

## Esterificación de glicerol por medio de catalizadores básicos CaO-MgO

Fragoso Reséndiz Alfonso<sup>1</sup>, Manríquez Ramírez María Elena<sup>1</sup>  
Wang Jin An <sup>2</sup>, Chen Lifang <sup>2</sup>, Romero Hernández Adrián <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Investigación en Físicoquímica y Materiales, Instituto Politécnico Nacional  
ESIQIE, UPALM, Edif. Z, Secc. 5, 2o Piso, México, D.F. CP 07738.

<sup>2</sup>Sección de estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Politécnico Nacional  
ESIQIE, UPALM, Edif. 8, 3er piso, México, D.F. CP 07737.

adrianrh.fo@gmail.com

Fecha de aceptación: 18 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

### RESUMEN

La catálisis heterogénea básica en procesos industriales aumentó significativamente con el uso de sólidos básicos fuertes; que se estudian porque ha aumentado el uso de reacciones de esterificación en la producción de biodiesel y ésteres como aditivos de combustible. Se utilizaron sustancias básicas de MgO y CaO. Este trabajo presenta la preparación de catalizadores dopados con CaO-MgO en una proporción de 10, 20 30, 50% de CaO. Los materiales fueron caracterizados por las técnicas FTIR y espectroscopía Raman, ambas técnicas confirmaron la presencia de grupos OH y la presencia de CO<sub>2</sub> de la atmósfera, adsorbidos en los centros básicos. Los catalizadores también se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) para determinar las fases presentes de MgO y CaO. Fue estudiado por XPS para determinar la composición química de las especies, también de fuerza atómica, por el estudio de la topología y el tamaño de partícula. Los catalizadores fueron evaluados por la reacción de la glicerina en la obtención de ésteres di- y tri. La conversión aumentar cuando aumenta el contenido de CaO.

**Palabras clave:** glicerol, esterificación, MgO-CaO.

### ABSTRACT

Basic heterogeneous catalysis in industrial processes significantly increased with the use of strong basic solid; they are studied because it has increased the use of esterification reactions in the production of biodiesel and esters as fuel additives, and more applications. The basic materials of MgO and CaO were used. This paper presents the preparation of catalysts doped with CaO-MgO in a proportion of 10, 20 30, 50 % CaO. The materials were characterized by FTIR and Raman spectroscopy both techniques could confirm the presence of OH groups and the presence of CO<sub>2</sub> of the atmospheric, adsorbed in centers basic. The catalysts were also characterized by X-ray diffraction (XRD) to determine the phases present, found characteristic peaks of MgO and CaO respectively. It was studied by XPS to determine the chemical composition of species, also atomic force, by the study the topology and the particle size, finally, catalysts were evaluated at reaction of glycerol, obtaining di- and tri esters. The conversion increasing when increases CaO content.

**Key words:** glycerol, esterification, MgO-CaO.

## INTRODUCCIÓN

El estudio de los sistemas de óxidos de magnesio y calcio es de mucho interés en la actualidad debido a sus propiedades básicas, las cuales son usadas para la formulación de nuevos catalizadores. Por ejemplo, en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano, los óxidos de metales alcalinotérreos se presentan como los mejores en rendimiento, presumiblemente asociados a las características básicas de su superficie y al papel que jugaría la formación de carbonatos relativamente estables incluso a las temperaturas del proceso (973 -1173 K).

Además, se han reportado en algunos casos de efectos de sinergia en la mezcla de estos tipos de óxidos, así como también en óxidos promovidos con metales alcalinos. Los sólidos básicos han sido estudiados debido a su creciente aplicación en reacciones de esterificación en la producción de biodiesel y esteres como aditivos para combustibles, sobre todo catalizadores a base MgO y CaO por las propiedades básicas que presenta este tipo de materiales, es por ello que actualmente se ha incrementado el uso de ellos, además de ser catalizadores cuyo costo de preparación es muy barato.

El propósito de este trabajo es también debido a que en la producción de biodiesel se ha incrementado de manera exponencial como una alternativa de combustible más limpio, debido a ello como subproducto también es obtenido el glicerol por esa razón se ha motivado el interés en su valoración a través de la transformación del glicerol en otros productos. Uno de ellos es el GTBE (Glycerol tertiarybutylether). GTBE es un aditivo producido por la esterificación de glicerol con terc- butanol o isobutileno. La esterificación de glicerol debe ser direccionada para máxima la obtención de di- e tri-éteres, ya que el monoeter (MTBG) presenta baja solubilidad en los combustibles.

