

Revalorización de la glicerina para producir aditivos de combustibles mediante eterificación con olefinas C₅

José Felipe Izquierdo, Maribel Galán, Luis Jutglar, Miguel Villarrubia

Resumen: Teniendo en cuenta que la glicerina se forma como subproducto de la síntesis del biodiesel y que los isoamilenos (2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno) se añaden directamente a la gasolina pero se vaporizan muy fácilmente y producen ozono troposférico, el presente trabajo trata de utilizar estos compuestos (glicerina e isoamilenos) para que reaccionen entre sí en fase líquida y catalizados mediante sólidos de carácter ácido (principalmente resinas de intercambio iónico en forma ácida) para producir éteres que tienen las mismas propiedades del biodiesel o el diesel.

Palabras Clave: Glicerina, isoamilenos, eterificación, biocombustibles, resinas de intercambio iónico.

Abstract: Glycerol is a byproduct of the biodiesel synthesis, whereas isoamylenes (2-methyl-1-butene and 2-methyl-2-butene) are usually added to gasoline but these are easily vaporized, which leads to the production of tropospheric ozone. Bearing in mind the above considerations, this work is intended to study the reaction between glycerol and isoamylenes in liquid phase and catalysed by acidic solids (mainly ion-exchange resins in acidic form) with the aim of producing ethers with properties closely resembling those of biodiesel or diesel.

Keywords: Glycerol, isoamylenes, etherification, biofuels, ion-exchange resins.

Introducción

Revalorización de la glicerina

El principal subproducto del proceso de producción de biodiesel es la glicerina (1,2,3-propanotriol), compuesto que se genera en una proporción de aproximadamente el 10% en peso. La glicerina cruda así obtenida posee muy poco valor económico puesto que presenta una elevada concentración de impurezas.

Los tratamientos y procesos de refinado a los que es sometida la glicerina cruda dependen del rendimiento o grado de pureza comercial requerido. La glicerina empleada en los mercados cosmético y farmacéutico debe presentar un elevado grado de pureza (superior al 99,7%), por lo que muchos productores de biodiesel a pequeña o mediana escala no pue-

den hacer frente a los costes de purificación de la glicerina a través de procesos de destilación.

Adicionalmente a los elevados costos que supone la purificación de la glicerina, durante la última década la producción de biodiesel ha crecido de forma exponencial dando lugar a un excedente de glicerina que en un futuro cercano, los usos tradicionales no podrán absorber.

La recesión económica de estos últimos años ha tenido un efecto devastador en la industria química de manera que los planes de construcción de nuevas plantas en Asia, Europa y USA para la conversión catalítica de la glicerina en otros productos no se han cumplido. En USA, la producción de biodiesel en 2009 ha sido un 50% menor que en 2008. A pesar de eso, en ese mismo periodo, la fabricación global de biodiesel alcanzó los 40 millones de toneladas debido a la entrada de nuevos países fabricantes como Argentina, India, Las Filipinas, Brasil y países del continente africano.¹ En opinión de algunos expertos en temas de biodiesel, la glicerina puede resultar ser “el nuevo biodiesel” y consideran que en Europa la producción de biodiesel podría ser en este año 2010 que acaba de terminar de 9 millones de toneladas y, en consecuencia, la producción de glicerina por esta vía sería de 900.000 toneladas¹ (un 10% en peso).

Ante esta situación y las perspectivas de futuro, son varias las sustancias en las que la glicerina tanto cruda como pura se puede transformar en:^{2,3,4,20}

- hidrógeno, gas de síntesis e hidrocarburos mediante procesos de pirólisis, gasificación con vapor y reacciones de reformado catalítico.
- acroleína, ácido acrílico y acrilonitrilo mediante deshidratación.
- dihidroxiacetona por oxidación selectiva.
- 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol y etilenglicol por hidrogenolisis.



J. F. Izquierdo¹

M. Galán¹

L. Jutglar²

M. Villarrubia³

¹ Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad de Barcelona. C/ Martí i Franqués 1, 08028-Barcelona. C-e: felipeizquierdo@ub.edu

² Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Química. Universidad de Barcelona. C/ Martí i Franqués 1, 08028-Barcelona.

³ Departamento de Electrónica. Facultad de Física. Universidad de Barcelona. C/ Martí i Franqués 1, 08028-Barcelona.

Recibido: 18/01/2011. Aceptado: 10/03/2011.

