

Obtención de carbonato de glicerol con zeolita beta básica

Velázquez López Edgar*, Gutiérrez Arzaluz Mirella, Aguilar Pliego Julia,
Múgica Álvarez Violeta, Torres Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

*vele_530@hotmail.com

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la evaluación catalítica de la zeolita beta con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$ modificada con bario, así como los resultados de caracterización, por difracción de rayos-X, espectroscopias de infrarrojo y termo-desorción a temperatura programada de CO_2 . Finalmente se presentan los resultados de evaluación catalítica en la reacción de carbonatación de glicerol, mostrando que se alcanza 100% de conversión para el Glicerol cuando se usa un exceso de dietil carbonato a condiciones suaves de reacción, presión atmosférica y temperatura de reacción de 96 °C.

Palabras clave: zeolita beta, zeolita básica, glicerol, carbonato de glicerol.

ABSTRACT

In this paper we report, the catalytic evaluation of beta zeolite with molar ratio $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 90$ modified with barium, besides characterization results by X-rays diffraction, infrared spectroscopy and thermal programmed desorption temperature CO_2 . Finally the results of the catalytic performance are presented in the carbonation of glycerol reaction, showing that 100% conversion to glycerol is reached when an excess of diethyl carbonate is used in mild reaction conditions, so atmospheric pressure and reaction temperature of 96 °C.

Key words: beta zeolite, basic zeolite, glycerol, glycerol carbonate.

INTRODUCCIÓN

Existen varios métodos para la síntesis del carbonato de glicerol, transterificación entre dimetil carbonato y glicerol usando lipazas inmovilizadas (Kim, *et al.* 2007); la transesterificación entre fosgeno y glicerina (Ochoa-Gómez, *et al.* 2009); la carboxilación entre glicerol y dióxido de carbono; Glicerólisis de urea (Okutsu y Kitsuki, 2002), entre otras.

El carbonato de glicerol (carbonato de 4-hidroximetil-2 oxo-1,3-dioxolano) es una molécula que tiene en su estructura un grupo hidroxilo y un grupo 2-oxo-1,3-dioxolano (ODO). Por sus propiedades químicas esta molécula ha generado mucho interés en los últimos 20 años por dos razones principales: (1) su gran reactividad, lo que implica numerosas aplicaciones (2) como una forma de valorizar el glicerol, que está ampliamente disponible como un importante subproducto en la síntesis de biodiesel y otros productos químicos. Se han reportado varios sistemas catalíticos para la carbonatación del glicerol, con el fin de proporcionar buenos rendimientos: zeolita con sitios básicos o resinas de intercambio iónico (HCO_3^-), óxidos básicos (MgO) u óxidos mixtos (Al/Mg , Al/MgO) derivados de hidrotalcitas y líquidos iónicos inmovilizados sobre materiales mesoporosos, (Sonnati, *et al.* 2013).

El presente estudio tiene como objetivo investigar la valoración del glicerol utilizando una zeolita beta modificada con bario y buscar las posibles correlaciones de la estructura y basicidad determinada por TPD de CO_2 . Esto con el fin de estudiar la eficiencia catalítica en la transformación de subproductos del biodiesel mediante el uso de zeolita beta modificada, ya sea con la modificación con Ba o disminuyendo la cantidad de aluminio en ella, para tener diferentes características químicas y fisicoquímicas, con el fin último de convertir el glicerol en compuestos de alto valor agregado como lo es el carbonato de glicerol.

METODOLOGÍA

En trabajos previos (Velázquez, *et al.* 2014) se reportó la síntesis de zeolita beta, la cual ha sido intercambiada con bario con el fin de dotar de propiedades básicas al material zeolítico, dicho intercambio se realizó para una zeolita beta con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=90$, mediante una solución 0.1M de BaCl_2 disuelto en una solución de NH_4OH 1M, seguida de una etapa de lavado, secado y calcinación con flujo de nitrógeno a 450 °C.