El propósito es la esterificación de glicerol con ácido acético para producir acetatos de glicerina como aditivos en los combustibles y demás campos en los que se aplican. Muchos investigadores describen esta reacción en condiciones de reflujo; esto a 70°C.

## METODOLOGÍA

Para la realización de la experimentación se llevó a cabo la Síntesis de catalizadores de óxido de magnesio- óxido de calcio variando el contenido de CaO (0, 20, 30, 50, 100% mol). La síntesis se realizó por el método coprecipitación.

Para poder llevar a cabo la reacción química se utilizó lo siguiente: Se miden 40 mL de glicerol, se coloca en el matraz bola de 3 vías. Se enciende la parrilla ajustando la temperatura del sistema a 70°C constantes. Se pesan 2 gramos de catalizador MgO-CaO según corresponda el porcentaje de este a utilizar en la esterificación (0, 20, 30, 50 y 100%), y se agregan a él matraz bola. Se miden y agregan 15 mL de ácido acético glacial (C<sub>3</sub>COOH) para iniciar con la reacción. Se toman muestras cada 30 minutos de cada una de las reacciones durante 3 horas, colocándolas en diales para su posterior estudio.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Los espectros mostrados en la Figura 1 de los materiales de MgO, presentan diferencias significativas debido a la incorporación de CaO, en la figura se observa que con la adición de CaO se presentan señales de vibración una a 1460 cm<sup>-1</sup>, esta señal es debida a una vibración de alargamiento y otra 860 cm<sup>-1</sup> correspondiente a una vibración de flexión, ambas correspondientes al enlace de carbonato iónico CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Un significativo pico de absorción a  $3792\text{ cm}^{-1}$ , este pico de absorción es debido a estiramiento de los grupos OH que se encuentran absorbidos sobre el MgO, dichos grupos OH pueden estar enlazados químicamente, este ambiente puede modificar la fuerza básica del material. Para el MgO la señal a  $3792\text{ cm}^{-1}$ , no es observada, mostrando una superficie deshidroxilada. Este pico está relacionado con el carácter básico del material, el carácter básico se ve incrementado cuando aumenta la cantidad de CaO en la muestra.

Una nueva señal es mostrada en las preparaciones que contienen CaO a  $1114\text{ cm}^{-1}$  y corresponde a la interacción de estiramiento Ca-O. La región que se encuentra encerrada representa en un rango de  $2365$  y  $2104\text{ cm}^{-1}$  respectivamente corresponde a especies carbonato adsorbidas en la superficie del material y es debida a la fuerza básica de los materiales.

En los 5 espectros IR de los catalizadores se tiene una banda muy intensa, así como muy bien definida y ancha ubicada con máximos entre los  $1400$  y  $1477\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al modo de vibración  $\nu_3$  de estrechez simétrica y asimétrica, de CH y OH flexión, esta banda se encuentra desdoblada en un rango de  $100\text{ cm}^{-1}$  que nos indica la presencia de carbonatos mono dentados coordinados a iones calcio.

La banda correspondiente al modo de vibración  $\nu_4$ , a  $668\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, se observa claramente para los catalizadores con mayor contenido de Mg, para los catalizadores con menor contenido de calcio esta se encuentra no muy bien definida apareciendo ligeramente desplazada hacia  $650\text{ cm}^{-1}$ . Esto correspondería a los carbonatos sobre los iones Mg y Ca.

