



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Eterificación de glicerol con alcohol bencílico empleando catalizadores ácidos a base de carbón.

Chiosso, Ma. Eugenia¹, Casella, Mónica L.¹, Merlo, Andrea B.^{1*}.

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), UNLP – Facultad de Ciencias Exactas, La Plata, Argentina (1900)

*E-mail: andreamerlo@quimica.unlp.edu.ar.

Palabras Claves: glicerol, alcohol bencílico, eterificación, carbón sulfonado.

Resumen

Los materiales de carbón poroso se presentan como una muy buena alternativa para las reacciones de eterificación de glicerol. En el presente trabajo se estudió la reacción de eterificación de glicerol con alcohol bencílico empleando catalizadores ácidos a base de carbón. Se analizó el comportamiento catalítico para dos sistemas carbonosos sintetizados en el laboratorio, C sintetizado por carbonización directa (Csc) y carbón sintetizado utilizando silicato de sodio como template (Cst) y se los comparo con un carbón comercial (Cc), luego de su funcionalización con grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{PhSO}_3\text{H}$. A los tres sistemas estudiados (con y sin grupos sulfónicos) se les realizó el análisis superficial y SEM, y se les determinó la concentración de sitios ácidos.

El catalizador Cst- PhSO_3H mostró el mejor desempeño catalítico. Se alcanzó una conversión del 70% y la selectividad hacia los productos deseados (mono y di-éter) fue mayor al 90%. Con el sistema Csc no se obtuvieron resultados significativos, lo cual evidencia la importancia de los sitios ácidos en la eterificación y la dependencia de las características superficiales del material carbonoso para su funcionalización.

Abstract

The porous carbon materials are presented as a very good alternative for glycerol etherification reactions. In the present work, the etherification reaction of glycerol with benzyl alcohol was studied using acid catalysts based on carbon. The catalytic behavior for two carbonaceous systems synthesized in the laboratory, C synthesized by direct carbonization (Csc) and carbon synthesized using sodium silicate as template (Cst), was analyzed and compared with a commercial carbon (Cc), after its functionalization with $-\text{SO}_3\text{H}$ and $-\text{PhSO}_3\text{H}$ groups. Onto the three systems studied (with and without sulphonic groups) the surface analysis and SEM studies were performed, and the concentration of acid sites was determined.

The Cst- PhSO_3H catalyst showed the best catalytic performance. A conversion of 70% was achieved and the selectivity towards the desired products (mono- and di-ether) was higher than 90%. With the Csc system no significant results were obtained, which shows the importance of the acid sites in the etherification and the dependence of the surface characteristics of the carbonaceous material for its functionalization.

Introducción

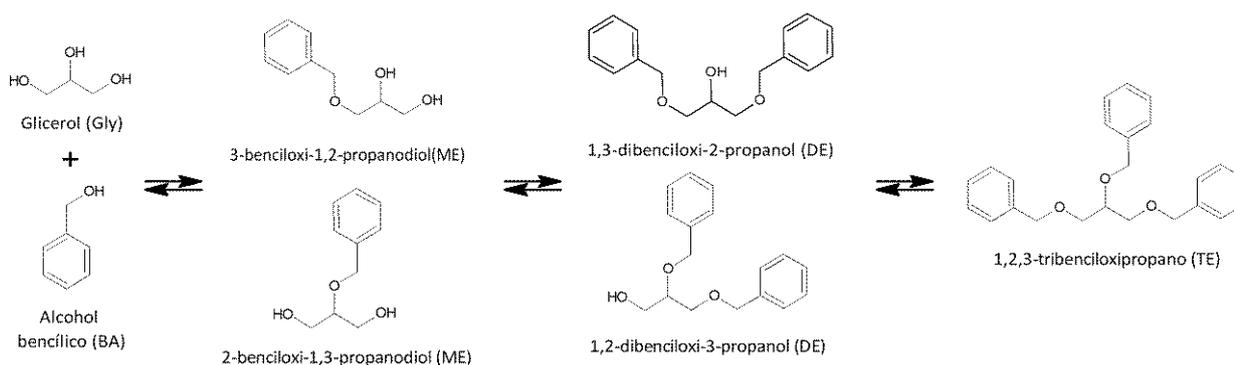
Durante las últimas décadas, la transesterificación de triglicéridos de origen animal y vegetal ha ganado importancia en la producción de biodiesel. Esta fuente de energía renovable y biodegradable, que puede emplearse en los motores convencionales sin demasiadas modificaciones, resulta una muy buena alternativa frente a la utilización de combustibles fósiles. [1]

