



Eterificación de glicerol con alcohol bencílico empleando catalizadores a base de zirconia sulfatada

María A. Jaworski^{1,2,*}, David Lorenzo³, Guillermo J. Siri^{1,2}, Mónica L. Casella¹, Arturo Romero Salvador³, Aurora Santos López³

1 CINDECA, CCT La Plata-CONICET and Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, calle 47 N° 257 (1900) La Plata (Argentina)

2 PIDCAT, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, calle 1 y 47 (1900) La Plata (Argentina)

3 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

() corresponding author: majaworski@quimica.unlp.edu.ar*

Palabras Claves: monobenciléter de glicerol; zirconia sulfatada; acidez

Resumen

En este trabajo se estudia la eterificación de glicerol (GLY) con alcohol bencílico (BA) usando ZrO_2 sulfatadas con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (0.05M-Zr, 0.5M-Zr, 1M-Zr y 2M-Zr), con el objeto de producir los mono- (ME) y di (DE) éteres del alcohol bencílico. En la reacción a 140°C empleado una relación másica GLY:BA 1:1 con el catalizador 0.5M-Zr se obtuvo la mejor performance catalítica, en cuanto a conversión, menor desactivación y selectividad a ME. Cuando este catalizador se usó en presencia del solvente undecano, la conversión obtenida fue menor, aunque se obtuvo un aumento significativo en la selectividad hacia el ME (77% vs. 41%). Probablemente el undecano solubiliza (aunque sea en escasa proporción) al BA preferentemente, haciendo que su concentración aparente sea menor, permitiendo que el sistema desarrolle una conversión más eficiente de los reactivos.

Abstract

This paper deals with the etherification of glycerol (GLY) with benzyl alcohol (BA) employing ZrO_2 to which different concentrations of sulphuric acid were added (0.05M-Zr, 0.5M-Zr, 1M-Zr and 2M-Zr). The aim is to produce mono- (ME) and di- (DE) ethers of benzyl alcohol. With the 0.5M-Zr catalyst, tested at 140°C and a GLY:BA mass ratio 1:1, the best catalytic performance was obtained, in terms of conversion, selectivity to ME and lower deactivation. When this catalyst was used in the presence of a solvent (undecane) a lower conversion was obtained, although the selectivity to ME showed a significant increase (77% vs. 41%). Most probably, the undecane solvent solubilizes BA preferably, making its apparent concentration being lower, and so allowing the system to develop a more efficient conversion of the reactants.

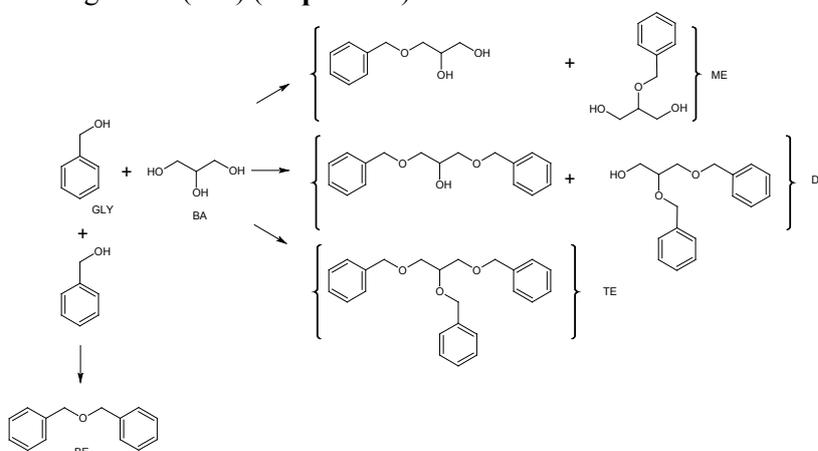
Introducción

El biodiesel se convirtió en un sustituto renovable para el diesel fósil. Se produce a partir de la transesterificación de aceites vegetales con alcoholes en presencia de un catalizador. Este proceso produce una cantidad apreciable de glicerol en una relación en peso glicerol/biodiesel de 1/10 [1]. Con el fin de asegurar la viabilidad económica de la actividad del biodiesel es necesario encontrar nuevos