- e. 1,3-propanodiol mediante fermentación enzimática.
- f. carbonato de glicerina por carboxilación empleando monóxido de carbono y oxígeno a presión en presencia de un catalizador.
- g. emulsionantes para industrias cosméticas, farmacéuticas y de alimentos mediante esterificación o transesterificación.
- h. aditivos para combustibles o disolventes mediante eterificación con olefinas ligeras o con alcoholes alquílicos.
- i. éteres de cadena C₈ empleados en la industria de tensioactivos mediante telomerización con 1,3-butadieno.
- j. epiclorhidrina mediante hidrocloración.

Impacto medioambiental de las olefinas C₅

Debido a la nueva legislación ambiental, las refinerías del Oeste de Europa se han visto obligadas a realizar cambios significativos en sus procesos. Actualmente, la gasolina reformulada debe contener (directiva 2009/30/CE) un máximo del 3,7% en peso de oxígeno como oxigenados (etanol, ETBE, TAME, TAEE) y un máximo de un 18% en volumen de olefinas. Por otra parte, las especificaciones fijadas por la UE en 2009 (directiva 2009/30/CE) para el combustible diesel establecen un contenido máximo de azufre de 10 ppm, un valor de densidad máximo a 15 °C de 845 kg/m³, un índice de cetano mínimo de 51, T_{95%} máxima de 360 °C, un máximo del 8% en peso de hidrocarburos aromáticos policíclicos y un máximo de 7% en volumen de FAME (ésteres metílicos de ácidos grasos).

La fracción C₅ es la que contribuye de manera más importante en la adición de olefinas a la gasolina, un 40% en volumen,⁵ y de éstas, las olefinas reactivas presentes en la fracción C₅ procedente de FCC son causantes del 80-90% del potencial de formación de ozono troposférico.³ Estas olefinas reactivas C₅ (2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno), que representan un 25% de una fracción C₅ procedente de FCC,⁶ tienen un número de octano superior a sus hidrocarburos saturados homólogos, pero tienen una alta presión de vapor y son fotoquímicamente muy activas. Es importante encontrar vías de transformación de estos compuestos contaminantes en otros de menor presión de vapor que puedan ser adicionados a la gasolina o al diesel.⁷

Finalidad del tema

El avance científico-técnico de este proyecto reside en la transformación de la glicerina procedente de las plantas de fabricación de biodiesel en productos de alto valor añadido. Así, se pretende diseñar un proceso de síntesis de éteres oxigenados que se pueden utilizar como aditivos para mejorar las propiedades de los combustibles líquidos.

Este proyecto pretende, en primer lugar, responder a la necesidad de encontrar nuevas vías comerciales de aprovechamiento de la fracción C₅ de refino del petróleo, que se añade actualmente de manera directa a la gasolina, para obtener aditivos para el combustible diesel, dada la necesidad cada vez mayor del empleo de ese combustible en los vehículos a motor. Es bien conocida la alta volatilidad y la reactividad fotoquímica de los compuestos que forman la fracción C₅, especialmente los isoamilenos (2-metil-1-buteno y 2-metil-

2-buteno). Esa alta presión de vapor facilita su vaporización parcial cuando se añaden a la gasolina produciendo ozono troposférico que, en altas concentraciones, puede ocasionar problemas medioambientales.

Por otra parte, también es necesario encontrar nuevas vías comerciales de aprovechamiento de la glicerina que se forma en la síntesis del biodiesel ya que, durante la última década, la producción de biodiesel ha crecido de forma exponencial dando lugar a un excedente de glicerina que en un futuro cercano los usos tradicionales no podrán absorber.

La eterificación de la glicerina se basa en la reacción de ésta con alquenos (en este caso isoamilenos de la fracción C₅), con el fin de producir compuestos oxigenados ramificados. En el caso de los isoamilenos, el 2-metil-1-buteno (2M1B) o el 2-metil-2-buteno (2M2B), la reacción puede producir monoéteres (Figura 1), diéteres (Figura 2) y/o un triéter (Figura 3), empleando 1, 2 o 3 moles de amileno.

