

Carbonato De Glicerol A Partir De Glicerol Del Biodiesel: Una Alternativa Sustentable En Biorrefinerías

Nancy F. BÁLSAMO ⁽¹⁾, Paula MONTALBETTI⁽¹⁾, Gabriel O. FERRERO⁽¹⁾, Aleksey VASILIEV⁽²⁾,
Mónica E. CRIVELLO ⁽¹⁾

(1) Centro de Investigación y Tecnología Química, CONICET-Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA Córdoba, Argentina

(2) Department of Chemistry, East Tennessee State University, P.O. Box 70695, Johnson City, TN, 37614, United States

E-mail de contacto: nbalsamo@frc.utn.edu.ar

Resumen

El crecimiento en la producción de biodiesel genera grandes cantidades de glicerol. El propósito de este trabajo es obtener, a partir de esta materia prima renovable, carbonato de glicerol utilizando como catalizadores óxidos mixtos con diferentes contenidos de Cs incorporado. Los óxidos metálicos mixtos son catalizadores básicos que se obtienen por descomposición térmica de los hidróxidos dobles laminares, nanoarcillas aniónicas sintéticas, de fácil síntesis y bajo costo. Precursores y óxidos pueden potenciar sus propiedades incorporando un tercer metal a la estructura, como Cesio. Los materiales se caracterizaron por sus propiedades estructurales, morfológicas, de composición y de sitios básicos. Se encontró la estructura característica de capas tipo brucita en los precursores y MgO periclase y Cs₂O en los óxidos. Las áreas de los óxidos fueron mayores que las de sus precursores. Un aumento en la basicidad media del material con mayor contenido de Cs podría corresponderse con la mayor conversión de glicerol.

Palabras Claves: Óxidos metálicos mixtos; Hidróxidos dobles laminares; Glicerol; Carbonato de glicerol.

Abstract

The growth in biodiesel production is generating an excess of glycerol as a by-product. The aim of this work is to obtain glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate, using mixed oxides with Cs incorporated as solid catalyst. The mixed metal oxides are basic catalysts obtained from double layered hydroxides, synthetic anionic nanoclays, characterized by easy synthesis and low cost that present applications as catalytic precursors or supports. Precursors and oxides tune their properties by incorporating a third metal to the structure, such as Cesium. The precursors and their oxides were characterized by structure, morphology, composition and basic properties. The diffractograms showed the characteristic structure of brucite-like layers in the precursors. The phases MgO periclase and Cs₂O in the oxides were identified. The areas of the oxides were greater than those of their precursors. The incorporation of Cs was proportional to the theoretical loading, as well as the basic properties and glycerol conversion.

Keywords: Mixed metal oxides; Layered double hydroxides; glycerol; glycerol carbonate.

1. Introducción y Objetivos

El glicerol se considera una molécula de plataforma renovable importante para la síntesis de diversos productos químicos a granel y de especialidad. A su tradicional forma de producción, se agrega, más recientemente, la generación de grandes volúmenes de glicerol como subproducto de la fabricación de biodiesel por transesterificación. Esto ha llevado a un exceso de glicerol que inunda el mercado, saturando las industrias que habitualmente lo utilizan (farmacéutica, alimenticia y de solventes). A pesar de que la viabilidad de producción de biodiesel a largo plazo a partir de aceites y grasas es debatible, las propuestas actuales de producción aún pronostican su crecimiento a nivel global. Por lo que cualquier vía de aprovechamiento de su subproducto es de interés científico e industrial.

Por otra parte, desde la perspectiva de la sustentabilidad y la bioeconomía, se espera que el glicerol juegue un papel importante en los futuros sistemas de biorrefinerías. Volviendo más atractivo el desarrollo de nuevos productos basados en glicerol y, de hecho, se ha avanzado en varias tecnologías recientemente. Los ejemplos incluyen la conversión de glicerol en ácido glicérico por oxidación: Garcia et al. (1995), Carretin et al. (2002), Porta y Prati (2004) y Katryniok et al. (2011); a propilenglicol y 1,3-propanodiol por hidrogenólisis: Dasari et al. (2005), Chaminand et al. (2004), Miyazawa et al. (2006), Kurosaka et al. (2008) y Ruppert et al. (2012) y a acroleína por deshidratación: Katryniok et al. (2009), Ott et al. (2006), Tsukuda et al. (2007), Chai et al. (2007) y Katryniok et al. (2010). En años recientes, también se han llevado a cabo investigaciones que buscan la producción de carbonato de glicerol a partir de glicerol, Sonnati et al. (2013). Las ventajas de utilizar carbonato de glicerol incluyen que no es inflamable, no es tóxico y es biodegradable, además de soluble en agua. Los derivados de carbonato de glicerol también se destacan por su posible uso como monómeros para poliuretanos. Estas moléculas, altamente funcionales, pueden a su vez ser utilizadas o convertidas en bloques de construcción multifuncionales, tales como carbonatos cíclicos, para la producción de varios polímeros. La posibilidad de producir poliuretanos, una clase de polímero de alta demanda, a través de una ruta libre de fosgeno mediante la utilización de estos carbonatos cíclicos derivados de glicerol tiene un gran potencial.