Uno de los efectos secundarios en el proceso de obtención de biodiesel es que se genera aproximadamente un 10% en peso de glicerol como subproducto. Dado que la mencionada industria ha crecido considerablemente en los últimos años, la producción mundial de glicerol está aumentando significativamente, generando precios de mercado más bajos, y convirtiendo al glicerol en una molécula particularmente atractiva para la síntesis de productos con mayor valor agregado [2, 3]

El glicerol es una molécula altamente reactiva que puede ser empleada en un gran número de reacciones (hidrogenólisis, acetalización, deshidratación, oxidación, steam reforming, eterificación, etc), generando productos de interés para las industrias del cuidado personal, cosmética, farmacéutica y de alimentos [4-6].

Mediante el proceso de eterificación es posible obtener compuestos de menor viscosidad y mayor volatilidad que el glicerol, que pueden ser utilizados como aditivos oxigenados para combustibles líquidos o incluso como disolventes. Esta reacción se puede llevar a cabo utilizando catalizadores ácidos homogéneos o mediante catalizadores ácidos heterogéneos. Los estudios reportados en la literatura indican que la alta acidez y la estructura adecuada de los poros de los catalizadores favorecen la reacción. Hasta el momento, los más apropiados para este proceso parecen ser las resinas de intercambio iónicas sulfónicas tales como Amberlyst 15 y Amberlyst 35, no obstante, se busca desarrollar otros sistemas catalíticos para dicho fin [7, 8].

Los materiales de carbón poroso se presentan como una alternativa, ya que pueden ser preparados a partir de una amplia variedad de precursores de bajo costo, resultan estables en condiciones de reacción no oxidantes, ofrecen la posibilidad de ser funcionalizados y recuperados para su reutilización. Según lo reportado en bibliografía, se han logrado obtener catalizadores porosos a base de carbono utilizando diferentes tipos de materiales de sílice nanoestructurados como templates o mediante la carbonización directa de azúcares, materiales residuales de la producción de café, maíz, etc. [9-11].



Esquema 1: Productos de eterificación de glicerol con alcohol bencilico.

En el presente trabajo se estudiarán diferentes métodos de obtención de carbón poroso y su funcionalización con grupos sulfónicos para ser empleados como catalizadores en la reacción de eterificación de glicerol (Gly) con alcohol bencilico (BA). El objetivo será analizar el comportamiento catalítico de dichos materiales carbonosos (actividad y/o selectividad) y compararlos con el sistema de carbón comercial, funcionalizado en las mismas condiciones. En el Esquema 1 se pueden ver los productos de eterificación esperados: ME (3-benciloxi-1,2-propanodiol y 2-benciloxi-1,3-



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

propanodiol), DE (1,2-dibenciloxi-3-propanol y 1,3-dibenciloxi-2-propanol) y/o TE (1,2,3-tri propano benciloxi).

