

Article:

Synthesis of glycerin monoethers with benzyl alcohol using ZSM-5 zeolite as catalyst

Anniarys Ramírez, Mary Luz Lugo De Abache*

Departamento de Química, Programa Nacional de Formación en Química,
Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacio”, Región Capital, Venezuela.

Recibido: febrero, 2020,

Aceptado: abril, 2020.

Autor para correspondencia: M. Lugo e-mail: any.poow.mata@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.3930519>

Abstract

Global warming has increased the planet's temperature at a higher rate than expected in the last three decades. Attributing the cause mainly to fossil fuels, given this reality, biofuel production has been chosen. The production of this alternative energy source carries a by-product, “raw glycerin”, which causes a decrease in its commercial value. However, this by-product, after treatment, can be profitably used in the biofuel production process. The objective of this work was to implement alternatives for the responsible use of surplus products such as “raw glycerin” from the manufacture of biodiesel. In this process, glycerin monoethers were synthesized using benzyl alcohol together with glycerin, catalyzed by zeolite ZSM-5. The results obtained show that the reaction temperature is a determining variable to achieve high yields of the product of interest.

Palabras clave: raw glycerin; benzyl alcohol; etherification; ZSM-5, monoethers.

Artículo:

Síntesis de monoéteres de glicerina con alcohol bencílico utilizando la zeolita ZSM-5 como catalizador

Resumen

El calentamiento global ha incrementado la temperatura del planeta a una tasa mayor de la esperada en las tres últimas décadas. Atribuyéndose la causa principalmente a los combustibles fósiles, dada esta realidad, se ha optado por la producción de biocombustibles. La producción de esta fuente de energía alternativa acarrea un subproducto, “glicerina cruda”, que causa una disminución de su valor comercial. No obstante este subproducto, previo tratamiento, puede ser aprovechado de manera rentable en el proceso de producción de los biocombustibles. El objetivo del presente trabajo fue implementar alternativas para la utilización responsable de productos excedentes como la “glicerina cruda” a partir de la fabricación de biodiesel. En este proceso se sintetizaron monoéteres de glicerina utilizando alcohol bencílico junto a la glicerina, catalizado por la zeolita ZSM-5. Los resultados obtenidos muestran que la temperatura de la reacción, es una variable determinante para alcanzar altos rendimientos del producto de interés.

Keywords: glicerina cruda; alcohol bencílico; eterificación; ZSM-5; monoéteres.

1. Introducción

En la actualidad, uno de los principales causantes de la contaminación mundial son las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), principalmente el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4) y otros compuestos no deseados; los cuales se acumulan en la atmósfera terrestre y posteriormente modifican su composición química, al mismo tiempo que retienen sustancialmente el calor, provocando el fenómeno de “calentamiento global”. Según estudios realizados en el 2014 por la Organización de las Naciones Unidas, se ha producido un aumento de temperatura, mayor a las tres últimas décadas, provenientes principalmente del uso de combustibles fósiles y en el suministro de energía. En el caso de Venezuela, el uso de combustibles fósiles es cotidiano; debido a la cantidad de vehículos circulantes tanto en zonas urbanas y rurales, su obtención y explotación no es una limitante al ser un país que posee grandes reservas de petróleo y gas natural [1]. Los biocombustibles se presentan como fuente de energía viable, más aún, si se aprovechan los aceites residuales, provenientes principalmente de la actividad culinaria [2]. La producción de biodiesel tiene entre sus ventajas, la generación de menos emisiones de CO_2 , sin embargo, como coproducto de su fabricación, resulta una gran cantidad de glicerina, conocida como “glicerina cruda” la cual aporta impurezas, disminuyendo su valor comercial, lo cual conduce a la búsqueda de opciones de uso para este coproducto que sean económicamente factibles.

La eterificación de la glicerina representa una alternativa para su utilización a nivel comercial. Esta reacción consiste en la adición de un alqueno o de un alcohol, quienes cumplen el rol de “agente eterificante” a la glicerina, la aplicación industrial más habitual de estos compuestos suele ser como aditivos para combustibles, los cuales podrían reemplazar el altamente contaminante metil tert-butil éter (MTBE), el cual es usado en bajas concentraciones, pero genera un olor y sabor sumamente desagradable, además han surgido algunos estudios que le acarrearán efectos cancerígenos y defectos en los bebés de ratones que han inhalado este compuesto [3]. El estudio de la producción de monoéteres de glicerina ha sido de interés en

los últimos años debido a que surge como una forma de dar utilidad a la “glicerina cruda” como materia prima; esta “glicerina cruda” es originada en grandes cantidades como coproducto de la reacción para producir biodiesel. Uno de los agentes eterificantes de la glicerina comúnmente usado es el alcohol bencílico, siendo esta reacción catalizada heterogéneamente por diferentes sólidos ácidos, obteniendo porcentajes de rendimiento mayores al 50 %.