La zeolita intercambiada fue caracterizada por: Difracción de Rayos X, en un difractor marca Phillips (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en un microscopio Supra 55VP de Carl Zeiss, por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier, en un espectrómetro marca Varian, (FTIR) y por Termo-Desorción Programada de CO_2 en un equipo BelCat marca Bel Japan (TPD).

El sistema de reacción en el que se llevó a cabo la reacción de carbonatación del glicerol a partir de glicerol (marca Drotasa) con dietil carbonato (marca Sigma-Aldrich), consta de en un reactor de vidrio de tres bocas sobre una parrilla de agitación y calentamiento, tiene adaptado un termómetro de mercurio, una conexión para flujo de argón y un condensador.

La reacción de carbonatación del glicerol se estudió bajo tres diferentes condiciones de reacción, que se encuentran resumidos en la tabla 1. Para dichos ensayos, primero se colocó en el matraz de vidrio de tres bocas el dietil carbonato, seguido de la glicerina y finalmente la masa de zeolita beta básica modificada con bario, se elevó la temperatura del sistema de reacción y se inició la agitación, manteniéndose así por 24 horas en atmosfera de argón.

Las muestras tomadas al final de cada uno de los ensayos de reacción se recolectaron en viales para llevar a cabo su análisis en el cromatógrafo de gases, donde se inyectó 1 μL de la mezcla de reacción, teniendo la temperatura del inyector y del detector (FID) a 290 °C. Además el producto de reacción a

tiempo final, se sometieron a análisis por espectroscopia de infrarrojo mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

Tabla 1. Condiciones de reacción para la carbonatación del glicerol

Variables	Reacción 1	Reacción 2	Reacción 3
Masa de catalizador Ba/ZB (g)	0.309	0.3	0.3
Masa de Glicerol (g)	1.95	3.7	3.78
Masa de DEC (g)	19.4	39.6	39.1
Temperatura de reacción (°C)	76	96	119
Tiempo de reacción (h)	36	24	24
Velocidad de agitación (rpm)	160	160	250
Masa de etanol (g)	10.03		

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1, se presenta el patrón de XRD de la zeolita intercambiada con Ba, en donde se observa que tras el intercambio iónico y los tratamientos térmicos subsecuentes la estructura de la zeolita beta no se ve modificada ya que se observa el patrón característico de la zeolita beta de acuerdo a lo reportado por (Pérez-Pariente *et al.*, 1987; Cambior *et al.*, 1998).

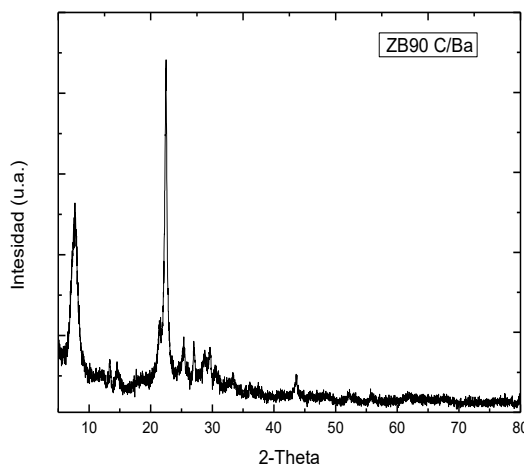


Figura 1. Difractograma de XRD de la zeolita beta con bario

La Figura 2, se presenta a manera de ejemplo, la micrografía de la zeolita beta con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=90$ con Bario en donde se observan cristales de forma y tamaño heterogéneo y micrométrico.