usos al glicerol. Una investigación importante que se está desarrollando en esta área es la conversión, mediante el empleo de catalizadores, de esta materia prima de bajo costo en precursores de productos químicos de mayor valor agregado para absorber gran parte del glicerol producido [2]. Existe una amplia variedad de reacciones disponibles para llevar a cabo este proceso [3,4]. Una alternativa viable desde el punto de vista económico es transformar el glicerol en compuestos oxigenados que podrían usarse como aditivos de combustibles mejorando el rendimiento de los motores [2]. La eterificación catalítica de glicerol con alcoholes permitiría obtener estos aditivos en forma directa [5-7]. Diversos materiales funcionalizados con ácido sulfúrico han demostrado tener un excelente comportamiento para este fin [1,2,8,9].

La síntesis de catalizadores ácidos basados en zirconia permite obtener materiales que poseen una excelente actividad en diferentes procesos [10]. Por ejemplo, la actividad de la zirconia modificada con ácido sulfúrico es empleada con éxito en la isomerización de n-butano, relacionándose su performance con el grado de hidratación y la presencia de especies de sulfato que generan los sitios ácidos activos del catalizador [11].

Como otra aplicación interesante de catalizadores ácidos heterogéneos basados en zirconia, en este trabajo se plantea como objetivo estudiar la eterificación de glicerol con alcohol bencílico para producir mono-éteres de glicerol (ME) (Esquema 1).



Esquema 1. La eterificación de glicerol (GLY) con alcohol bencílico (BA) da lugar a los siguientes productos principales: mono-benciléter (ME), di-benciléter (DE) y tri-benciléter (TE) del glicerol. Los productos ME y DE pueden incluir dos isómeros.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Para preparar la ZrO_2 se disolvió la sal $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$ (Fluka) en agua destilada y se agregó NH_4OH lentamente hasta alcanzar un $pH=10$. El producto de la hidrólisis se filtró y se lavó reiteradamente con agua destilada obteniéndose $Zr(OH)_4$. Este sólido se secó en estufa durante 24h a $105^\circ C$ (se designa Zr). Para preparar la zirconia sulfatada, una porción de $Zr(OH)_4$ se mezcló con una cantidad adecuada de soluciones 0.05M, 0.5M, 1M o 2M de H_2SO_4 bajo agitación permanente. Finalmente las muestras se secaron y calcinaron por 3h a $600^\circ C$ para formar las zirconias sulfatadas (se denominan 0.05M-Zr, 0.5M-Zr, 1M-Zr y 2M-Zr).

Caracterización de catalizadores

La caracterización estructural de los catalizadores se realizó por XRD empleando un difractómetro Philips PW 1050/70. Las condiciones de análisis fueron: radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm), un filtro de Ni, una corriente de 20mA, 40kV en el suministro de alto-voltaje, ángulos de barrido $2\theta=10-60^\circ$ y escaneando a un ritmo de 1° min^{-1} . Se determinaron las propiedades texturales mediante la técnica de absorción/desorción de N_2 a 77K usando un equipo Micromeritics Accusorb 2100E. Para la microscopía SEM-EDX, se empleó un microscopio marca Philips SEM 505, el cual cuenta con un Sputter Coater Edwards S150B que permite hacer depósitos delgados de Au sobre la muestra a analizar.

Reacción catalítica

La reacción se llevó a cabo en fase líquida en un reactor de vidrio con agitación continua a presión atmosférica, purgando continuamente con N₂ para remover el agua formada durante la reacción. Las relaciones GLY:BA en peso usadas fueron 1:1 y 2:1 y la concentración de catalizador de 25g/kg referida a las masa total de reactivos. Las temperaturas de reacción fueron 130 y 140°C reguladas con un controlador XS 3 JKT. Los productos de reacción se detectaron empleando un GC-MS (*Agilent modelo 6890*), tomando micromuestras a diferentes tiempos de reacción.