En la industria química existe la necesidad de desarrollar caminos sintéticos que, además de cumplir con el requisito de obtener altos rendimientos deben contener un número reducido de pasos, no generar residuos (menor costo), ser seguros y, sobre todo, compatibles con el medio ambiente. La catálisis heterogénea es una opción probada a estos requerimientos. Una gran variedad de materiales sólidos usados como catalizadores básicos son así eficaces para una producción sustentable. La posibilidad de sustituir bases líquidas por sólidos vuelve más sencilla la separación y remoción del catalizador del medio de reacción y reduce las operaciones unitarias de purificación del producto.

Los materiales precursores utilizados, hidróxidos dobles laminares (HDL), nanoarcillas aniónicas sintéticas con una dimensión a escala nanométrica (espaciamento basal de 1nm aproximadamente), poseen propiedades básicas. Dado que la reacción de transesterificación probada ocurre por vía básica, es apropiado utilizar los óxidos metálicos mixtos como catalizadores derivados de hidróxidos dobles laminares modificados con Cs. Los HDL poseen estructura tipo hidrotalcita, es decir, capas de brucita, $Mg(OH)_2$, apiladas de forma característica. Estos materiales tienen la fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot mH_2O$, ubicándose el anión carbonato en el espacio interlaminar. Los metales M(II) y M(III) son Mg y Al respectivamente, en el presente

trabajo se reemplazó una porción del porcentaje de moles de Mg por moles de Cs para aumentar sus propiedades básicas.

Los óxidos metálicos mixtos obtenidos por descomposición térmica de arcillas aniónicas del tipo hidróxidos dobles laminares, pueden aumentar la actividad de los sitios básicos con un tercer metal incorporado en la estructura. El propósito de este trabajo fue sintetizar óxidos metálicos mixtos derivados de HDL modificados con distintas cargas de Cs y evaluarlos en la reacción de obtención de carbonato de glicerol a partir de glicerol y carbonato de dimetilo.

2. Metodología

2.1. Síntesis y caracterización de materiales

La síntesis de los materiales fue por el método de co-precipitación que consistió en la adición por goteo de dos soluciones preparadas, una a partir de nitratos de Mg, Al y Cs y la otra de Na_2CO_3 para conseguir, por precipitación simultánea, la estructura de los hidróxidos dobles laminares. El medio propicio para la precipitación debe ser básico y se logra mediante una solución de NaOH que se adiciona lentamente, manteniendo el pH constante en un valor de $10 \pm 0,2$. El porcentaje molar de Cs incorporado fue de 10 y 25% con respecto a los moles de Mg en el material, manteniendo una relación catiónica molar, $(\text{Mg}^{+2}+\text{Cs}^+)/\text{Al}^{+3}$, constante e igual a 3. Una vez terminado el goteo, para garantizar la formación de la estructura se mantiene en agitación continua por 4 horas y luego proceder a la etapa de envejecimiento durante 8 horas. El sólido formado se separó por filtración al vacío y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un valor de $\text{pH} = 7$, con el propósito de extraer todos los iones que no forman parte de la estructura. Finalmente, para eliminar la mayor cantidad de agua, se lo seca en estufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$.

Para obtener los óxidos metálicos mixtos correspondientes, el material se calcina a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 horas en atmósfera de aire, destruyendo así su estructura de láminas, Bálamo et al. (2017). El sólido resultante es muy higroscópico por lo que debe ser calcinado previo a cada utilización en la evaluación catalítica. Las muestras se denominaron según la composición metálica y el contenido de Cs incorporado, Cs10MgAl.