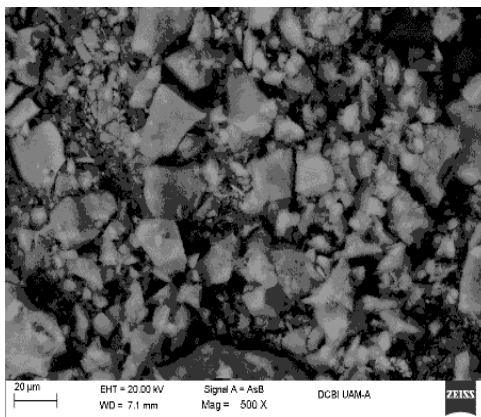


Figura 2. Micrografía de zeolita beta con Bario

En la Figura 3, se presentan los espectros de FTIR de la zeolita beta modificada y sin modificar con Ba, y se observa que la incorporación de bario no genera ningún cambio de la estructura tanto interna como externa de los tetraedros de silicio y aluminio, ni su posición, de acuerdo a lo reportado por (Ramírez, 2000) quién define que en la región media del infrarrojo que se encuentra entre 300 y 1300 cm^{-1} , se encuentran las vibraciones fundamentales de las unidades TO_4 (donde T puede ser Si o Al) correspondientes a la red de la zeolita β .

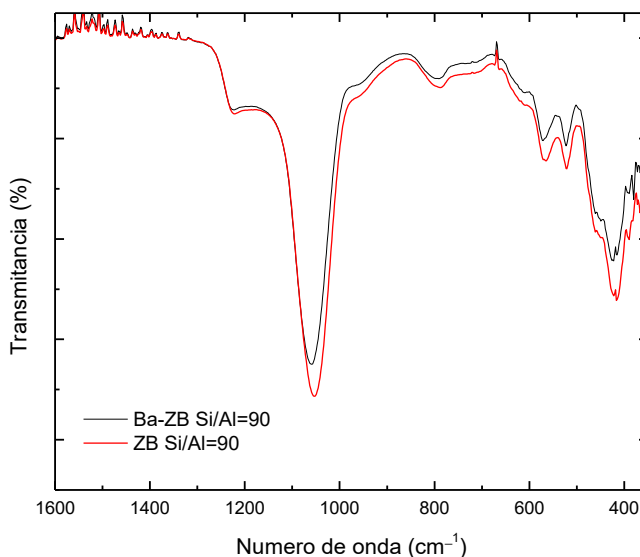


Figura 3. Espectroscopia de FTIR de la zeolita beta modificada con bario

En la figura 4, se presentan los resultados del análisis de TPD para la desorción de CO_2 en zeolita beta modificada con bario y sin modificar. En la tabla 2, se reporta el número de sitios básicos, que muestra un claro incremento de la fuerza básica en la zeolita modificada con Ba. La mayor parte del CO_2 se desorbió para la zeolita sin bario a temperaturas $<200^\circ\text{C}$, lo cual sugiere un mecanismo controlado por fisorción con un máximo en aproximadamente 140°C . Estos valores son similares a los reportados por (Wirawan y Creaser, 2006) para silicalita-1, donde la mayor parte del CO_2 se desorbió a los 50°C , asignándolo a una fisorción. Sin embargo, es importante resaltar que en la zeolita modificada con bario, una parte importante del CO_2 se desorbió, a una temperatura $<250^\circ\text{C}$ con máximos entre 100° y 240°C , correspondiente a fuerza baja y media, pero también presenta sitios de fuerte basicidad.

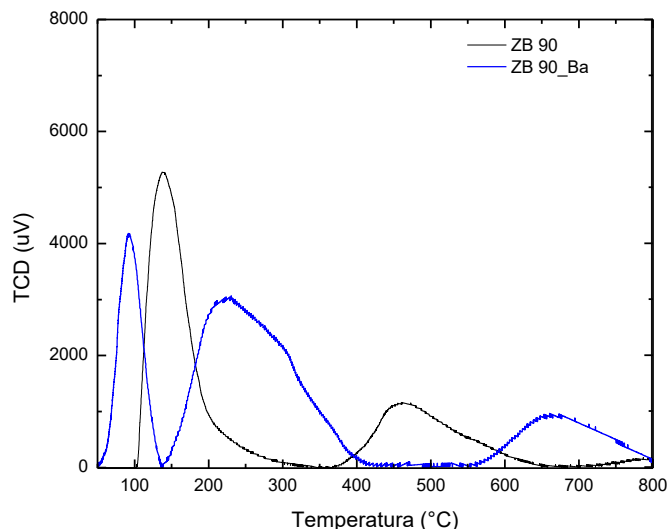


Figura 4. TPD de CO₂ para la zeolita beta sin modificar y modificada con Ba.