Experimental

Preparación de sistemas carbonosos

Se emplearon dos métodos para sintetizar materiales carbonosos a partir de dextrosa. En el primero, se siguió el procedimiento de síntesis publicado por Han *et al*, para obtener el sólido que llamaremos Cst (carbón sintetizado con “template”). Se partió de una relación molar de dextrosa anhidra/silicato de sodio de 0,65 y se adicionó agua para facilitar la disolución. La reacción se llevó a cabo a 70°C. Luego se agregó HCl según la relación molar dextrosa/HCl de 0,3 y se mantuvo a la misma temperatura para evaporar parte del agua residual. El material obtenido se carbonizó bajo atmósfera de nitrógeno en dos etapas. Una inicial a 200°C y la siguiente a 450°C, ambas durante 5h. El material resultante se agitó con una solución de NaOH 3M durante 5h para remover el “template” de sílica, se recuperó por filtración y se secó en estufa a 105°C.

El otro método empleado para conseguir el carbón que denominaremos Csc (carbón sintetizado por carbonización) fue el de carbonización directa de dextrosa anhidra, bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo descriptas en el párrafo anterior.

Para los catalizadores obtenidos a partir de carbón comercial (Cc) se trabajó con C NORIT (GAC 1240 PLUS) molido y tamizado hasta un tamaño de partícula entre 100 y 60 mesh.

Funcionalización

Los materiales carbonosos se sometieron a dos procesos de funcionalización. En el primer caso, se puso en contacto la masa elegida del sólido con H₂SO₄ concentrado (15 mL de H₂SO_{4c} por gramo de sólido) a 150°C y bajo corriente de nitrógeno durante 15h. Luego se lavó el material resultante con agua destilada hasta obtener prueba de sulfatos negativa. Finalmente se filtró el sólido C-SO₃H (C= Cst, Csc y Cc) y se secó en estufa durante 2h a 105°C.

El segundo método consistió en la reacción entre 4-bencendiazonio y el material carbonoso, utilizando como agente reductor ácido hipofosforoso (H₃PO₂). Se sintetizó el sulfato de 4-bencendiazonio por diazotación del ácido 4-aminobenzenosulfónico en HCl 1M y el agregado gota a gota de KNO₂ 1M. Se mantuvo el balón de reacción entre 0 y 5°C y con agitación continua durante 50 min. Se filtró antes de proceder a la funcionalización de 2 g de sólido y se mantuvo 1h más antes de lavarlo y recuperar el material funcionalizado, C-PhSO₃H (C= Cst, Csc y Cc) [12].

Caracterización

Se determinó la densidad y el tipo de sitios ácidos mediante una titulación por retorno. En dicho procedimiento se tomó una masa de muestra seca a la cual se le adicionó NaOH (0,01M) o NaHCO₃ (0,05M) y se dejó en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, el exceso de base se valoró con una solución de HCl (0,01M), hasta visualización del punto final. El análisis de acidez fue realizado sobre muestras de carbón con y sin funcionalización [13].

Las propiedades superficiales y porosidad de los materiales carbonosos fueron analizadas mediante las isotermas de adsorción/desorción de N₂ a -196°C, en un equipo Micromeritics Accusorb 2100E, las microscopía electrónica de barrido de dichos sólidos se realizó en un microscopio Philips SEM 505 y la presencia de azufre en los sistemas funcionalizados fue confirmada por análisis EDAX.

Ensayo catalítico

En primer lugar, se llevó a cabo la reacción de eterificación de glicerol con alcohol bencílico, utilizando 10% de Cc-SO₃H como catalizador, con el fin de optimizar la relación molar entre ambos



XX CAC 2017

**CONGRESO ARGENTINO DE
CATÁLISIS**

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

reactivos. Los ensayos se realizaron en un reactor de vidrio con agitación constante, en atmósfera de nitrógeno, a 120°C durante 420 min y variando las relaciones molares Gly: BA desde 5:1 (3:1, 1:1, 1:3) hasta 1:5.

En segundo lugar, se evaluó la performance catalítica de los carbones sintetizados y funcionalizados en el laboratorio y se los comparó con el carbón comercial, manteniendo las condiciones de reacción antes mencionadas y utilizando la relación molar 3 Gly: 1BA.