A  $877\text{ cm}^{-1}$  se identifica una banda bien definida e intensa en los catalizadores con mayor contenido de calcio, correspondiente al modo de vibración  $\nu_2$ . Esta misma banda se encuentra desplazada hacia los  $882\text{ cm}^{-1}$  en las muestras con mayor contenido de Magnesio. El modo de vibración  $\nu_1$ , ubicada a  $1095\text{ cm}^{-1}$  corresponde a una vibración simétrica del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  libre normalmente invisible en el Infrarrojo proactivo en Raman, sin embargo la formación del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  superficial ligado al metal hace que esta vibración sea asimétrica y por lo tanto visible y desplazada ligeramente de su valor habitual  $1063\text{ cm}^{-1}$  (3). En este caso se presenta ubicado entre los  $1075\text{ cm}^{-1}$  para las muestras con mayor contenido de Magnesio y a  $1090\text{ cm}^{-1}$  en los de mayor contenido de Calcio. Las bandas que se aprecian alrededor de los  $1775$ - $1789\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a multifotón es productos de las vibraciones  $\nu_1 + \nu_4$  del carbonato y que corresponderían la de  $1783\text{ cm}^{-1}$  al carbonato sobre Calcio y la de  $1776\text{ cm}^{-1}$ , a la del carbonato sobre Magnesio. En este caso se puede deducir dos centros de adsorción de dióxido de carbono, muy claramente definidos para el Mg y el Ca. La banda a  $1633\text{ cm}^{-1}$  proveniente de la interacción entre el  $\text{CO}_2$  y los grupos hidroxilos de la superficie del MgO y del CaO, pero no se han reportado evidencia en el infrarrojo de la presencia de grupos hidroxilos sobre (Ceren Aydin et al 2012)

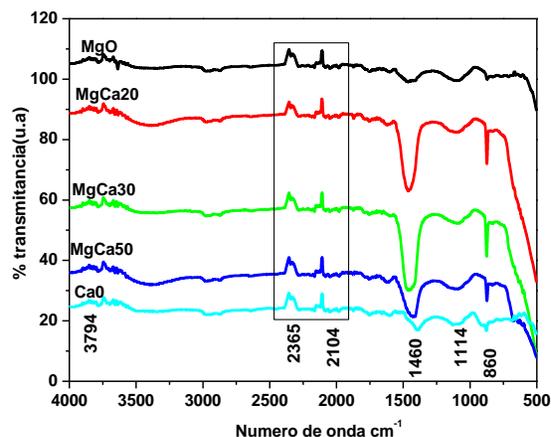
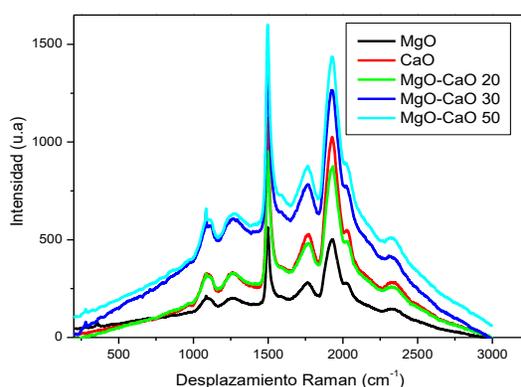


Figura 1. FTIR de los catalizadores de MgO-CaO

## Espectroscopia Raman

Los materiales fueron estudiados por espectroscopia Raman ver Figura 2 en ella se muestra al MgO solo y la mezcla de MgO-CaO 50. El MgO tiene una geometría  $D_{2h}$ , según la teoría de grupos, para este grupo espacial se tiene que por espectroscopia Raman para el MgO dos grupos de modos activos para el Raman  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  y  $B_2$ .  $A_2$ ,  $B_2$  son modos no activos para Infrarrojo, mientras que  $A_1$ ,  $B_1$  son modos activos para el Raman y el infrarrojo. Los espectros Raman de los diferentes óxidos sintetizados son mostrados en las figuras anteriores en un rango de 500 a 3000  $cm^{-1}$ . Por espectroscopia Raman se observa un espectro semejante en todas las preparaciones, aunque el óxido de calcio adicionado en diferentes cantidades su señal no se observa. La figura con la mezcla de MgO-CaO 50, presenta un pequeño pico aproximadamente a 1000  $cm^{-1}$  y se muestra traslapado con el pico de MgO. Este pequeño pico es observado cuando se empieza a incrementar la cantidad de CaO y a medida que se incrementa el CaO, se muestra más cristalino, finalmente es mostrada una pequeña banda a 1357  $cm^{-1}$  correspondiente Ca-O (Lei Li et al., 2010).