Tabla 2. Distribución de fuerza básica

Z□ 90			Ba/Z□ 90		
T (°C)	mmol CO ₂ /g	Fuerza	T (°C)	mmol CO ₂ /g	Fuerza
138	0.402	baja	92	0.207	baja
460	0.171	media	240	0.637	media
			650	0.172	alta
	0.573	Total		1.016	Total

La reacción de carbonatación del glicerol se estudió bajo tres diferentes condiciones de reacción, que se encuentran resumidos en la tabla 1.

Las pruebas de actividad de la zeolita beta básica (intercambiada con Ba) en la reacción de carbonatación del glicerol con un exceso de dietilcarbonato (DEC), muestran que el glicerol se convierte casi en su totalidad y mediante análisis por espectroscopia de infrarrojo con la técnica de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) se han podido analizar tanto los reactivos como los productos de reacción. La figura 5, muestra el espectro de los reactivos, o sea del glicerol y del DEC, en donde se pueden observar las bandas características para ambos reactivos. Para el caso del glicerol, las bandas de transmitancia observadas en el rango de 1500-1200 cm⁻¹ son asignados a la superposición de enlaces C-H de planos y enlaces O-H de flexión en la molécula del glicerol y las bandas en el rango de 3500-3000 cm⁻¹, son asignadas también a flexiones del enlace O-H pero más soportadas en estiramientos – OH (modo stretching), (Calvino *et.al.*, 2011; Indran *et.al.*, 2014).

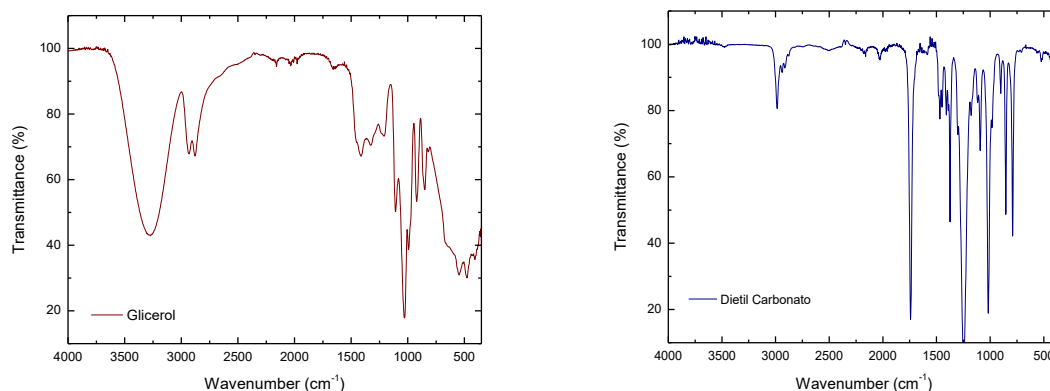


Figura 5. Espectro de FTIR del a) glicerol y b) dietil carbonato.

En la figura 6, se presentan los espectros de FTIR del producto a tiempo final para los tres ensayos de reacción estudiados. Los tres espectros muestran señales que identifican la formación del carbonato de glicerol. La banda en torno a 3280 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del enlace O-H de la cadena 2-hidroxietil y las bandas en la región de $2990\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ confirman aún más la formación del carbonato de glicerol ya que corresponden al grupo O-metileno y O-metilindino del carbonato cíclico; además la banda en torno a 1730 cm^{-1} corresponde al grupo funcional del C=O (modo stretching) del carbonato cíclico de 5 miembros, y finalmente la banda en torno a 1240 cm^{-1} que corresponde al enlace C-O stretching y la bandas en torno a $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ de la vibración C-C stretching de la cadena 2-hidroxietil, (ver tabla 3).