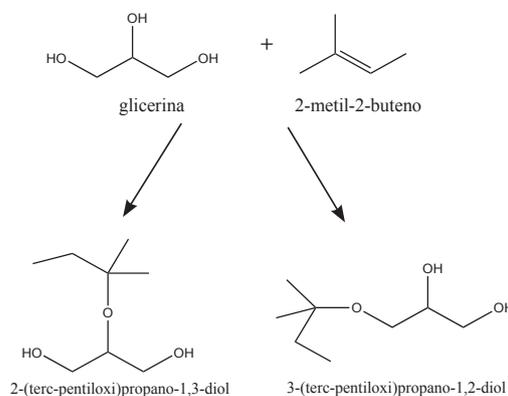


Figura 1. Monoéteres de la glicerina e isoamilenos.

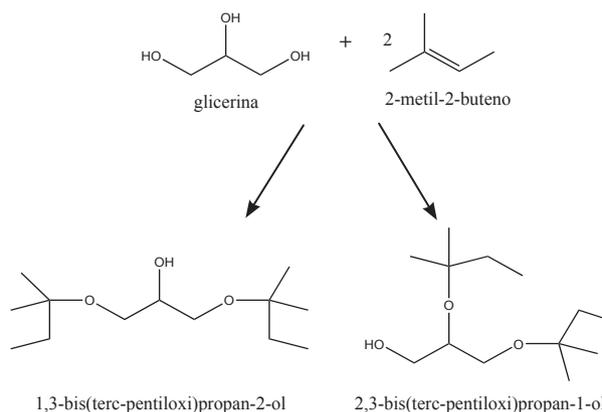


Figura 2. Diéteres de la glicerina e isoamilenos.

Esta eterificación se puede catalizar con ácidos en fase homogénea o heterogénea. Los homogéneos hacen que la acidez del medio provoque problemas de corrosión en los equipos de proceso y dificulta el manejo de las corrientes. Además, debido a la existencia de una única fase, no es posible volver a recuperar el catalizador para su uso y en consecuencia los residuos son ácidos y crean problemas medioambientales. Los catalizadores en fase sólida favorecen

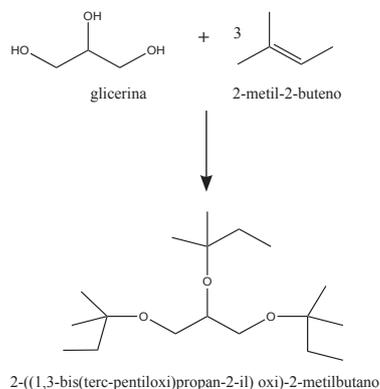


Figura 3. Triéter de la glicerina e isoamilenos.

la separación del medio líquido de reacción y eso posibilita su reutilización. De esta manera se evitan efluentes ácidos y problemas de corrosión.

Algunos autores apuntan que la eterificación empleando catalizadores heterogéneos se puede ver especialmente favorecida por el uso de resinas ácidas con fuertes propiedades de intercambio iónico. Estas son las tradicionalmente empleadas para la producción de éteres comerciales que suelen ser macroporosas en forma ácida mediante grupos sulfónicos integrados en la matriz de un copolímero de estireno-divinilbenceno.

Queda patente, por tanto, la necesidad de estudiar la eterificación de la glicerina con olefinas ligeras C_5 en fase líquida catalizada mediante diferentes resinas de intercambio iónico en forma ácida para definir las mejores condiciones de operación que permitan optimizar la selectividad hacia mono, di y triéteres objeto del presente trabajo.

En suma, el estudio de la reacción de eterificación de la glicerina con olefinas C_5 tiene una triple finalidad:

1. transformar compuestos volátiles (los isoamilenos) en otros con bajas presiones de vapor para evitar problemas medioambientales.
2. encontrar nuevas vías para aumentar el volumen de producción de combustible diesel partiendo de productos que se añaden actualmente de manera directa a la gasolina.
3. dar salida a los excedentes de un subproducto como la glicerina para transformarla en un producto de valor añadido, un éter que puede adicionarse al biodiesel o al diesel.

Antecedentes y estado actual

En la literatura consultada, no se ha encontrado más que una sola referencia⁸ en forma de patente, en la que se menciona de manera explícita la reacción de eterificación de la glicerina con isoamilenos. El resto de las citas bibliográficas consultadas corresponden mayoritariamente a la reacción entre la glicerina y el isobuteno, y, en menor extensión, a la reacción entre la glicerina y el alcohol terc-butílico, llevada a cabo en reactores perfectamente agitados discontinuos, en presencia de catalizadores ácidos

para dar una mezcla de mono-, di- y tri-terc-butil éteres de la glicerina.^{1,9-16} En concreto, los di-terc-butil gliceroles (DTBG) y el tri-terc-butil glicerol (TTBG) poseen buenas propiedades como aditivos del combustible diesel contribuyendo a disminuir la emisión de partículas, hidrocarburos, monóxido de carbono y aldehídos en los gases de escape de los vehículos.^{3,4,16} Además, estos éteres mejoran el flujo del biodiesel en frío y reducen su viscosidad.^{3,16} También pueden ser adicionados a la gasolina dado que poseen un BRON de 112-128 y un BMON de 91-99.^{4,14} En suma, estos terc-butil éteres pueden ser añadidos de manera indistinta a la gasolina o al diesel.