**Figura 2.** Espectros Raman de los catalizadores de MgO-Ca

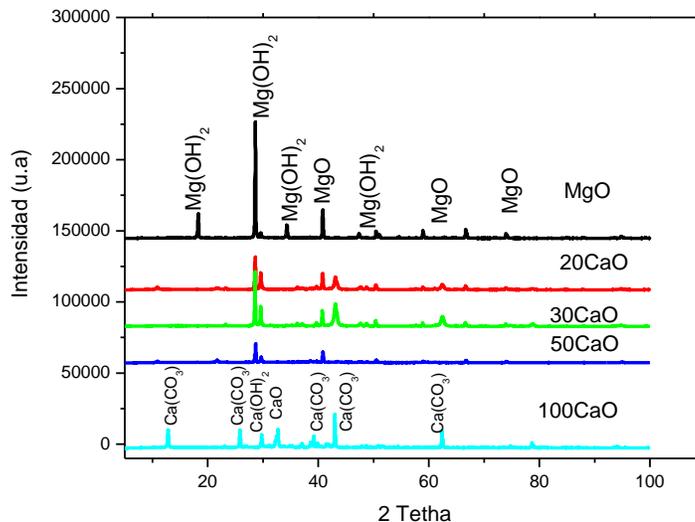
La Figura 2 presenta también la zona de los grupos carbonatos, asignados a frecuencias de 1200-1800  $cm^{-1}$ . Estos resultados sugieren que los iones  $O^{2-}$  coordinativamente insaturados que participan en la formación de carbonatos unidentados son sitios básicos más fuertes que los iones oxígeno con mayor índice de coordinación de los pares  $Mg^{2+}-O^{2-}$ , los cuales exhiben una fuerza básica intermedia. Entonces es posible concluir que el orden de fuerza básica para estas especies de oxígeno superficiales son: aniones  $O^{2-}$  de bajo índice de coordinación > aniones  $O^{2-}$  en pares  $Mg^{2+}-O^{2-}$  > oxígeno en grupos OH- (Jianguang et al., 2008).

Allí se observa que las bandas de mayor intensidad corresponden las especies carbonato unidentado, lo que sugiere que la superficie de los catalizadores de  $MgO^x$  contiene mayoritariamente aniones oxígeno de baja coordinación fuertemente básicos ( $O^{2-}$ ).

## Difracción de rayos X (DRX).

La Figura 3 presenta los planos cristalográficos obtenidos de las fases de los sólidos preparados de MgO-CaO. Las fases presentan en el caso de MgO son dos y corresponden a planos de MgO cristalino y a de Mg (OH)<sub>2</sub>-brucita. En el caso del óxido de calcio puro se pueden observar picos correspondientes a especies de  $CaCO_3$ , CaO y en su mayoría planos correspondientes a especies de Ca (OH)<sub>2</sub>. En el caso de las mezclas de MgO-CaO se puede observar fases correspondientes principalmente a especies de Mg (OH)<sub>2</sub> y Ca (OH)<sub>2</sub>, se observa también la presencia de MgO y especies de  $CaCO_3$  respectivamente. En el caso de la mezcla de óxidos no se observa la formación de otras fases. La aparición de especies de Ca (OH)<sub>2</sub> y Mg (OH)<sub>2</sub> representan la presencia de grupos básicos

fuertes lo que le confiere buenas propiedades básicas a este tipo de materiales propias para llevar a cabo la esterificación en este caso del glicerol (Torres et al., 2005).



**Figura 3.** Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores de MgO-CaO.

### Espectroscopia de foto electrones inducidos por rayos X (XPS).

La espectroscopia de XPS es una técnica que nos ayuda a ver composición química y posibles interacciones de enlace, en la figura 4.5 se presenta el espectro general de los catalizadores de CaO-MgO. En todas las bandas se presentan un pico a 347 y 350.9 eV correspondiente Ca 2p y Ca2S del CaO (F.J. Torres et al 2004).

El espectro de XPS para la especie de CaO en mostrada en la Figura 4 se puede ver el pico de Ca 2p para las diferentes muestras de CaO-MgO, el Ca2P se presenta en una región de energías de enlace a 347 y 350.9 eV y corresponden a CaO y CaCO<sub>3</sub> respectivamente. El CaCO<sub>3</sub> puede ser debido a que los materiales básicos atraen el CO<sub>2</sub> ácido y forman carbonatos. Mientras que los espectros de XPS del O1s se presentan en un rango de 531.6 eV a 531 eV, este pico es característico de O<sub>2</sub>; se observa más pronunciado en la muestra que contiene 100% CaO (Shun Han et al 2010).