Tabla 3. Vibraciones de FTIR de los productos de reacción de la carbonatación del glicerol

No.	Vibración	Rango (cm ⁻¹)	Reacción 1 (cm ⁻¹)	Reacción 2 (cm ⁻¹)	Reacción 3 (cm ⁻¹)	Referencia
1	O-H stretching de la cadena 2-hidroxietil	3500-3200	3297	3263	3283	Calvino, <i>et al.</i> 2011, Indran, <i>et al.</i> 2014.
2	CH ₂ y CH del grupo O-metileno y O-metilindino del carbonato cíclico	2990-2850	2977	2984		Calvino, <i>et al.</i> 2011, Indran, <i>et al.</i> 2014.
			2936	2936	2936	Calvino, <i>et al.</i> 2011, Indran, <i>et al.</i> 2014.
			2902	2882	2875	Calvino, <i>et al.</i> 2011, Indran, <i>et al.</i> 2014.
3	C=O stretching del carbonato cíclico	1790-1730	1724	1738	1745	Kenar, <i>et al.</i> 2004 ; Indran, <i>et al.</i> 2014 ; Hammond, <i>et al.</i> 2011.
4	O-H de la cadena 2-hidroxietil	1450-1400	1411	1416	1411	Calvino, <i>et al.</i> 2011,
5	C-O stretching de la cadena 2-hidroxietil	1250-1200	1269	1248	1234	Indran, <i>et al.</i> 2014.
6	C-C stretching de la cadena 2-hidroxietil	1150-1000	1085	1091	1098	Kenar, <i>et al.</i> 2004, Hammond, <i>et al.</i> 2011.
			1044	1024	1030	Calvino, <i>et al.</i> 2011.

En general las bandas descritas en la tabla 3 y que confirman la formación del carbonato de glicerol aparecen con mayor intensidad en el espectro que corresponde a la reacción 2 y de acuerdo a lo reportado por (Hammond, *et al.* 2011), la banda más representativa del carbonato de glicerol es la correspondiente al grupo funcional del C=O del carbonato cíclico, se observa con gran intensidad en el

espectro de la reacción 2, por lo que podemos sugerir que la mayor formación de carbonato de glicerol se obtuvo a las condiciones descritas para la reacción 2. Es importante resaltar que la formación del carbonato de glicerol confirma las propiedades básicas del catalizador que quedaron evidenciadas por el análisis de TPD de CO₂.

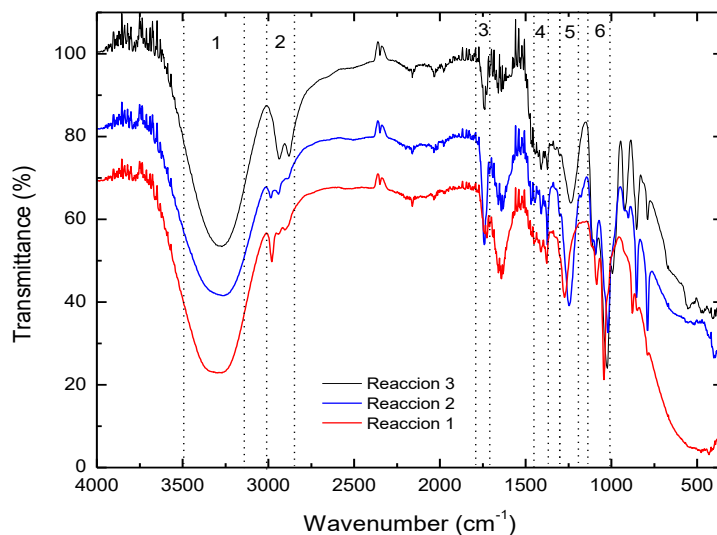


Figura 6. Espectros de FTIR de los productos de reacción de la carbonatación del glicerol.