Para realizar el seguimiento de la reacción, se tomaron micromuestras durante los 420 min, se filtraron, y se analizaron por cromatografía gaseosa utilizando alcohol butílico como patrón interno. Los análisis se realizaron en un cromatógrafo Varian CP-3800 provisto de una columna capilar CP WAX 52 CB (30 m; 0,3 mm d.i.) y un detector FID. Los productos de reacción fueron identificados utilizando un equipo CG/MS HP 5890 acoplado a una columna HP5-MS (30 m; 0,25 mm d.i.).

Resultados y discusión

Caracterización

Tabla 1: Resultados de la determinación de sitios ácidos, área BET y volumen de poro.

Catalizador	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ g ⁻¹)		S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)
	Total	-COOH -SO ₃ H		
Cst	0,4	0,25	523	0,315
Cst-SO ₃ H	4,3	2,4	34	0,028
Cst-PhSO ₃ H	2,75	1,5	10	0,011
Csc	0,2	0,2	< 1	0,004
Csc-SO ₃ H	1,7	1,7	< 1	0,001
Csc-PhSO ₃ H	0,35	0,1	< 1	0,004
Cc	0,05	-	1011	0,533
Cc-SO ₃ H	0,4	-	975	0,513
Cc-PhSO ₃ H	0,6	-	793	0,408

La cantidad y naturaleza de los sitios ácidos es muy importante en la reacción de eterificación de glicerol. En particular, los grupos sulfónicos juegan un papel crucial para dicha reacción. En este sentido, en la Tabla 1 puede observarse que los sitios ácidos del carbón aumentan luego de la funcionalización, alcanzándose los valores más altos para el Cst. La elevada captación de S puede explicarse por la temperatura de carbonización relativamente suave (450°C) que se utilizó y el efecto de la sílica empleada como “template”, lo cual produce una superficie amorfa pero más activa hacia la sulfonación. Se puede ver también, que en este material se parte de una acidez mayor (0,4 vs. 0,05 mmol g⁻¹) hecho que podría atribuirse a la presencia de grupos -COOH y -OH generados como producto de la misma carbonización incompleta del azúcar de partida [10, 14]. La cantidad de grupos ácidos totales obtenidos después del tratamiento fue entre 5 y 10 veces mayor que la del carbón no tratado (Cc, Csc y Cst), 0,4 – 4,3 mmol H⁺g⁻¹. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores [4].

En la Tabla 1 puede verse que la superficie del carbón sintetizado por carbonización directa de glucosa (Csc) es muy pequeña (S BET <1 m²g⁻¹), sin embargo, esta puede aumentar cuando se emplean otros métodos de obtención como en el caso del Cst. El Na₂SiO₃ juega un papel fundamental tanto en el área superficial como en la estructura de poros. En la Tabla 1, se observa también, que luego del tratamiento de funcionalización hay una disminución del área superficial y del Vp. Estos resultados estarían indicando que los grupos sulfónicos se han adsorbido exitosamente sobre dichos materiales [4, 15].

En la Figura 1 se pueden ver las micrografías SEM y los diagramas EDAX que confirma la presencia de azufre, luego del tratamiento con ácido sulfúrico, en ambos materiales [16]. Sin embargo,

el análisis realizado luego de la funcionalización con 4-bencendiazonio (no mostrado) no evidenció el pico de S para el Csc. Este resultado indicaría que, debido al tamaño del grupo $-\text{PhSO}_3\text{H}$, el método no resulta eficiente para un sistema carbonoso con baja área superficial y volumen de poro estrecho; y concuerda con el valor de acidez total (0,35), que fue cercano al del material sin tratar (0,2).

