

Esterificación de glicerol sobre Nb_2O_5 usado como catalizador

HUGO A. ROJAS¹
GLORIA BORDA¹
JULIO C. CASTAÑEDA¹
CAROL A. ALDANA¹
PATRICIO REYES²

¹ Grupo de Catálisis UPTC, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja.

² Grupo de Catálisis, Universidad de Concepción, Chile
hurojas@udec.cl

Resumen

La eterificación de glicerol es considerada un proceso complejo en fase líquida. Se estudia el efecto de la temperatura de calcinación sobre catalizadores de Nb_2O_5 para la producción de éteres. En este trabajo el catalizador utilizado en la reacción fue Nb_2O_5 . Se sometió a tratamiento térmico de calcinación a diferentes temperaturas de 373 K a 873 K. Se comprobó por DRX la fase presente y el grado de cristalinidad para el catalizador sometido a diferentes temperaturas de calcinación. Los materiales obtenidos de Nb_2O_5 calcinados fueron sometidos a una reacción de 5 horas en atmósfera de nitrógeno, mostrando una alta actividad, conversión y selectividad. Se utilizaron dos tipos de solventes, 1-Butanol y Alcohol t-Butílico, para determinar el efecto que puede tener el solvente en la reacción. Para la reacción catalizada entre 1-butanol y glicerol se obtuvo 2-Butoxi,1,3-Propanodiol y butanal. Para la reacción alcohol t-butílico y glicerol se obtuvo 2-t-Butoxi-1,3-Propanodiol. La reacción fue seguida por cromatografía de gases y los productos fueron analizados por GC-MS.

Abstract

The eterification of glycerol for production of ethers is considered a complex process in liquid phase. It is discussed the effect of calcination temperature on Nb_2O_5 catalysts for production of ethers. In this work the catalysts used in reaction were Nb_2O_5 . The catalysts were submitted at treatment of calcinations. The XRD display the present phases and show different crystalline degree at calcinations temperatures. The Nb_2O_5 catalysts at different calcinations temperatures were submitted to the reaction during 5 hours of reaction in nitrogen atmosphere. They showed a high activity, conversion and selectivity. By the catalyzed reaction between 1-butanol and glycerol was obtained 2-Butoxi,1,3-Propanodiol and butanal; the reaction between t-butylic alcohol and glycerol produced 2-t-Butoxi-1,3-Propanodiol only. The products were analyzed by GC-MS and the reaction was monitored by GC.

Introducción

En las dos últimas décadas los ésteres metílicos de ácidos grasos derivados de aceites vegetales y grasa animal conocidos como biocomponentes están desempeñando un papel importante en el campo de los biocombustibles. El glicerol es un subproducto de la producción de biodiesel [1]. Por cada 9 kilogramos de biodiesel producido, se forma cerca de 1 kilogramo de subproducto crudo de glicerol, es decir, se produce 1 mol del glicerol para cada 3 moles de ésteres metílicos, que es equivalente a aproximadamente 10 wt% del producto total. Actualmente, las plantas de producción de biodiesel están necesitando métodos para transformar el glicerol en otros productos de interés industrial [1]. En Europa, debido al aumento del uso de ésteres metílicos como aditivos para combustible, necesariamente se aumenta la producción del glicerol, lo cual puede convertirse en una materia prima muy barata [2].

Diferentes aplicaciones se están estudiando; la transformación del glicerol en monoésteres de glicerol, ya que tiene usos significativos en alimentos, farmacéutica, cosméticos, o en detergente [3]. Los monoglicéridos se obtienen generalmente por: (1) el glicerólisis de triglicéridos, (2) la hidrólisis de triglicéridos, (3) la esterificación directa del glicerol con ácidos grasos, (4) transesterificación del glicerol con ésteres metílicos grasos [4]. El proceso industrial implica por lo general catalizadores ácidos o básicos homogéneos, conduciendo a una mezcla de mono, de di-, y los tri-ésteres (40, 50, y 10% respectivamente), una destilación molecular es necesaria para obtener productos

de alta pureza. Los poligliceroles y los ésteres de poligliceroles (PGEs) están siendo utilizados como nuevos productos para surfactantes, lubricantes, cosméticos, aditivos alimenticios, etc.