CONCLUSIONES

Los resultados de XRD, SEM y FTIR han mostrado que el método hidrotérmico es adecuado para obtener zeolita beta, ya que la fase zeolítica está bien definida por los picos característicos observados por XRD, además de que se obtuvieron cristales con la forma característica de la zeolita beta y con los resultados de FTIR se pudo comprobar que tras la modificación con Ba la estructura de la fase zeolita no se altera. Mediante análisis TPD de CO₂, se ha podido investigar la basicidad de la zeolita beta modificada con bario, por lo que podemos sugerir que se cuenta con una zeolita beta con relación SiO₂/Al₂O₃=90 modificada con Ba, que presenta sitios básicos de fuerza baja, media y alta. La reacción de carbonatación de glicerol ha sido probada en la transformación de subproductos del biodiesel, con el fin de convertir el glicerol en compuestos de alto valor agregado, como lo es el carbonato de glicerol, el cual fue posible obtenerlo a presión atmosférica y temperatura entorno a los 100 °C, mediante conversión total del glicerol y teniendo como producto principal este carbonato.

AGRADECIMIENTOS

Edgar Velázquez-López agradece la beca Conacyt y los autores agradecen al Conacyt, por el apoyo otorgado para el financiamiento de este proyecto a través del proyecto de Ciencia Básica 2008, en la modalidad de Jóvenes Investigadores.

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

REFERENCIAS

- Calvino-Casilda, V., Mul, G., Fernández, J.F., Rubio-Marcos, F., Bañares. M.A., (2011) *Appl. Catal. A: Gen.* 409– 410, 106–112.
- Cambolor, M.A., Corma, A., Valencia, S. (1998). *Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. Microporous and Mesoporous Materials*, 25: 59-74.
- Hammond, C., Lopez-Sanchez, J.A., Rahim, Ab, M.H., Dimitratos, N., Jenkins, R.L., Carley, A.F., Kiely, Q. He, C.J., Knight, D.W., Hutchings. G.J., (2011) *Dalton Trans.* 40, 3927.
- Indran, V. P., Zuhaimi, N. A. S., Deraman, M. A., Maniam, G. P., Yusoff, M. M., Hin, T.-Y. Y., Rahim. M. H. Ab., (2014), *R. Soc. Chem. Adv.*, 4, 25257–25267.
- Kenar, J.A., Knothe, G., Copes. A.L., *Ame. J.* (2004) *Oil Chem. Soc.*, 81, 285-291.
- Kim, S., Kim, Y. H., Lee, H., Yoon, D. Y., and Song, B. K. (2007) *Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification. J. Mol. Catal. B: Enzym.* 49: 75-78.
- Matthieu O. Sonnati, Sonia Amigoni, Elisabeth P. Taffin de Givenchy, Thierry Darmanin, Olivier Chouletb and Frédéric Guittard. (2013) *Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. Green Chem.*, 15: 283–306
- Ochoa-Gómez, J.R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Maestro-Madurga, B., Pesquera-Rodríguez, A., Ramírez-López, C., Lorenzo-Ibarreta, L., Torrecilla-Soria, J., and Villarán-Velasco, M. C. (2009), *Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. Appl. Catal. A.* 366: 315-324
- Okutsu, M., and Kitsuki, T. (2002) *Process for the preparation of glycerol carbonates.* United States patent 6025504.
- Pérez-Pariente, J., Martens, J.A., Jacobs, P.A. (1987). *Crystallization mechanism of zeolite beta from (TEA)₂O, Na₂O and K₂O containing aluminosilicate gels. Applied Catalysis*, 31: 35-64.
- Ramírez S. A.; (2000). "Estudio del Sistema Pt/Zeolita+Alúmina en las Reacciones de Reformación de Gasolinas". Tesis Doctoral. División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana
- Velázquez-López E. *, Gutiérrez-Arzaluz M., Aguilar-Pliego J., Torres-Rodríguez M. (2014), *síntesis de zeolita beta básica modificada con bario.*, V. Congreso internacional de docencia e investigación en Química, UAM Azcapotzalco México D.F.
- Wirawan, S. K., Creaser, D. (2006). *CO₂ adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method. Microporous and Mesoporous Materials*, 91: 196-205.