La reacción de eterificación entre glicerina e isobuteno se ha llevado a cabo en presencia de catalizadores sólidos, principalmente resinas de intercambio iónico macroporosas y microporosas en forma ácida, también zeolitas y sílices mesoestructuradas con grupos organosulfónicos^{1,10,11,13,14,15,19} en un intervalo de temperatura de 50 a 90 °C, relaciones molares isobuteno/ glicerina superiores a 2 y presión autógena. En algunos casos, en presencia de disolventes como dioxano, dimetilsulfóxido, sulfolano, etc., se obtienen buenas selectividades y rendimientos (89%) para di y tri éteres a temperaturas moderadas (60 °C) con las resinas Amberlyst 15 y 35. Con estas resinas, a temperaturas más altas (90 °C) se forman olefinas C_8 como subproductos, pero no es un problema si se pretende añadir estos éteres a la gasolina. Con las sílices mesoestructuradas, la conversión de glicerina llega al 100% y la selectividad hacia di y triéteres es del 92% a 75 °C, no detectándose oligómeros del isobuteno.¹⁵

En los estudios realizados en discontinuo con glicerina e isobuteno, en los que se suele emplear una relación molar inicial favorable a la olefina, se producen inicialmente dos fases. A medida que aumenta el tiempo de contacto la glicerina se va agotando y la fase polar la ocupan mayoritariamente los monoéteres formados mientras que en la capa no polar se sitúan preferentemente los diéteres y el triéter formados además de las olefinas C_8 que se hayan generado.¹⁴

Una alternativa a la reacción anterior consiste en emplear como reactante alcohol terc-butílico en lugar de isobuteno. Los experimentos realizados mayoritariamente en discontinuo y en algunos casos en continuo¹⁸ con resinas de intercambio iónico y otros catalizadores inorgánicos (zeolitas, sílices tratadas y alúmina mesoporosa) indican que, a temperaturas moderadas (80-110 °C), las resinas de intercambio iónico, especialmente la Amberlyst 15, convierten casi completamente la glicerina aunque se forma mucho monoéter y diéter y poco triéter debido a que el agua formada en la descomposición del TBA se adsorbe e inhibe el efecto del catalizador.^{11,12,17,18}

Según se deduce de la literatura consultada, el seguimiento cinético y el estudio de la reacción se ha realizado empleando la cromatografía de gases como sistema de análisis empleando un columna cromatográfica capilar de carácter polar HP-INNOWAX y un detector de ionización de llama (FID).^{11,13,14,15,18,19} En algunos casos, se han extraído muestras intermedias para realizar el seguimiento del sistema reactivo y en otros casos se ha esperado la finalización del experimento para enfriar con rapidez el reactor y analizar las dos fases presentes al final del proceso.^{11,13,14,15,18,19}

Por otra parte, un estudio preliminar empleando programas de simulación de comportamiento molecular (Chem & Bio Office Desktop 2010) ha permitido la estimación de algunas propiedades físicas y químicas comparativas entre los éteres derivados del isobuteno y los de los isoamilenos, las cuales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de los éteres derivados del isobuteno y de los isoamilenos con la glicerina.

	PM	T _e	T _f	T _c	P _c	V _c	ΔG _f ⁰	ΔH _f ⁰
MEIB	148,20	562,87	299,41	668,15	34,77	466,55	-370,18	-638,32
MEIA	162,23	585,75	310,71	683,92	31,14	522,50	-361,76	-659,16
DEIB	204,31	581,40	308,35	678,13	21,24	678,50	-301,84	-709,82
DEIA	232,36	627,16	330,89	707,56	17,92	790,50	-285,00	-751,10
TEIB	260,41	599,93	317,26	688,24	14,3	890,50	-233,50	-781,12
TEIA	302,49	668,57	351,07	729,24	11,63	1058,5	-208,24	-843,04

Como era de esperar, los puntos de ebullición aumentan con el peso molecular del éter.