Los materiales sólidos se caracterizaron por difracción de Rayos X (DRX) en un equipo con difractorómetro de polvo marca PANalytical X'Pert Pro. El área superficial de los materiales sintetizados se determinó utilizando el método BET por un solo punto, las medidas fueron realizadas en un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2700. Los precursores se trataron a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos. Las muestras calcinadas se trataron a $390\text{ }^\circ\text{C}$ durante 50 min. La morfología de los materiales se observó mediante estudios de microscopía de barrido electrónico (SEM) que se llevaron a cabo en un equipo JEOL JSM - 6380 LV. El contenido de Cs en las muestras calcinadas se determinó mediante un espectrómetro de absorción atómica Shimadzu AA-6300. Las muestras para la medición se prepararon por disolución en 48% de HF seguido de neutralización en un 25% de amoníaco a $\text{pH} = 7$. La densidad de sitios básicos se midió mediante desorción a temperatura programada (TPD), con molécula sonda de CO_2 , en un equipo Micromeritics Chemisorb 2720 y analizados mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

2.2. Evaluación catalítica de los materiales

La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo Batch de vidrio agitado magnéticamente con sistema de condensación y flujo de nitrógeno. La relación molar de los reactivos, carbonato de dimetilo:glicerol, fue 3:1. La mezcla de reacción se sometió a agitación a 75°C. Alcanzada esa temperatura se agregó el catalizador. Para recolectar el metanol (subproducto de la reacción) se adaptó un colector tipo Dean-Stark al reactor de vidrio y un condensador de reflujo del tipo espiral. Transcurrido el tiempo de reacción, se extrajo el medio de reacción con acetona y se centrifugó para separar los productos del catalizador. Los parámetros de reacción evaluados fueron: 5% en peso de catalizador con respecto a la masa del glicerol y los tiempos de reacción fueron 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 y 3,5 h para ambos materiales con diferente contenido de Cs. En la Figura 1 puede verse un esquema de la reacción de transesterificación donde reaccionan el glicerol con el carbonato de dimetilo dando lugar a la formación de carbonato de glicerol y de metanol.



Figura 1. Esquema de reacción de transesterificación

Los componentes significativos de la reacción, específicamente glicerol (reactivo limitante) y carbonato de glicerol, se identificaron con Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), con accesorio ATR para muestras líquidas. Esta técnica analítica se empleó como metodología rápida para detectar la presencia del grupo carbonilo del carbonato de glicerol y el grupo alcohol del glicerol en las muestras de reacción. Para la determinación de las bandas correspondientes a los compuestos, se consultaron las bases de información sobre los rangos de aparición de estos grupos. Los espectros de las muestras de reacción obtenidos fueron registrados y los picos representativos característicos de cada compuesto y que no interfieren entre sí evaluados cuantitativamente a través de curvas de calibración de las mezclas patrón. Las longitudes de onda adecuadas correspondieron a 1785 cm⁻¹ para el carbonato de glicerol y 923 cm⁻¹ para el glicerol tal como reportara Ochoa-Gómez et al. (2009) y Calvino-Casilda et al. (2011). Se consideró la formación selectiva de carbonato de glicerol ya que tampoco se identificaron otros productos. Las mediciones de FT-IR se llevaron a cabo con un equipo Thermo Fisher Scientific Nicolet iS10. La conversión en porcentaje de moles hacia carbonato de glicerol se calculó en función de la desaparición de los moles de glicerol con respecto al número de los moles iniciales.

3. Resultados y Discusión

La Figura 2 muestra los difractogramas de Rayos X, se puede observar la presencia de los planos característicos de la estructura de capas tipo brucita de los hidróxidos laminares. Esto permite suponer que la presencia de Cs no interfiere en la formación de la estructura característica del material a pesar de su tamaño iónico, Bálsamo et al. (2012).

En la Figura 3 se observan los difractogramas de los óxidos metálicos mixtos donde se evidencia la presencia de la fase periclase del MgO y picos de poca intensidad atribuibles al Cs₂O que podría deberse a la uniforme dispersión del mismo sobre la matriz de MgO y Al₂O₃.