Da Silva, y colaboradores [4] utilizaron los catalizadores Amberlyst 35, zeolita β , montmorillonita K-10, ácido nióbico (CBMM) y ácido p-tolueno-sulfónico (PTSA) para realizar la comparación con un sistema homogéneo en la reacción de eterificación de glicerina con alcohol bencílico. Obtuvieron como producto principal el mono-bencil-glicerol en las reacciones catalizadas por la zeolita β y la resina ácida Amberlyst-35, mientras que el di-bencil-éter se formó en mayor rendimiento con el uso de ácido p-tolueno-sulfónico y montmorillonita K-10 como catalizador. Por otro lado, el ácido nióbico resultó ser inactivo para esta reacción. Se concluyó que la estructura porosa de la zeolita β puede no adaptarse al estado de transición para una segunda o tercera bencilación de la glicerina, lo que perjudica la formación de di y tri-bencil-glicerol éteres.

Pico [5] utilizó como agentes eterificantes al tert-butanol y el alcohol bencílico empleando dos instalaciones experimentales distintas con el objetivo de hacer un estudio comparativo de ambas; la primera de ellas consistió en un reactor miniclave y la segunda configuración consistió en un balón de vidrio acoplado a una columna de destilación y una bomba de vacío. Además, fueron empleados los catalizadores Amberlyst 35, Amberlite 200 y zeolita ZSM-5 para comparar su actividad catalítica, al producir los dos mono-éteres, dos di-éteres y un tri-éter que corresponden a la reacción. Los productos obtenidos fueron analizados por cromatografía de gases-masas (GCM), cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (GC-FID), valoración Karl-Fischer, espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo y espectroscopia de absorción en el infrarrojo (IR). Concluyeron que la conversión de los productos fue superior al emplear la bomba de vacío debido a que elimina agua del medio de la reacción y el equilibrio

es desplazado hacia la formación de productos. El catalizador más adecuado para obtener mayormente monoéteres fue la zeolita ZSM-5, ya que presenta una actividad catalítica mayor frente a los otros catalizadores.

Kubota y colaboradores [6] experimentaron con la reacción de alcohol bencílico y glicerina utilizando como catalizadores al ácido sulfúrico, el heteropoliácido PW12O40, Nafion R y diferentes zeolitas como la zeolita β , zeolita ZSM-5 y la zeolita ferrierita. Obteniendo mejores resultados, para la obtención de monoéteres utilizando la zeolita ZSM-5. Se concluyó que al realizar la reacción en cantidades equimolares de glicerina y alcohol bencílico a 150°C durante 7 horas en presencia de 2% en peso de ZSM-5 se produjo selectivamente 3-benciloxi-propano-1,2-diol con un rendimiento obtenido mediante cromatografía de gases del 86% y una cantidad muy pequeña del isómero 2-benciloxi.

El objetivo del presente trabajo fue implementar alternativas para la utilización responsable de productos excedentes como la “glicerina cruda” a partir de la fabricación de biodiesel. En este proceso se sintetizaron monoéteres de glicerina utilizando alcohol bencílico junto a la glicerina, catalizado por la zeolita ZSM-5. Mostrando de esta manera, la importancia de la investigación y desarrollo para la conservación del medio ambiente.

2. Experimental

Reactivos

Alcohol bencílico al 98% de pureza, glicerina al 98% de pureza y zeolita ZSM-5, como catalizador.

Equipos

Espectrómetro de Infrarrojo modelo Spectrum 100, marca Pelkin Elmer; Cromatógrafo de gases con detector de ionización de la llama, modelo K27336930100600, marca Thermo Finnigan, equipado con columna capilar Carbowax.

Reacción de eterificación

La reacción de eterificación fue llevada a cabo en un balón aforado de 250 ml en reflujo, variando condiciones de temperatura, masa de los reactantes y catalizador. El tiempo empleado fue de 4 horas. Para la primera reacción, se utilizó como técnica de calentamiento un baño de glicerina con plancha de calentamiento a una temperatura de 60°C, a esta reacción se le dará la nomenclatura de R₁ para facilitar su lectura. En las dos últimas reacciones, se empleó una manta de calentamiento, a temperatura de 140°C y 150°C, asignándose a la segunda reacción la nomenclatura de R₂ y a la tercera reacción R₃.