Conclusión

A pesar de no disponer de antecedentes directos de estudios sobre este sistema de reacción, los resultados prometedores de los trabajos de eterificación de glicerina publicados en la literatura, empleando como olefina activa el isobuteno, permiten predecir que la reacción entre la glicerina y la mezcla de isoamilenos catalizada por resinas de intercambio iónico en forma ácida siga un comportamiento parecido a lo reportado en este estudio y que los dos isómeros mono-terc-amil éteres, los dos di-terc-amil éteres y el tri-terc-amil éter formados en esta nueva reacción que se pretende estudiar posean buenas propiedades como aditivos tanto para gasolina como probablemente mejor para diesel, teniendo en cuenta las propiedades de los éteres derivados del isobuteno.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el valioso apoyo económico e institucional recibido del Ministerio de Ciencia e Innovación dentro del VI Plan Nacional de Investigación I+D+i 2008-2011, a través del Subprograma de Proyectos de Investigación Fundamental no orientada, proyecto CTQ2010-14976 (subprograma PPQ).

Nomenclatura

DEIA: Diéter derivado del isoamileno
 DEIB: Diéter derivado del isobuteno
 MEIA: Monoéter derivado del isoamileno

MEIB: Monoéter derivado del isobuteno

P_c: Presión crítica, bar

PM: Peso molecular, g/mol

TEIA: Triéter derivado del isoamileno

TEIB: Triéter derivado del isobuteno

T_c: Temperatura crítica, K

T_e: Temperatura de ebullición, K

T_f: Temperatura de fusión, K

V_c: Volumen crítico, cm³/mol

ΔG_f⁰: Energía Gibbs formación (1atm; 298 K), kJ/mol

ΔH_f⁰: Entalpía formación (1atm; 298 K), kJ/mol

Bibliografía

1. M. Pagliaro, M. Rossi, *The Future of Glycerol*, 2^a ed., RSC Publishing, Cambridge, UK **2010**.
2. M. O. Guerrero-Pérez, J. M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Recent Patents on Chemical Engineering* **2009**, 2, 1–11.
3. Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 5253–5277.
4. J. A. Melero, J. Iglesias, G. Morales, *Green Chem.* **2009**, 11, 1285–1308.
5. K. L. Rock, T. Cárdenas, L. T. Fornoff, *Fuel Reformulation* **1992**, Nov/Dec, 42–48.
6. C. Oost, U. Hoffmann, *Chemical Eng. Science* **1996**, 51, 3, 329–340.
7. E. Pescarollo, M. Lami, R. Patrini, M. Marchionna, Different options for linear C₅ olefins removal in FCC cuts: alkylation, skeletal isomerization and hydroformylation, *X International Symposium on Alcohols Fuels* **1993**, November 7, Colorado Springs, US.
8. H. Nouredini, *U.S. Patent*, 6 174 501 B1 **2001**.
9. H. Nouredini, W. R. Dailey, B. A. Hunt, Production of ethers of glycerol from crude glycerol. The by-product of biodiesel production. *Papers in Biomaterials*. University of Nebraska-Lincoln, Nebraska **1998**.
10. K. Klepáčová, D. Mravec, E. Hájeková, M. Bajus, *Petrol. Coal*, **2003**, 45, 54–57.
11. K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Appl. Catal. A: General* **2005**, 294, 141–147.
12. K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Chem. Papers* **2006**, 60, 224–230.
13. K. Klepáčová, D. Mravec, A. Kaszonyi, M. Bajus, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 328, 1–13.
14. R. S. Karinen, A. O. I. Krause, *Applied Catalysis A: General* **2006**, 306, 128–133.
15. J. A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. M. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, C. Pérez, *Applied Catalysis A: General* **2008**, 346, 44–51.
16. A. Demirbas, *Energy Sources, Part A* **2009**, 31, 1770–1776.
17. F. Frusteri, F. Arena, G. Bonura, C. Cannilla, L. Spadaro, O. Di Blasi, *Applied Catalysis A: General* **2009**, 367, 77–83.
18. N. Ozbay, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2010**, 8, A18.
19. H. J. Lee, D. Seung, K. S. Jung, H. Kimb, I. N. Filimonov, *Applied Catalysis A: General* **2010**, 390, 235–244.
20. A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* **2008**, 10, 13–30.