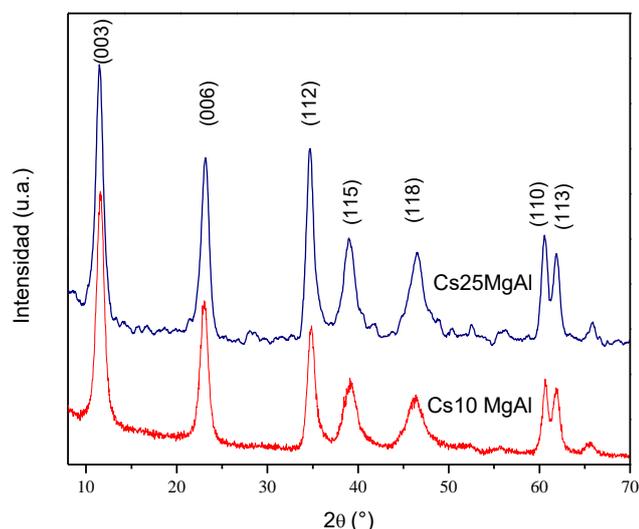


Figura 2. Difratogramas de RX de los precursores.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de área superficial, contenido de Cs y basicidad. Los materiales precursores, HDL, presentaron áreas superficiales menores a las de los óxidos correspondientes debido a la deshidroxilación de las láminas y a la eliminación de los aniones carbonatos del espacio interlaminar como CO₂.

El contenido de Cs en el bulk aumentó a medida que la carga de Cs se incrementó en la síntesis, a pesar de ser mayor el tamaño iónico del tercer metal con respecto al del ion Mg.

Los sitios básicos se clasifican según su fuerza en débiles, medios y fuertes y se corresponden con la temperatura a la cual la molécula sonda se desorbe de la superficie del material, indicando que a mayor temperatura mayor fortaleza del sitio. Los sitios se cuantifican, según su fortaleza, a través de la densidad de sitios básicos débiles, medios, fuertes y totales en su conjunto, Bálsamo et al. (2014). La Tabla 1 muestra principalmente un incremento en la densidad de sitios medios en la muestra con mayor contenido de Cs, mientras que se observa una relativa semejanza en cuanto a las densidades de sitios débiles y fuertes.

En la Figura 4 se exponen las microscopias SEM de los óxidos metálicos mixtos. Se pueden observar partículas pequeñas de tamaño irregular agregadas formando conglomerados de mayor dimensión para ambas muestras.

La Figura 5 muestra la evolución de la conversión del glicerol durante la reacción a 75 °C utilizando los catalizadores Cs₁₀MgAl y Cs₂₅MgAl para diferentes tiempos.

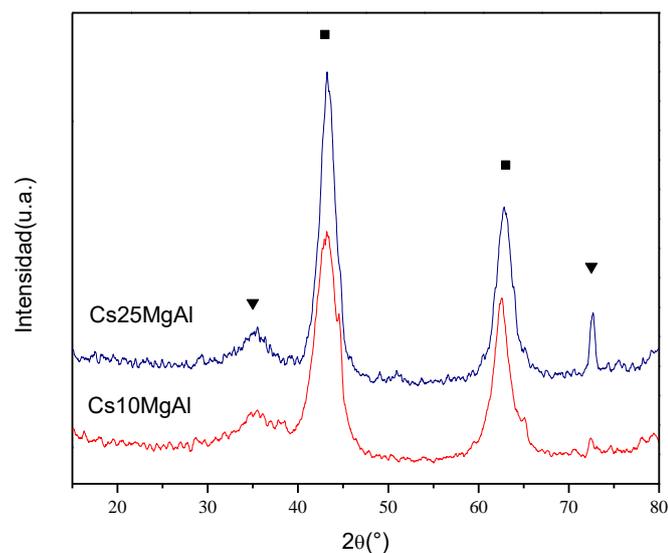


Figura 3. Difractogramas de RX de los óxidos. (■) MgO y (▼) Cs₂O.

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores y sus precursores.

Muestra	Área (m ² .g ⁻¹)		[Cs] (mg.g ⁻¹)	Densidad de sitios básicos (μmol.g ⁻¹)			Totales
	HDL	OMM		OH ⁻			
				Débiles	Medios	Fuertes	
Cs10MgAl	116	234	0,6	3,0	3,0	6,0	12,0
Cs25MgAl	127	266	1,0	2,5	7,0	5,0	14,5

La conversión del glicerol no sólo aumenta en el tiempo sino además con la presencia del catalizador con mayor contenido de Cs alcanzando su valor máximo próximo al 70% a las 3,5h. Este comportamiento podría atribuirse a que las características estructurales y de composición favorecerían la formación del producto tanto como un incremento en la densidad de sitios básicos que serían los que propician el mecanismo de reacción reportados por Climent et al. (2010).