Se sabe que el cambio en la energía de enlace de los O1s es más alta en los átomos de oxígeno de la superficie del material que en los átomos internos de la estructura. Esto conduce a un aumento en la capacidad de donación de electrones del átomo de oxígeno en la superficie. Se supone que el aumento del par de electrones del átomo oxígeno se dio por la donación a partir de la formación de fuertes sitios básicos, lo que significa que los iones O<sup>2-</sup> superficiales son más básicos. Los resultados a partir de las mediciones de XPS confirman aún más la presencia de fuertes sitios básicos en la superficie. Sitios importantes para la reacción catalítica.

En el caso del óxido de MgO analizado por XPS es posible observar un pico a 1303 eV para el MgO y para Mg (OH) a 1302.7 eV. El pico se incrementa cuando incrementa la cantidad de MgO (Dong-Bok Lee et al, 2008).

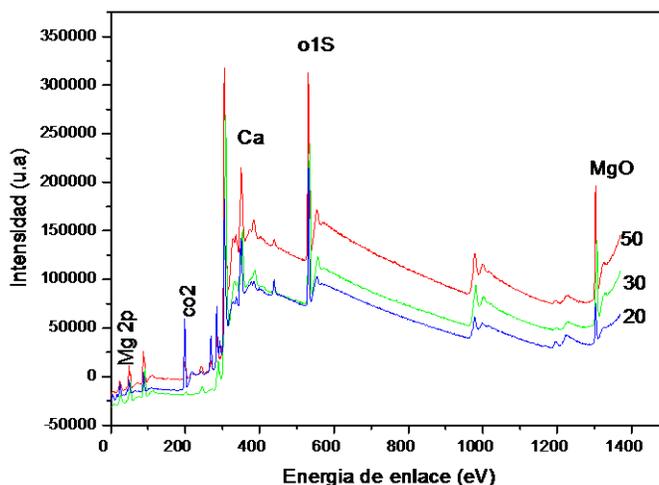


Figura 4. XPS general de los catalizadores de MgO-CaO

### Actividad catalítica

La actividad catalítica de los materiales de MgO-CaO fue llevada a cabo para la reacción de esterificación del glicerol con ácido acético obteniendo tres productos de reacción como el diacetín, monoacetín y triacetín respectivamente. Con el fin de identificar al menos uno de los productos se comparó el espectro del diacetín puro con el obtenido en la reacción en la Figura 5a se presenta el espectro de diacetín puro mostrando señales características del grupo éster, a  $2959\text{ cm}^{-1}$  se presentan vibraciones de enlace de  $\text{CH}_3$ , a  $1738\text{ cm}^{-1}$  una señal del grupo  $\text{C}=\text{O}$  de un éster y de  $1369$  a  $603\text{ cm}^{-1}$  la zona de huellas dactilares del diacetín. La Figura 5b muestra la comparación del diacetín puro, el obtenido por la reacción, y el glicerol puro.

Se pudo observar señales del glicerol remanente, debido a la señal mostrada  $3325\text{ cm}^{-1}$  representativa de grupo OH de alcohol, pero también es posible identificar señales del diacetín, las señales se muestran con menor intensidad, se puede ver la señal a  $1738\text{ cm}^{-1}$ , también es posible observar las señales de  $1369$  a  $603\text{ cm}^{-1}$  la zona de huellas dactilares del diacetín, es posible ver la formación de otros productos de reacción (F.J. Torres et al 2003).