La conversión de BA se define según la Ec.(1), siendo C_{BA0} y C_{BA} las concentraciones a tiempo cero y a los 360 minutos de reacción, respectivamente (mol/kg).

$$X_{BA} = \frac{C_{BA_0} - C_{BA}}{C_{BA_0}} \quad (1)$$

El Rendimiento total (Y) y Selectividad (S) de la reacción hacia los ME (Y_{ME}, S_{ME}), DE (Y_{DE}, S_{DE}) y BE (Y_{BE}, S_{BE}) se define como:

$$Y_{ME}(\%) = \frac{C_{ME}}{C_{BA_0}} \cdot 100 \quad S_{ME}(\%) = \frac{Y_{ME}}{X_{BA}} \quad (2)$$

$$Y_{DE}(\%) = \frac{C_{DE}}{C_{BA_0}} \cdot 100 \quad S_{DE}(\%) = \frac{Y_{DE}}{X_{BA}} \quad (3)$$

$$Y_{BE}(\%) = \frac{2C_{BE}}{C_{BA_0}} \cdot 100 \quad S_{BE}(\%) = \frac{Y_{BE}}{X_{BA}} \quad (4)$$

Resultados y discusión

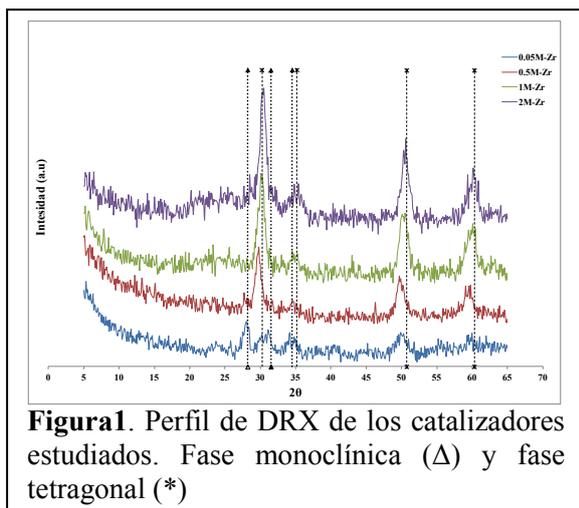
Resultados de caracterización

La caracterización textural de los catalizadores estudiados se presenta en la Tabla 1. El área específica de los catalizadores Zr y 0.05M-Zr es similar, seguramente debido a que la baja concentración de ácido agregada no introduce modificaciones apreciables en el soporte. Para el resto de los catalizadores el área específica es mayor, evidenciando la influencia del tratamiento con el ión sulfato, tal como ha sido observado por varios autores [12]. Las isotermas obtenidas para todos los catalizadores (no mostradas) fueron de tipo IV correspondiente a materiales mesoporosos según la clasificación IUPAC [13].

Tabla 1. Resultados de caracterización de los catalizadores empleados

| Catalizador | Área BET (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) | Tamaño de poro (Å) |
|-------------|------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| Zr | 63 | 0.10 | 91.6 |
| 0.05M-Zr | 65 | 0.10 | 91.7 |
| 0.5M-Zr | 130 | 0.15 | 47.5 |
| 1M-Zr | 132 | 0.15 | 44.9 |
| 2M-Zr | 133 | 0.16 | 49.2 |

La Figura 1 muestra el diagrama de DRX de los catalizadores empleados en este trabajo. El diagrama para 0.05M-Zr es similar al de Zr, confirmando lo hallado por BET en cuanto a la similitud de ambas muestras. El diagrama de DRX de la ZrO₂ presenta las líneas de la estructura tetragonal metaestable (2θ = 30.5°, 35.2°, 50.7° y 60.3°) y de la estructura monoclinica (2θ = 28.2°, 31.5° y 34.5°). En los diagramas de los catalizadores 0.5M-Zr, 1M-Zr y 2M-Zr sólo se distinguen las líneas típicas de difracción de la fase tetragonal. Como está bien establecido en la literatura, la presencia de oxoaniones siempre favorece la formación de la fase tetragonal de la zirconia y la estabilización del área superficial específica (ver Tabla 1) [12].



El estudio SEM de los catalizadores mostró que la superficie de la muestra Zr presentaba una morfología fracturada y compacta mientras que el agregado de ácido sulfúrico fue dando lugar a superficies más rugosas de mayor porosidad. El análisis de EDX mostró la presencia de azufre en los catalizadores 0.5M-Zr, 1M-Zr y 2M-Z.