Los tert-butil éteres de glicerol sobre una base del glicerol natural como subproducto del transesterificación de aceites naturales por el metanol (producción del biodiesel) también pueden ser una alternativa potencial [5,6]. El tert-Butilalcohol (TBA), el isobutileno (IB), se pueden utilizar como agentes de alquilación. La eterificación de polioles puede ser catalizada por catalizadores homogéneos y por catalizadores heterogéneos ácidos y especialmente por resinas de intercambio iónico generalmente usadas para la producción de éteres comerciales [7].

Se han divulgado estudios en la eterificación del glicerol con isobuteno, que determinan la producción de éteres con varios catalizadores tales como zeolitas, resinas del intercambio de iónico y algunos catalizadores homogéneos ácidos (ácido sulfónico del p-tolueno y ácido sulfónico del metano). También se ha realizado un estudio cinético en un reactor batch en condiciones de funcionamiento constantes (90°C, relación isobuteno/glicerol 2:1) [8]. Los éteres tert-butílicos del glicerol son los componentes potenciales para el uso en gasolina y ofrecen una alternativa como oxigenantes, por ejemplo el éter metílico-tert-butílico (MTBE) y el éter etilert-butílico (ETBE), que se utilizan actualmente en combustibles [9].

La tendencia en catálisis en procesos que utilizan catalizadores sólidos para la obtención

de productos de química fina crece rápidamente; metales, soportados, óxidos, óxidos soportados y complejos organometálicos soportados son los catalizadores empleados. Cualquiera sea el tipo de catalizador usado, el objetivo fundamental es lograr una alta selectividad hacia el producto de interés. Los procesos catalíticos son más eficientes, menos costosos y evitan el uso de sustancias tóxicas cuyos desechos necesitan un tratamiento especial [10].

Otros catalizadores como óxidos metálicos tienen muchos usos en procesos químicos como soportes para materiales catalíticos activos y también como catalizadores [11]. Entre los óxidos metálicos, los óxidos mixtos con dos o más componentes son de interés científico y comercial significativo, debido a la estabilidad o a la modificación de características químicas con respecto a los óxidos, realzando la estabilidad térmica, permitiendo que sea utilizado a temperaturas de servicio más altas. Los óxidos mixtos a menudo exhiben una fuerte acidez superficial que es perceptiblemente más alta que la de cada óxido individual. [12].

El desarrollo de catálisis sobre catalizadores que contienen niobio en los últimos años se dirige hacia la síntesis de óxidos de niobio. En este grupo la amplia variación de enlaces, estructura, combinación con otros óxidos se ha descrito ampliamente en la literatura. Como resultado de esas diferentes estructuras y propiedades, los compuestos de niobio exhiben una actividad única, selectividad y estabilidad para muchas reacciones catalíticas [13].

Propiedades importantes de la niobia, como acidez superficial, estabilidad térmica, geometría y la habilidad de generar efectos en catalizadores soportados han sido reportadas en la literatura para materiales con bajo contenido de niobia. Óxidos mixtos que contienen niobio y óxido de niobio soportados en otros óxidos también demuestran el efecto mencionado [14].

En los óxidos de niobio, no importa cómo se preparan, las especies de niobio (óxido o hidróxido) juegan un papel como fase activa en catálisis. El carácter ácido del óxido de niobio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ó ácido nióbico, es bien conocido (≈ 5.6) [15]. Y ha sido estudiado recientemente por Ushikubo [16]. Jehng y Wachs [17]. Estudiaron la acidez del Nb_2O_5 y Nb_2O_5 soportado por Raman e IR y concluyeron que la alta distorsión octaédrica superficial de sitios del NbO_6 corresponden a sitios ácidos de Lewis (bandas Raman entre 850 y 1000 cm^{-1}). Además, los sitios de la superficie ligeramente distorsionada de NbO_6 , NbO_7 y NbO_8 son asociados con centros ácidos Brönsted (bandas Raman 500-700 cm^{-1}).

En este trabajo se estudia el efecto de la calcinación de la niobia a diferentes temperaturas y el efecto del solvente usado en la transformación de glicerol para la obtención de éteres.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Como material catalítico se usó óxido de niobio comercial (Nb_2O_5 , Merck, 99%), el cual fue sometido a tratamiento térmico de calcinación a 373K (N100), 473K (N200), 573K (N300), 673K (N400), 773K (N500) y 873K (N600) durante cinco horas para así obtener los diferentes materiales.