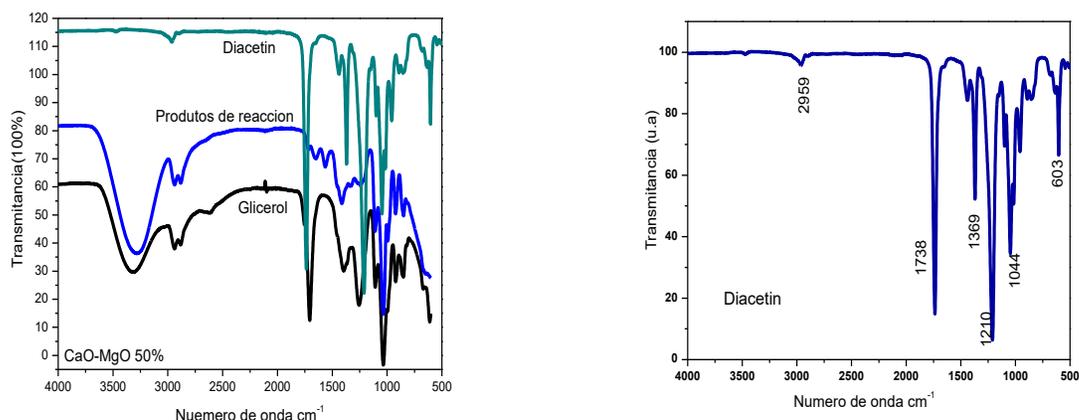
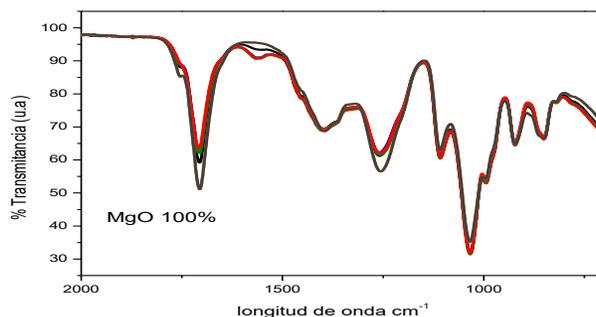


Figura 5. FTIR a) del Diacetín Puro y b) Comparación del diacetín puro, el glicerol puro y los productos de reacción obtenidos con el catalizador de CaO-MgO 50%

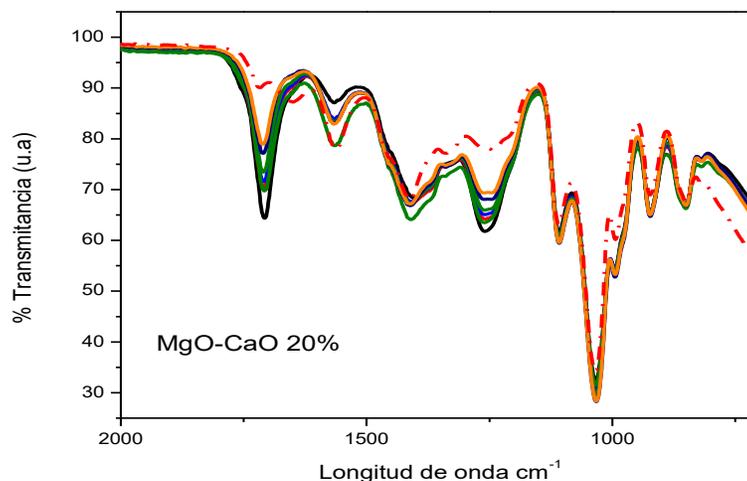
## IR de productos en el tiempo

La Figura 6 muestra la evolución en función del tiempo seguido por FTIR. La Figura 6 presenta la evolución de la reacción de MgO puro. Se puede ver una lenta transformación de la glicerina. Y solo un pico nuevo es observado debido a la formación del ester.



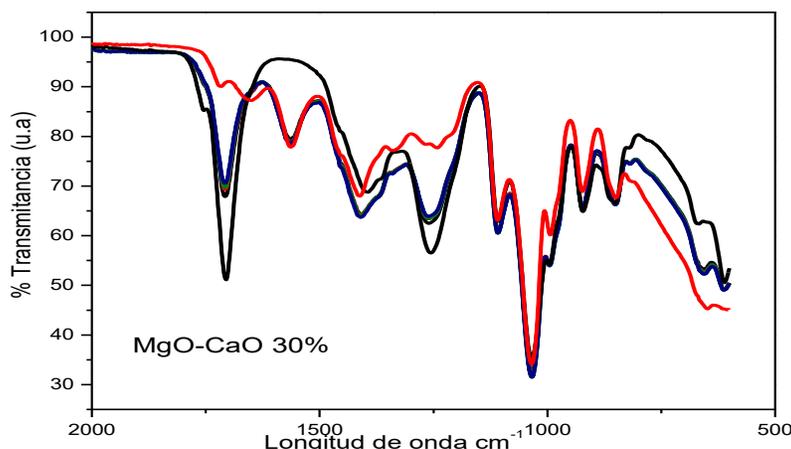
**Figura 6.** FTIR de la evolución de la esterificación del glicerol  
Con ácido acético utilizando catalizadores básicos de MgO