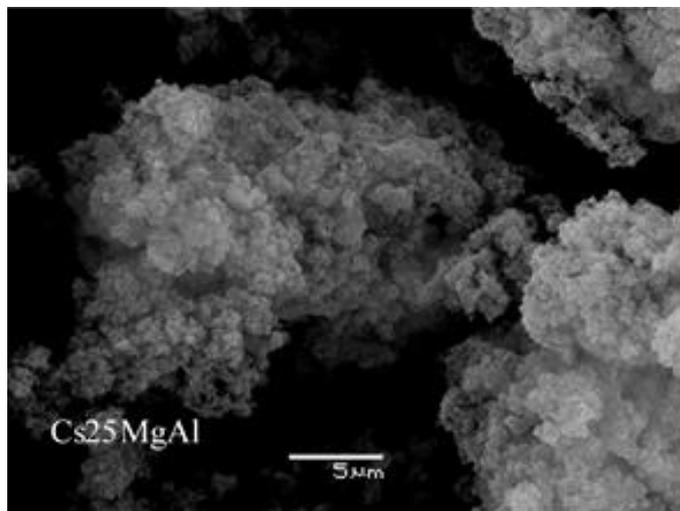
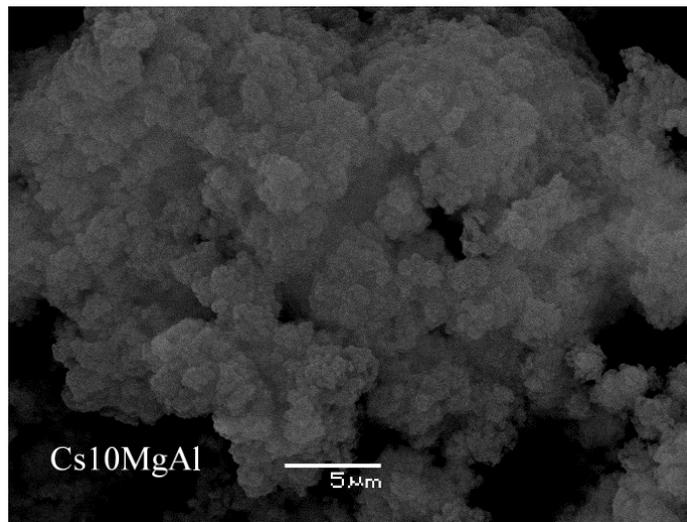


Figura 4. Microscopia de SEM de los óxidos metálicos mixtos.

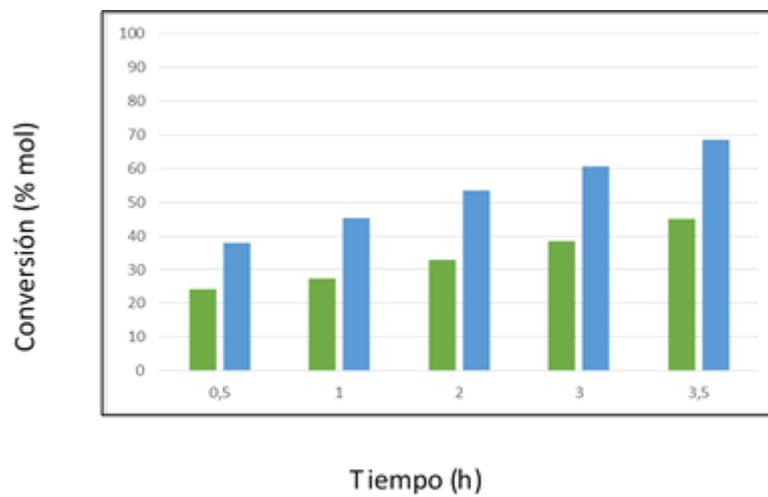


Figura 5. Conversión en función del tiempo para los catalizadores (■) Cs25MgAl y (■) Cs15MgAl.

4. Conclusiones

Se pudieron sintetizar materiales con distintas cargas de Cs a pesar de la diferencia en el tamaño de los radios atómicos.

La presencia del Cs se pudo comprobar en la fase óxido de los difractogramas de Rayos X y por determinación de composición por espectrometría de absorción atómica.

Las áreas superficiales aumentaron considerablemente en los óxidos metálicos mixtos con respecto a sus precursores mediante la descomposición térmica.

La basicidad de los materiales aumentó en concordancia con el contenido de Cs en los óxidos y fue más significativa la presencia de sitios medios en el material con mayor carga de Cs.