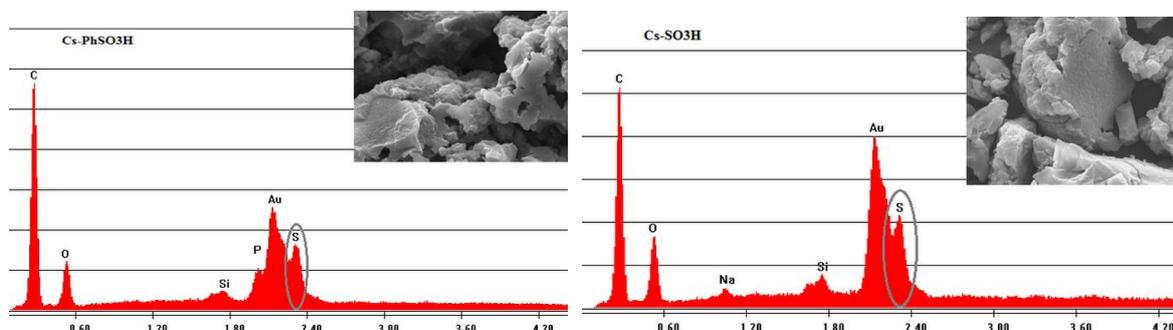


Figura 1: Diagramas EDAX y micrografías SEM de los materiales Cst-SO₃H y Csc-SO₃H.

Ensayo catalítico

En la primera parte de este trabajo se buscó optimizar la relación molar glicerol: alcohol bencílico, para lo cual se utilizó el catalizador de carbón comercial funcionalizado con ácido sulfúrico. En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos luego de 420 min de reacción. Como puede verse, a medida que aumenta el contenido de glicerol disminuye la conversión, sin embargo, se observa un claro aumento en la selectividad a los productos buscados (ME + DE) y una disminución del éter bencílico (EB), producto de dimerización del BA.

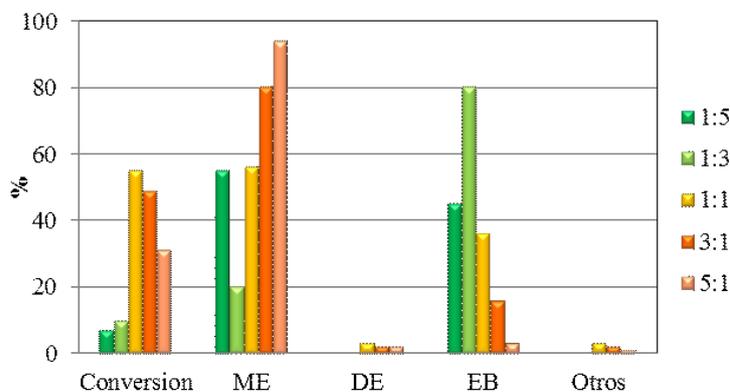


Figura 2: Resultados de eterificación de Gly con BA, luego de 420 min de reacción, utilizando 10% de catalizador y 120 °C.

En la segunda parte del estudio, los dos sistemas catalíticos obtenidos en el laboratorio fueron ensayados en la reacción de eterificación de Gly con BA (relación 3Gly: 1BA, T= 120°C y 10% de catalizador) y comparados con el carbón comercial funcionalizado en las mismas condiciones. En las Tablas 2 podemos observar que hay un aumento en la conversión para los catalizadores Cst-PhSO₃H y Cc-PhSO₃H, de un 55% a un 70%, y de un 49% a un 70%, respectivamente. Estos resultados dan muestra de que la funcionalización del carbón de base con el grupo $-\text{PhSO}_3\text{H}$ proporciona sitios ácidos más activos para la protonación de los $-\text{OH}$ del BA y favorecen la reacción.

Por otra parte, la distribución de productos también muestra una ligera diferencia entre ambos sistemas, observándose un aumento de selectividad hacia el mono y di-éter para el carbón sintetizado. Las sumas de los porcentajes de ME y DE obtenidas son similares para los dos métodos de funcionalización, alrededor del 90% para los sistema Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H y 80% para el carbón comercial funcionalizado.

Tabla 2: Resultados eterificación de Gly con BA luego de 420 min de reacción.