Caracterización de los catalizadores

Para evaluar sus propiedades morfológicas, a todos los catalizadores se les determinó su superficie específica mediante adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010, evaluada por el método BET. Se realizaron análisis de difracción de rayos X DRX para determinar las fases presentes usando radiación Cu Ka en un difractómetro X-Pert Pro-Panalytical.

Sistema de reacción de eterificación

Las reacciones de eterificación de glicerol se llevaron a cabo en un reactor batch a una temperatura de 323K a una presión de 0.62 MPa en atmósfera de nitrógeno, y 0.1 g de catalizador. Como reactivos de partida se usaron para la primera reacción una solución de glicerol 0.1 M en 1-butanol y para la segunda reacción una solución de glicerol 0.1M en alcohol terbutílico. El seguimiento de las reacciones se realizó en un cromatógrafo de gases Varian 3400 equipado con una columna HP-Wax (30m, 0.53 mm, 1.0 μ m de película), Helio como gas de arrastre y FID como detector. Los productos obtenidos fueron analizados con un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas GC-MS VARIAN 3800-SATURNO 2000 equipado con una columna Varian Capillary Column CP-Sil 5 CB (30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m de película fina).

Resultados y discusión

Caracterización de catalizadores

Los catalizadores de Nb_2O_5 calcinados a diferentes temperaturas presentaron una baja área superficial con valores en el rango de 8.1 gr/ m^2 , para el catalizador calcinado a 100 °C hasta

7.0 gr/ m^2 (tabla1) para el catalizador calcinado a 600 °C, indicando que el aumento de la temperatura ocasiona una leve disminución en el valor de la superficie específica.

Tabla 1. Resultados de área superficial de los catalizadores

Catalizador	Área superficial g/ m^2
N100	8.1
N200	7.9
N300	7.7
N400	7.5
N500	7.2
N600	7.0

Los difractogramas de los catalizadores estudiados mostraron las líneas de difracción correspondientes a 22.5°, 28.5°, 37° y 46° (figura 1) que son características de la niobia cristalina con estructura ortorrómbica. El análisis de difracción de rayos X mostró que al aumentar la temperatura de calcinación, aumenta ligeramente la intensidad de la señal, indicando mayor cristalinidad del material, lo cual afecta directamente el valor de superficie específica, disminuyendo su valor con el aumento de cristalinidad.

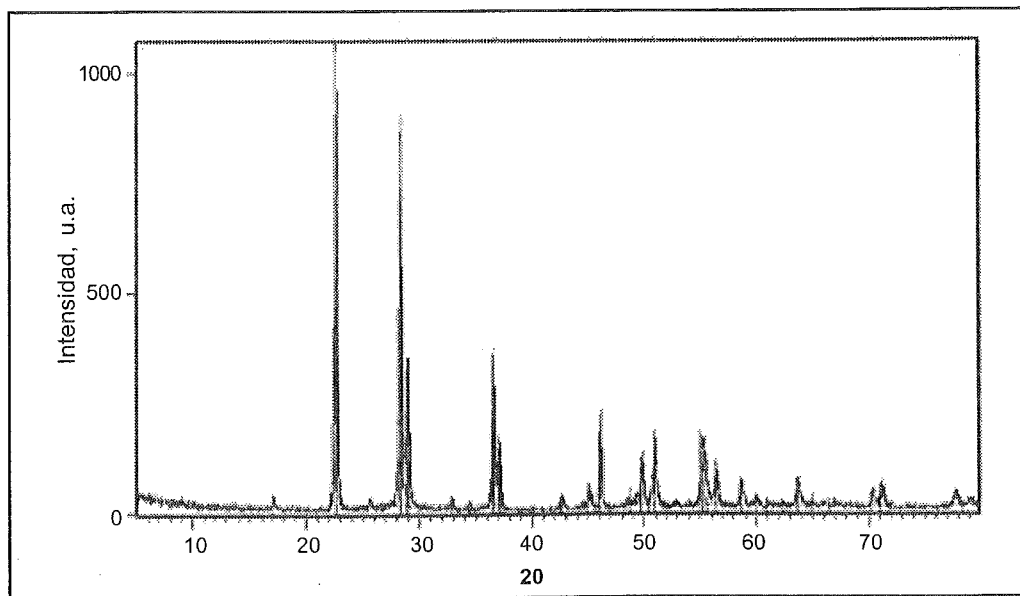


Figura 1. Análisis de difracción de rayos X de Nb_2O_5 calcinado a 873 K.