Ensayos catalíticos de eterificación de GLY

Las reacciones de eterificación de glicerol están fuertemente influenciadas por la temperatura y por el grado de acidez de los soportes [6]. Se realizaron ensayos a 130 y 140°C, empleando una relación másica de GLY a BA 1:1. Los resultados se presentan las Figuras 2(a) y 2(b). Se tomó 140°C como temperatura máxima para los ensayos debido

a que a mayor temperatura comienza a ser importante el arrastre de los reactivos por el N₂ utilizado para barrer el agua producida durante la reacción. Observando las Figuras 2(a) y 2(b), es evidente que la conversión de BA es superior a 140°C para todos los catalizadores empleados y que el catalizador 0.05M-Zr no mostró actividad alguna a ninguna de las dos temperaturas. Concordantemente con los análisis de DRX y el dato de S_{BET} para este catalizador, la escasa cantidad de ácido sulfúrico incorporado en su preparación, hace que no se obtenga actividad en la eterificación de GLY con BA.

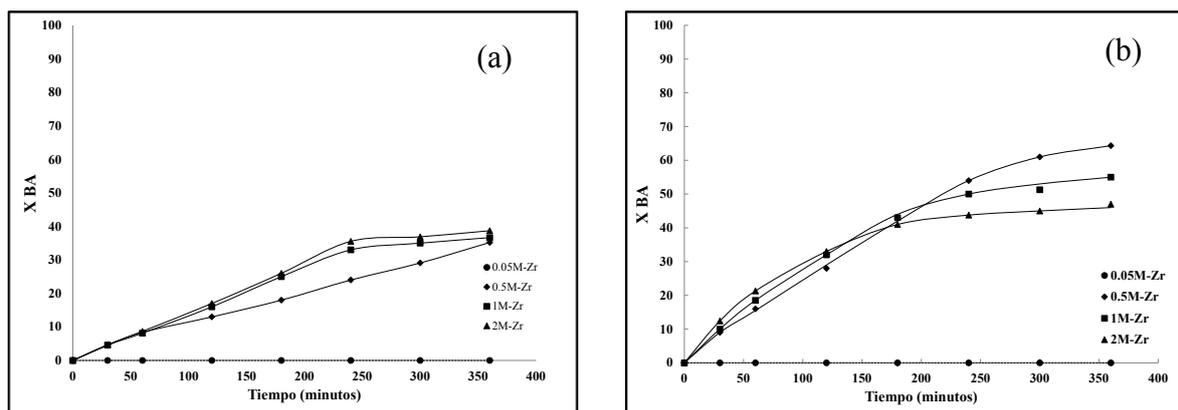


Figura 2. Conversión de BA para los catalizadores estudiados: (a) 130°C, (b) 140°C

En cuanto a los resultados correspondientes a 140°C se observa un comportamiento interesante en función de la concentración de sulfato agregado a la ZrO₂: la actividad inicial aumenta con el aumento del contenido de sulfato (0.5 M-Zr < 1 M-Zr < 2M-Zr), sin embargo, los valores de conversión alcanzados luego de 360 min de reacción presentaron el orden inverso (0.5 M-Zr > 1 M-Zr > 2M-Zr). Las diferencias encontradas en cuanto a conversión de BA pueden deberse a que una mayor acidez podría favorecer la formación de productos de elevado peso molecular que quedarían adsorbidos en la superficie del catalizador, desactivándolo.

Con el fin de reusar los catalizadores y para recuperar la actividad inicial, inmediatamente luego de finalizar la reacción los mismos se lavaron con metanol, se secaron en estufa y se sometieron a un nuevo ensayo catalítico a 140°C. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos.

El catalizador con el mayor contenido de ácido sulfúrico (2M-Zr) es el que más actividad perdió entre la reacción hecha con el catalizador fresco y el 1er. reuso, luego le siguió el catalizador 1M-Zr y el que menos conversión perdió entre uno y otro ensayo fue el catalizador 0.5M-Zr. Estos resultados están indicando por un lado que el procedimiento de lavado con metanol no fue efectivo y por otra parte que las superficies más polares (sistemas 1M-Zr y 2M-Zr) adsorben los reactivos polares con más intensidad, desactivando el sitio catalítico. La disminución de la actividad conlleva un menor rendimiento a los diferentes productos. Para todos los catalizadores y tiempos de reacción analizados (datos no mostrados) se observó que a iguales conversiones de BA se obtuvieron selectividades

similares para todos los productos de reacción. Por lo tanto, la pérdida de actividad se relaciona con una disminución en el número de sitios activos.