Catalizador	Con.	Selectividad				Catalizador	Con.	Selectividad			
		ME	DE	EB	Otros			ME	DE	EB	Otros
Cst-SO ₃ H	55	79	11	1	6	Cst-PhSO ₃ H	70	81	14	4	6
Csc-SO ₃ H	14	37	4	54	5	Csc-PhSO ₃ H	nd	-	-	-	--
Cc-SO ₃ H	49	80	2	16	2	Cc-PhSO ₃ H	70	70	11	11	8

Condiciones de reacción: T= 120 °C, catalizador 10% y relación molar Gly: BA (3:1)

Conclusiones

Fue posible sintetizar un sistema carbonoso (Cst) con elevada área superficial y volumen de poro apropiado para ser funcionalizado y utilizado como catalizador ácidos en la reacción de eterificación de Gly con BA.

El aumento en la relación molar Gly: BA genera menor conversión, luego de 420 min de reacción, pero un claro incremento en la selectividad a los productos buscados (ME + DE).

El sistema que resultó más activo (70% de conv.) y selectivo (95% ME+DE) en las condiciones de reacción estudiadas fue el Cst-PhSO₃H, con una densidad de sitios ácidos de 2,5 mmol H⁺ g⁻¹.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET (PIP 0276), la UNLP (Proyectos X700 y X757) y la ANPCyT (PICT 2014 – 0679) por haber financiado este trabajo.

Referencias

- [1] J. Janaun, N. Ellis; J. Appl. Sci. 10(21) (2010) 2633-2637.
- [2] Ö.D. Bozkurt, M.F. Tunc, N. Baglar, S. Celebi, I.D. Gübas, A. Uzun; Fuel Process. Technol. 138 (2015) 780-804.
- [3] B.P. Pinto, J.T. Lyra, J.A.C. Nascimento, C.J.A. Mota; Fuel 168 (2016) 76-80.
- [4] M. Gonçalves, F. Coelho Solera, N. Isoda, W. Alves Carvalho, D. Mandellia, J. Sepúlveda; J. Taiwan Institute of Chem. Eng.60 (2016) 294-301.
- [5] M. Gonçalves, V.C. Souza, T.S. Galharo, M. Mantovani, F.C. A. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho; Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 2832-2839.
- [6] Q. He, J. McNutt, J. Yang; Renew. Sustainable Energy Rev. 71 (2017) 63-76.
- [7] M. Goncalves, C.S. Castro, L.CA. Oliveira, W.A. Carvalho; Fuel Process. Technol. 138 (2015) 695-703
- [8] Y. Gu, A. Azzouzi, Y. Pouilloux, F. Jérôme, J. Barrault; Green Chem. 10 (2008) 164-167.
- [9] S. Han, M. Kim, T. Hyeron; Carbon 41 (2003) 1525-1532.
- [10] M. Goncalves, M. Mantovan, W. A. Carvalho, R. Rodrigues, D. Mandelli, J. S. Albero; Chem. Eng. J. 256 (2014) 468-474.
- [11] T. Liu, Z. Li, W. Li, C. Shi, Y. Wang; Bioresour. Technol. 133 (2013) 618-621.
- [12] X.Y. Liu, M. Huang, H. L. Ma, Z. Q. Zhang, J. M. Gao, Y. L. Zhu, X. J. Han, X. Y. Guo; Molecular. 15 (2010) 7188-7196.
- [13] X. Mo, D. E. López, K. Suwannakarn, Y. Liu, E. Lotero, J. G. Godwin Jr, C. Lu; J. Catal. 254 (2008) 332-338.
- [14] M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, M; Nature 438 (2005) 178-179.
- [15] J.A. Sánchez, D. L. Hernández, J. A. Moreno, F. Mondragón, J. J. Fernández; Appl. Catal. A: General 405 (2011) 55– 60.
- [16] M.-L. Tao, H.-Y. Guan, X.-H. Wang, Y.-Ch. Liu, R.-F; Louh; Fuel Process. Technol. 138 (2015) 355–360.