Evaluación Catalítica

Todos los catalizadores presentaron una alta conversión. La velocidad de reacción es mayor durante la primera hora de reacción y luego la conversión se incrementa levemente en el transcurso de la reacción.

• Reacción 1-Butanol y glicerol

Los niveles de conversión de glicerol, rendimiento (Y) hacia el éter y relación butanal/éter a un mismo tiempo de reacción, 5 h y la actividad inicial sobre los sólidos estudiados se comparan en la tabla 2. Se puede observar que al aumentar la temperatura de calcinación de la niobia, se aumenta la actividad inicial, el % de conversión y rendimiento hacia el éter. En la Figura 2 se resume la evaluación de la actividad inicial, referida a gramo de catalizador en función de la temperatura, detectándose fácilmente el incremento en la actividad con la temperatura. Una tendencia similar se observa cuando se representa la conversión de glicerol y rendimiento (Y) hacia el éter a un tiempo dado en función de la temperatura de reacción (Figura 3).

Se puede establecer que al aumentar la temperatura de calcinación, aumenta levemente la cristalinidad de la niobia afectando directamente la actividad y conversión así como también el rendimiento hacia los productos obtenidos. Este cambio en el comportamiento está asociado a una modificación no sólo en la cristalinidad del sólido sino también en la acidez de éstos. Esto se ve asociado claramente en la relación molar butanal/éter, que al aumentar la temperatura de calcinación de la niobia, disminuye la relación por la disminución de la acidez de las muestras. La presencia de dos productos de reacción, uno debida a la deshidratación (fig.5a) y otro a la deshidrogenación (Fig. 5b) es indicativo de la presencia de sitios distintos en el sólido. La deshidroxilación va aumentando con la temperatura de calcinación, disminuyendo así la acidez de los sólidos, y por consiguiente la reacción de deshidratación que requiere de sitios ácidos se ve perjudicada con el aumento de temperatura. Por el contrario, el segundo tipo de sitios permite la dehidrogenación del butanol para generar butanal que se forman en mayor proporción con el aumento de la temperatura de calcinación.

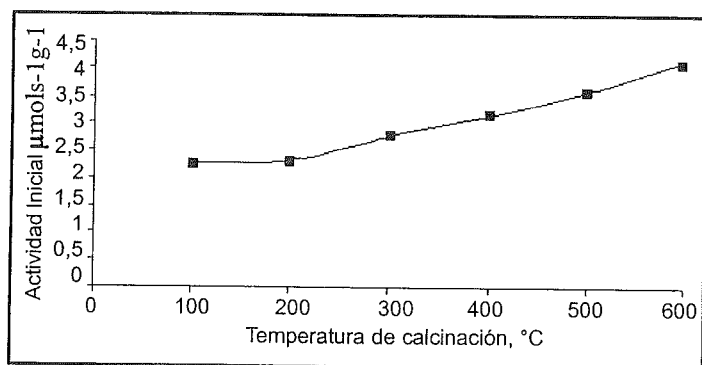


Figura 2. Actividad inicial en función de la temperatura de calcinación. 323 K, 0.62 MPa de Nitrógeno, 1-butanol y glicerol 0.1M.