En la figura 7 se puede ver la evolución de la transformación cuando se utiliza el catalizador de MgO-CaO-20% y se puede observar una disminución del pico a  $1709\text{ cm}^{-1}$  más rápida comprada con la evolución obtenida de MgO puro también se observan 2 señales de mediana intensidad que aparecen a  $1480$  y a  $1670\text{ cm}^{-1}$  las cuales, se atribuyen a vibraciones de extensión de grupos esteres y carbonilos respectivamente pertenecientes a la formación de monoacetatos y diacetatos. En las figuras 4.9 aparece además una señal de baja intensidad a  $1707\text{ cm}^{-1}$  que puede relacionarse a los grupos carbonilos correspondiente a la formación del éster. Se observa también la disminución de la banda a  $1254\text{ cm}^{-1}$  del glicerol.



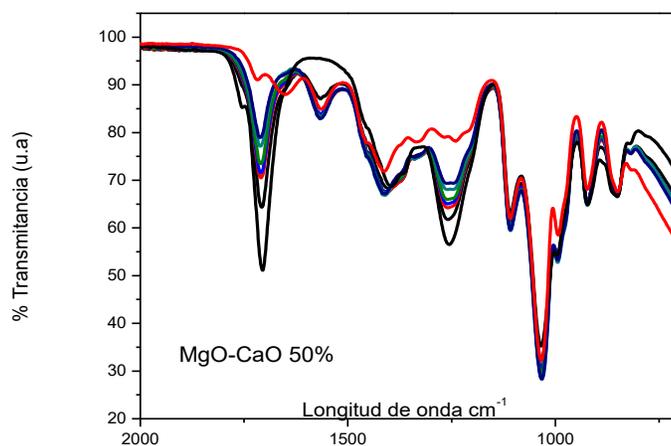
**Figura 7.** FTIR de la evolución de la esterificación del glicerol con ácido acético  
utilizando catalizadores básicos de MgO-CaO variando el contenido de CaO en 20

En la figura 8 se presenta la evolución de la esterificación con catalizado MgO-CaO-30% se puede observar, que la desaparición de los picos característicos del glicerol con una disminución del pico más rápidamente, se observa la misma formación de producto.



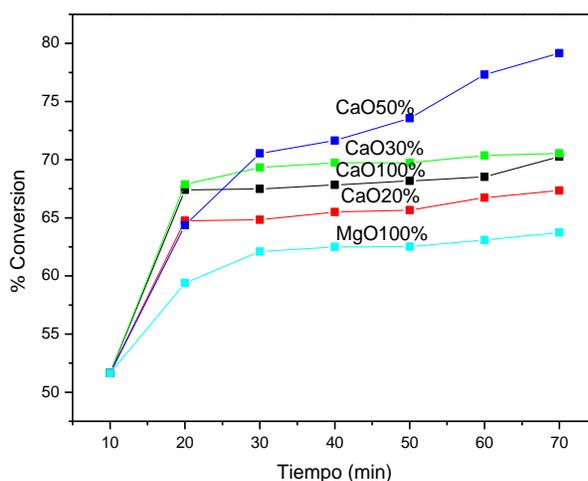
**Figura 8.** FTIR de la evolución de la esterificación del glicerol con ácido acético utilizando catalizadores básicos de MgO-CaO variando el contenido de CaO en 30

En la figura 9 se presenta la evolución de la esterificación, utilizando catalizador MgO-CaO 50% en la que se puede observar la progresiva desaparición de los picos del glicerol y teniéndose un mayor aumento en el pico de  $1740\text{ cm}^{-1}$  al contrario que en los picos de  $1594\text{ cm}^{-1}$  que se tiene un menor aumento, al igual que el pico correspondiente a los  $1600\text{ cm}^{-1}$  que se ve una muy poca aparición



**Figura 9.** FTIR de la evolución de la esterificación del glicerol con ácido acético utilizando catalizadores básicos de MgO-CaO variando el contenido de CaO en 50

La Figura 10 presenta la conversión en función del tiempo de los catalizadores en la conversión del glicerol. El MgO presenta una conversión del 64%, mientras que el CaO puro muestra un incremento de 70%, debido quizás a que tiene un mayor carácter básico. En los catalizadores de MgO-CaO 20%, MgO-CaO 30%, y MgO-CaO 50%, se obtuvo una conversión de 67, 71 y 79 % respectivamente lo cual muestra un incremento de la conversión cuando incrementa la concentración de CaO en los catalizadores, quizás debido al incremento de los sitios básicos ya observados en las técnicas como FTIR y Raman. Se observa buena actividad catalítica.



