracción añadida en las propiedades en frío y lubricidad del biodiesel.

4. Conclusiones

Se ha desarrollado un catalizador estructurado de base carbonosa hidrofóbica y funcionalizado con grupos sulfónicos estables no lixiviables, que permite la operación en continuo del proceso de acetilación del glicerol con acetona para la obtención de solketal de forma eficiente y se han establecido los parámetros operacionales y espaciales para su posible escalado.