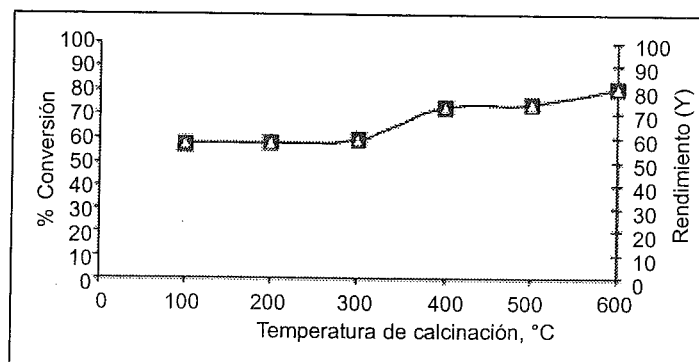


Figura 3. Conversión de glicerol (%) y rendimiento (Y) hacia el éter en función de la temperatura de calcinación. 323 K, 0.62 MPa de Nitrógeno, 1-butanol y glicerol 0.1M. (¡) Conversión, (?) Rendimiento hacia el 2-Butoxi, 1,3 Propanodiol.

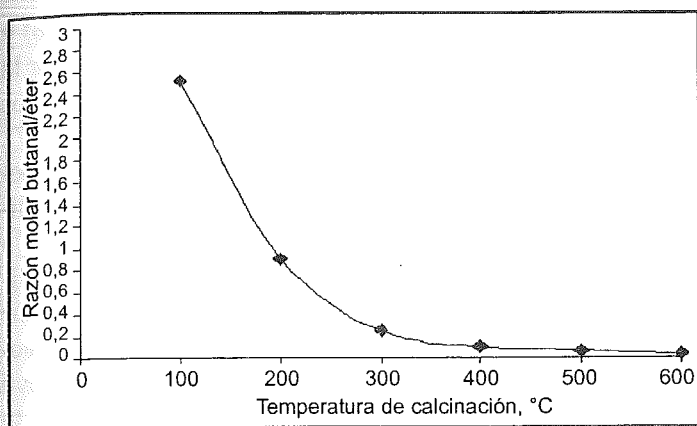
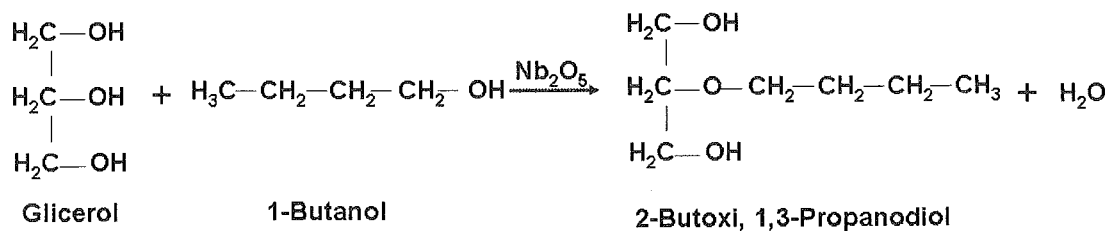


Figura 4. Relación molar butanal/éter en función de la temperatura de calcinación. 323 K, 0.62 MPa de Nitrógeno.

Tabla 2. % de conversión de glicerol, Rendimiento (Y) hacia el éter y relación molar butanal/éter a 5 horas de reacción, actividad inicial a 10% de conversión. 323 K, 0.62 MPa de Nitrógeno, 1-butanol y glicerol 0.1M.

Catalizador	% de conversión del glicerol	Actividad inicial $\mu\text{mol}^{-1}\text{g}^{-1}$	Rendimiento (Y)	
			Relación molar butanal/éter	2-butoxi,1,3-propanodiol
N 100	23	2.27	2.52	23
N 200	52	2.31	0.9	52
N 300	61	2.77	0.25	61
N 400	69	3.13	0.1	69
N 500	69	3.57	0.06	69
N 600	70	4.16	0.04	70

a



b

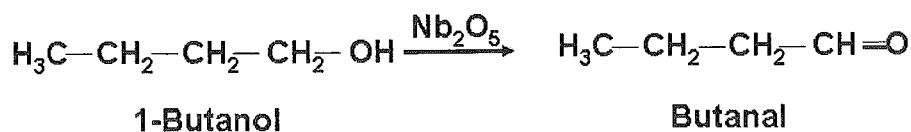


Figura 5. Rutas de la obtención de los productos. a. obtención de 2-Butoxi, 1,3-Propanodiol b. obtención de butanal.

• Reacción Alcohol *t*-butilico y glicerol.