Tabla 2. Estudio de la reutilización de los catalizadores a 140°C en la eterificación de GLY con BA

| Catalizador | Uso | X _{BA} | Y _{BE} | Y _{ME} | Y _{DE} | S _{BE} | S _{ME} | S _{DE} |
|-------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 0.5M-Zr | Fresco | 64.33 | 33.39 | 26.26 | 4.68 | 0.52 | 0.41 | 0.07 |
| 0.5M-Zr | 1er. Reuso | 41.43 | 23.06 | 16.78 | 1.59 | 0.56 | 0.41 | 0.04 |
| 1M-Zr | Fresco | 56.90 | 28.36 | 25.37 | 3.17 | 0.50 | 0.45 | 0.06 |
| 1M-Zr | 1er. Reuso | 21.29 | 12.39 | 8.53 | 0.37 | 0.58 | 0.40 | 0.02 |
| 2M-Zr | Fresco | 49.37 | 25.29 | 24.08 | 0.00 | 0.51 | 0.49 | 0.00 |
| 2M-Zr | 1er. Reuso | 6.47 | 3.87 | 2.60 | 0.00 | 0.60 | 0.40 | 0.00 |

En cuanto a los productos de reacción obtenidos, vale mencionar que solamente fueron detectados el mono- y el dibenciléter del glicerol (ME y DE) y el dibenciléter (BE). Como es bien sabido, en presencia de un catalizador ácido, el grupo OH de un alcohol puede protonarse, convirtiéndose en un buen grupo saliente. Teniendo en cuenta los valores de pKa del GLY (14.15) y del BA (15.40), la menor acidez del BA favorece su protonación frente a la del GLY. De acuerdo con esto, por acción del catalizador ácido se produce la protonación del BA, formando un carbocatión con pérdida de una molécula de agua. Este carbocation puede, a su turno, ser atacado por un OH-, ya sea del GLY o de otra molécula de BA. Esto permite explicar la formación de BE, así como también la ausencia de aldehídos o dímeros del GLY.

Estudio de la reacción en presencia de solvente orgánico

En un intento por disminuir la desactivación de los catalizadores, se agregó un solvente con el objeto de disminuir la concentración efectiva de los reactivos que pudieran originar esa desactivación. Se llevó a cabo la reacción en presencia de undecano empleando el catalizador 0.5M-Zr. Se eligió undecano ya que es un solvente inerte en la reacción a estudiar y permite fácilmente su separación del medio de reacción. La reacción se llevó a cabo a 140°C con una concentración de undecano de 5%p/p. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 3. Eterificación de GLY con BA en presencia de undecano a 140°C con el catalizador 0.5M-Zr

| Solvente | X _{BA} | Y _{BE} | Y _{ME} | Y _{DE} | S _{BE} | S _{ME} | S _{DE} |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sin solvente | 64.33 | 33.39 | 26.26 | 4.68 | 0.52 | 0.41 | 0.07 |
| Undecano | 38.04 | 6.30 | 29.15 | 2.59 | 0.17 | 0.77 | 0.07 |

La conversión fue inferior cuando la reacción fue llevada a cabo en presencia de undecano, ya que los reactivos están en menor concentración. En estas condiciones la selectividad a ME, por otro lado, resultó ser muy superior en comparación con la reacción llevada a cabo sin solvente. Una vez finalizada la reacción de eterificación en presencia del solvente undecano, se procedió a realizar el siguiente proceso: se lava el catalizador con metanol de acuerdo al procedimiento antes descrito. En un caso, el catalizador lavado es utilizado nuevamente sin la adición de undecano (Tabla 4, entrada 1); en otro ensayo el catalizador lavado con metanol es empleado nuevamente en reacción utilizando undecano como solvente (Tabla 4, entrada 2). La actividad inicial no pudo ser recuperada en ningún caso, pero se verifica que la presencia de undecano mejora sustancialmente la selectividad a ME.