Mediante espectroscopía se pudieron identificar y cuantificar las especies de reacción de manera fiel y sencilla, lo que permite proponer a la reacción de valoración de glicerol, subproducto del biodiesel, a carbonato de glicerol como una etapa viable para la producción sustentable de este producto de creciente interés industrial.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Geólogo Julio Fernández por sus aportes en la caracterización de los materiales y a la Universidad Tecnológica Nacional y CONICET por el apoyo financiero para llevar a cabo el presente trabajo.

Referencias

Bálsamo, N., Mendieta, S., Oliva, M., Eimer G., Crivello M. (2012). Synthesis and characterization of metal mixed oxides from Layered Double Hydroxides *Procedia Materials Science*, 1, 506-513.

Bálsamo, N., Oliva, M., Eimer, G., Crivello, M. (2014). Valoración Sustentable de Glicerol a Monoglicéridos mediante Catálisis Heterogénea. *Tecnología y Ciencia*, 24, 166-172.

Bálsamo, N.F., Sapag, K., Oliva, M.I., Pecchi, G.A., Eimer, G.A., Crivello, M.E. (2017). Mixed oxides tuned with alkaline metals to improve glycerolysis for sustainable biodiesel production. *Catalysis Today*, 279, 209–216.

Calvino-Casilda, V., Mul, G., Fernández, J.F., Rubio-Marcos, F., Bañares, M.A. (2011). Monitoring the catalytic synthesis of glycerol carbonate by real-time attenuated total reflection FTIR spectroscopy. *Applied Catalysis A: General*, 409-410, 106-112.

Chai, S.-H., Wang, H.-P., Liang, Y., Xu, B.-Q. (2007), Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glicerol. *Green Chemistry*, 9, 1130-1136.

Chaminand, J., Djakovitch, L., Gallezot, P., Marion, P., Pinel, C., Rosier, C. (2004). Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. *Green Chemistry*, 6, 359-361.

- Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., Hutchings, G.J. (2002). Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. *Chemical Communications*, 7, 696–697.
- Climent, M.J., Corma, A., De Frutos, P., Iborra, S., Noy, M., Velty, A., Concepción P. (2010). Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid–base pairs. *Journal of Catalysis* 269 (1), 140-149.
- Dasari, M.A., Kiatsimkul, P.-P., Sutterlin, W.R., Suppes, G.J. (2005). Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis, A: General*, 281, 225-231.
- Garcia, R., Besson, M., Gallezot, P. (1995). Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Applied Catalysis, A: General*, 127, 165-176.
- Katryniok, B., Paul, S., Capron, M., Dumeignil, F. (2009) Towards the sustainable production of acrolein by glycerol dehydration. *ChemSusChem*, 2, 719-730.
- Katryniok, B., Paul, S., Belliere-Baca, V., Rey, P., Dumeignil, F. (2010). Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chemistry*, 12, 2079-2098.
- Katryniok, B., Kimura, H., Skrzynska, E., Girardon, J.-S., Fongarland, P., Capron, M., Ducoulombier, R., Mimura, N., Paul, S., Dumeignil, F. (2011). Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. *Green Chemistry*, 13, 1960-1979.
- Kurosaka, T., Maruyama, H., Naribayashi, I., Sasaki, Y. (2008). Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂. *Catalysis Communications*, 9, 1360-1363.
- Miyazawa, T., Kusunoki, Y., Kunitani, K., Tomishige, K. (2006). Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, 240, 213-221.
- Ochoa-Gómez, J., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Maestro-Madurga, B., Pesquera-Rodríguez, A., Ramírez-López, C., Lorenzo-Ibarreta, L., Torrecilla-Soria, J., Villarán-Velasco, M.C. (2009). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. *Applied Catalysis A: General*, 366, 315-324.
- Ott, L., Bicker, M., Vogel, H. (2006). Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. *Green Chemistry*, 8, 214-220.
- Porta, F., Prati, L. (2004). Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity. *Journal of Catalysis*, 224, 397-403.
- Ruppert, A.M., Weinberg, K., Palkovits, R. (2012). The hydrogenolysis of renewable feedstocks. *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 2564-2601.
- Sonnati, M.O., Amigoni, S., Taffin de Givenchy, E.P., Darmanin, T., Choulet, O., Guittard, F. (2013). Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chemistry*, 15, 283-306.
- Tsukuda, E., Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T. (2007). Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. *Catalysis Communications*, 8, 1349-1353.