Los resultados de actividad inicial y la comparación de los niveles de conversión y selectividad a un mismo tiempo de reacción 5h para los catalizadores estudiados se resumen en la tabla 3. Se puede observar que la actividad inicial como la conversión a un tiempo dado de reacción disminuye con el aumento de temperatura, en cambio el rendimiento (Y) hacia el éter es constante. Estos resultados van en sentido opuesto a lo encontrado para la reacción entre glicerol y 1-butanol y pueden comprenderse al analizar las diferencias estructurales entre ambos alcoholes. Por la naturaleza del *t*-butanol, la deshidrogenación no es posible.

Estos resultados de actividad inicial (figura 6) y conversión (figura 7) disminuyen al aumentar la temperatura de calcinación, mientras que los datos de rendimiento (Y) es constante (figura 7). Se puede determinar que al aumentar la temperatura de calcinación de la niobia, como se indicó anteriormente, aumenta levemente la cristalinidad de la niobia, afectando tanto la actividad y conversión del catalizador. Al aumentar la temperatura de calcinación, disminuye levemente el área superficial, por lo tanto se prevé una disminución de sitios activos, probablemente ácidos que origina también disminución tanto en su actividad inicial y conversión, favoreciendo el rendimiento (Y) hacia el 2-*t*-Butoxi, 1,3-Propanodiol (fig. 8). Por otro lado a diferencia de la reacción con 1-butanol, en este caso no se forma el aldehído como producto secundario por tratarse de un alcohol terciario.

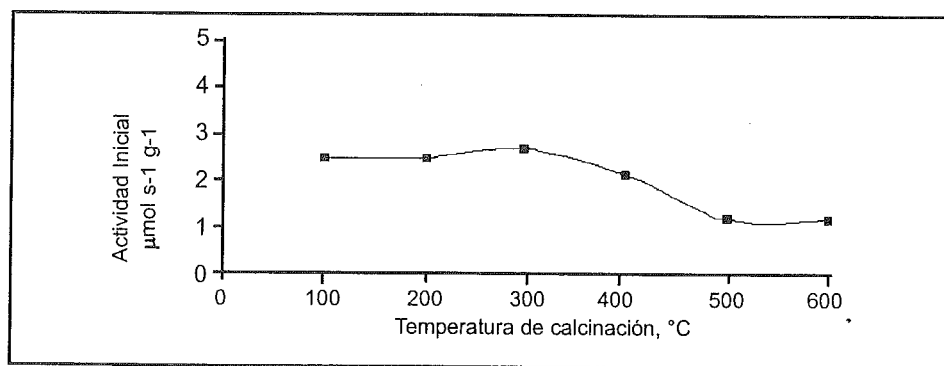


Figura 6. Nivel de actividad inicial en función de la temperatura de calcinación. 323 K, 0.62 MPa de Nitrógeno, Alcohol *t*-butilico y glicerol 0.1M.

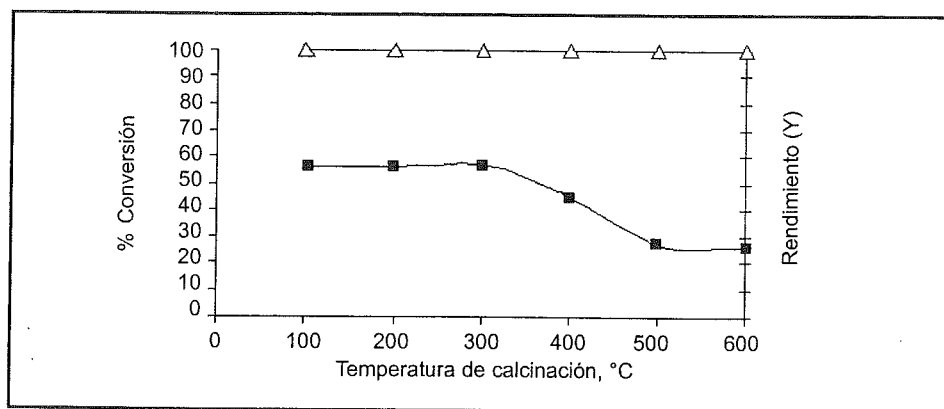


Figura 7. % de conversión y rendimiento (Y) en función de la temperatura de calcinación. 323 K, 0.62 MPa de Nitrógeno, Alcohol *tert*-butilico y glicerol 0.1M. (†) Conversión, (?) Rendimiento (Y).