Tabla 4. Estudio de la performance del catalizador 0.5M-Zr en presencia de solvente

| entrada | X _{BA} | Y _{BE} | Y _{ME} | Y _{DE} | S _{BE} | S _{ME} | S _{DE} |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 28.05 | 16.48 | 11.22 | 0.35 | 0.59 | 0.40 | 0.01 |
| 2 | 18.45 | 3.42 | 14.80 | 0.23 | 0.19 | 0.80 | 0.01 |

Muy probablemente, además de actuar como diluyente de los reactivos, el undecano solubilice (aunque sea en escasa proporción) al BA preferentemente, haciendo que su concentración aparente sea menor, permitiendo que el sistema desarrolle una conversión más eficiente de los reactivos.

Ante la evidencia de que la dilución de los reactivos, en particular del BA, mejoraba sensiblemente la selectividad a ME, se realizó una experiencia modificando la relación másica entre glicerol y BA. Los resultados obtenidos (no mostrados) a una temperatura de reacción 140°C indicaron una disminución en la selectividad hacia BE y un aumento en la selectividad de ME al usar una relación másica 2:1 GLY:BA. Es decir, los resultados van en el mismo sentido que los obtenidos al diluir con un solvente el medio de reacción, aunque el aumento no fue tan apreciable.

Conclusiones

Se preparó una serie de catalizadores de ZrO₂ sulfatada, con diferentes contenidos de ácido sulfúrico. Excepto para el menor contenido utilizado (0.05M-Zr), para el resto de los catalizadores el área específica resultó mayor que la de la ZrO₂ de base, evidenciando la influencia del tratamiento con el ión sulfato. El agregado de sulfato también estabilizó la fase tetragonal de la zirconia.

El catalizador 0.5M-Zr fue el que mejor performance catalítica presentó en lo referente a conversión de BA, menor desactivación y selectividad a ME.

Cuando los catalizadores se usaron en presencia del solvente undecano, la conversión obtenida fue menor, aunque se obtuvo un aumento significativo en la selectividad hacia el ME (77% vs. 41%). Este catalizador se lavó y se usó nuevamente en presencia del mismo solvente, obteniéndose una selectividad 80% hacia el ME. Una explicación probable es que el undecano solubilice (aunque sea en escasa proporción) al BA preferentemente, haciendo que su concentración aparente sea menor, permitiendo que el sistema desarrolle una conversión más eficiente de los reactivos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de las siguientes instituciones: UNLP (Proyectos X633 y X700), CONICET (PIP N° 0185), ANPCyT (PICT 2011-2742) y Ministerio de Ciencia y Tecnología de España (PRI-PIBAR 2011-1375).

Referencias

- [1] M. Gonçalves, V. C. Souza, T. S. Galhardo, M. Mantovani, F. C. A. Figueiredo, D. Mandelli, W. A. Carvalho; *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2832–2839.
- [2] J.A. Melero, G. Vicente, M. Paniagua, G. Morales, P. Muñoz; *Bioresource Technol.* 103 (2012) 142–151.
- [3] A. Martin, M. Richter; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113 (2011)100–117.
- [4] M.V. Sivaiah S. Robles-Manuel, S. Valange, J. Barrault; *Catal. Today* 198 (2012) 305– 313.
- [5] S. Pariente, N. Tanchoux, F. Fajula; *Green Chem.* 11 (2008) 1256–1261.
- [6] Z. Gholami, A. Zuhairi Abdullah, K-T. Lee; *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 44 (2013) 117–122.
- [7] R.B. da Silva, V.L.C. Gonçalves, E.R. Lachter, C.J.A. Mota; *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 201-204.
- [8] J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J.M. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, C. Pérez; *Appl. Catal. A: General* 346 (2008) 44–51.
- [9] M. Pico, S. Rodríguez, A. Santos, Arturo Romero; *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2832–2839.
- [10] B.M. Reddy, P. M. Sreekanth, P. Lakshmanan; *J. Mol. Catal. A:Chemical* 237 (2005) 93–100.
- [11] M. Risch, E.E. Wolf; *Appl. Catalysis A: General* 206 (2001) 283–293.
- [12] J.M. Grau, J.C. Yori, J.M. Parera, *Appl. Catalysis A: General* 213 (2001) 247–257.
- [13] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.