**Figura 10.** Conversión en función del tiempo de los catalizadores en la conversión del glicerol

## CONCLUSIONES

La importancia del empleo de glicerol (glicerina), para la producción de aditivos de combustibles, nace de la creciente producción de biodiesel que tiene como sub producto a él glicerol.

Para explicar el comportamiento de los catalizadores es indispensable la caracterización de estos catalizadores.

De este estudio pueden extraerse las siguientes conclusiones: (1) las propiedades básicas de los catalizadores estudiados, a diferencia de las características, de forma significativa en la actividad catalítica, en la reacción de transesterificación de glicerina. Por Difracción de Rayos X no se observa la presencia de carbonatos superficiales del sistema MgO- CaO, únicamente se observa la presencia de fases óxidos correspondientes, Debido a la naturaleza del sistema MgO-CaO que es altamente básico, adsorbe CO<sub>2</sub> del ambiente formando carbonatos superficiales, lo cual se pudo comprobar por la Técnica de Espectroscopia Infrarroja y Raman. Por ambas técnicas se observa un incremento de la fuerza básica cuando aumenta la cantidad de CaO. En el sistema. XPS se confirma la formación de carbonatos y se determina la composición química. Finalmente con la espectroscopia de Fuerza atómica se estudia al material y se obtiene que el CaO presentar la formación de estructuras tipo lámina de gran tamaño y el MgO presenta estructuras semiesféricas de menor tamaño; en mezclas de MgO-CaO la topología es similar a la del CaO pero de menor tamaño, quizás debido a la influencia del MgO.

En los catalizadores de MgO-CaO 20%, MgO-CaO 30%, y MgO-CaO 50%, se obtuvo una conversión de 67, 71 y 79 % respectivamente lo cual muestra un incremento de la conversión cuando incrementa la concentración de CaO en los catalizadores, quizás debido al incremento de los sitios básico.

## REFERENCIAS

Ceren Aydin, Apoorva Kulkarni, Miaofang Chi, Nigel D. Browning, and Bruce C. Gates. (2012). Atomically Resolved Site-Isolated Catalyst on MgO: Mononuclear Osmium Dicarboxyls formed from Os<sub>3</sub> (CO). J. Phys. Chem. Lett 116 738-746.

Dong-Bok Lee, Lee-Seok Hong and Young-Jig Kim. (2008). Effect of Ca and CaO on the High Temperature Oxidation of AZ91D Mg Alloys. Materials Transactions, 49, 1084.

---

F.J. Torres, J. Alarcon, (2003). Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass-ceramics as glazes for floor tiles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 817.

F.J. Torres, J. Alarcon, (2004). Microstructural evolution in fast-heated cordierite-based glass-ceramic glazes for ceramic tiles, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 1227.

Francisco Jose Torres, Javier Alarcon. (2005). Effect of MgO/CaO ratio on the microstructure of cordierite-based glass-ceramic glazes for floor Ceramics International 31 683

Jianguang Han, Boon Kuan Woo, Wei Chen, Mei Sang, Xinchao Lu, and Weili Zhang Terahertz. (2008) Dielectric Properties of MgO Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 112 (45) 17512–17516.

Lei Li, Xia Wen, Xin Fu, Feng Wang, Ning Zhao, Fukui Xiao, Wei Wei, and Yuhan Sun. (2010) MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sorbent for CO<sub>2</sub> Capture. *Energy Fuels.* 24, 5773.

Shun Han, Jiying Zhang, Zhenz Hong Zhang, Yanmin Zhao, Li kun Wang, Jian Zheng, Bin Yao, Dongxu Zhao, and Dez hen Shen. (2010). Mg<sub>0.58</sub>Zn<sub>0.42</sub>O Thin Films on MgO Substrates with MgO Buffer Layer. *Applied Mater. Interface.* 7 1918–1921.