Tabla 3. % de conversión de glicerol y rendimiento (Y) a 5 horas de reacción, actividad inicial a 10% de conversión. 323 K, 0.62 MPa de Nitrógeno, Alcohol t-butílico y glicerol 0.1M.

Catalizador	% de conversión del glicerol	Actividad inicial $\mu\text{mol}^{-1}\text{g}^{-1}$	Rendimiento (Y) 2-t-butoxi,1,3-propanodiol
N 100	56	2.5	23
N 200	56	2.5	52
N 300	57	2.7	61
N 400	45	2.1	69
N 500	27	1.19	69
N 600	26	1.18	70

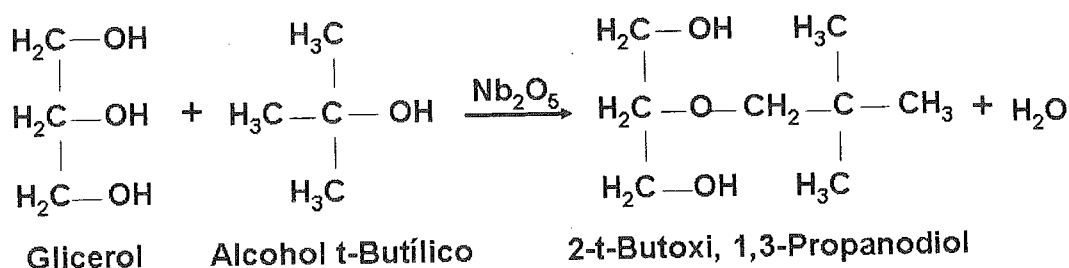


Figura 8. Obtención de 2-t-Butoxi, 1,3-Propanodiol.

Conclusiones

El aumento de la temperatura de calcinación de la niobia produce un leve aumento de la cristalinidad, reduciendo levemente el área superficial y la acidez.

Para la reacción 1-Butanol y glicerol, se encontraron dos tipos de reacciones las cuales involucran la dehidrogenación del butanol para obtener butanal y la eterificación del glicerol para obtener 2-Butoxi,1,3-Propanodiol. Para la reacción alcohol t-butílico y glicerol se encontró como único 2-t-Butoxi,1,3-Propanodiol.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 C.W. Chiu, L.G. Schumacher, G.J. Suppes, *Biomass Bioenerg.* 27(2004) 485.
- 2 A.J. Kaufman, R.J. Ruebush, in: T.-H. Applewhite (Ed.), *American Oil Chemist Society.* (1991) 10.
- 3 M.M. Rieger, *Cosmetics Toiletries* 105 (1990) 51-57.
- 4 A. Kalerskind, *Manuel des Corps Gras*, Lavoisier Edition, 1992.
- 5 H.S. Kesling, L.J. Karas, F.J. Liotta, US Patent 5,308,365 (1994) to ARCO Chemical Technology, L.P.
- 6 D.S. Bradin, US Patent 5,578,090 (1996) to BRI, Macon.
- 7 R.S. Karinen, A.O.I. Krause. *Appl. Catal.* 306 (2006) 128-133.
- 8 K. Tanabe, M. Itoh, K. Morishige, H. Hattori, in: B. Delmon et al. (Eds.), *Elsevier, Amsterdam* (1976) 65.
- 9 H. Kung, *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 191.
- 10 Kozo Tanabe 14-11 Sonomachi, Oasa, Ebetsu-shi, Hokkaido 069-0851, Japan.
- 11 Jehng, J.M., e Wachs, I.E., *American Chemical Society. Miami Beach Meeting*, 10-15 September, (1989)546.
- 12 J. Datka, A.M. Turek, J.M. Jehng, I.E. e Wachs, *J. Catal.* 135 (1992) 186.
- 13 I. Nowak, M. Ziolek, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603.
- 14 M. Paulis, M. Martin, D.B. Soria, A. Diaz, J.A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 411.
- 15 K. Tanabe, *Mater. Chem. Phys.* 17 (1987) 217.
- 16 T. Ushikubo, *Catal. Today* 57 (2000) 331.
- 17 J.M. Jehng, I.E. Wachs, *Catal. Today* 8 (1990) 37.