Tabla 1: Condiciones empleadas para las diferentes reacciones de eterificación

	Reacción		
	R ₁	R ₂	R ₃
Masa de alcohol bencílico (g) ± 0.0001	5,9480	5,9478	12,4241
Masa de glicerina (g) ± 0.0001	5,0690	5,0991	10,2458
Masa del catalizador ZMS-5 (g) ± 0.0001	0,2510	0,2503	0,5056
Temperatura °C ± 0.1	60	140	150
Tiempo (horas)	4	4	4

Las reacciones fueron llevadas a cabo en diferentes temperaturas con la intención de observar la incidencia tanto de la técnica de calentamiento, como de la variación de temperatura. La Tabla 1 muestra las condiciones empleadas y la Figura 1 muestra el diagrama del arreglo experimental empleado para la reacción.

Análisis de las muestras

Mediante la técnica de cromatografía de gases

Las muestras derivadas de las reacciones R₁, R₂, R₃, fueron analizadas mediante cromatografía de gases con detector de ionización a la llama, usando

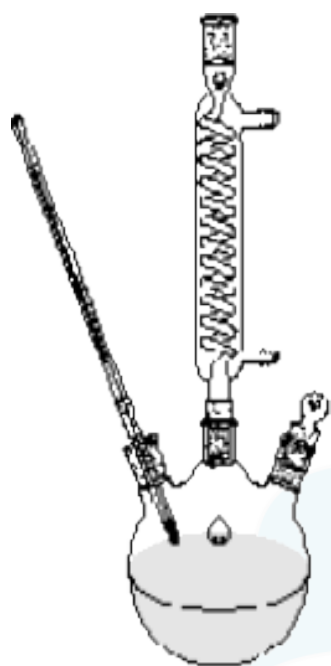


Figura 1: Diagrama del arreglo experimental empleado para la reacción de eterificación

una columna capilar Carbowax. En el cromatógrafo también fue inyectado alcohol bencílico para reconocer su tiempo de retención dentro de los cromatogramas.

Tabla 2: Variables del método empleado para la cuantificación de los productos de la eterificación de glicerina con alcohol bencílico utilizando ZMS-5 como catalizador por cromatografía de gases

Variable	Valor
Temperatura del inyector	300°C
Temperatura del detector	250°C
Aire	350 ml/min
H ₂	35 ml/min
Volumen de la muestra	1 μL

La Tabla 2 recoge las variables instrumentales empleadas. La rampa de calentamiento utilizada es visualizada en la Figura 2.

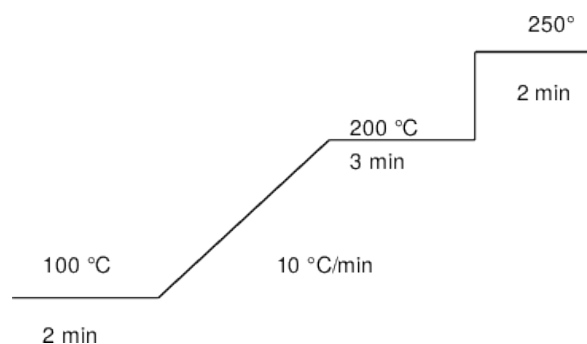


Figura 2: Rampa de calentamiento para análisis cromatográficos de las muestras de la reacción de alcohol bencílico con glicerina

Mediante la técnica de espectrofotometría infrarroja

El análisis fue realizado en el Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), específicamente en el Laboratorio de Materiales con el equipo FT-IR marca Pelkin Elmer, modelo Spectrum 100. Este análisis consistió en agregar una alícuota de la muestra de cada reacción, en una pastilla de bromuro de potasio, para luego ser prensada con otra pastilla de bromuro de potasio y ser colocada en la celda de la muestra del espectrómetro IR.

3. Discusión de resultados

La eterificación entre la glicerina y el alcohol bencílico es una reacción realizada en catálisis ácida y calentamiento, en donde se obtienen cuatro productos principales: dos monoéteres; 3-benziloxi-1,2- propanediol y 2-benziloxi-1,3-propanediol, dos diéteres; 1,3-di-benziloxi- propan-2-ol y 1,2-di-benziloxi-propan-3-ol y como producto no deseado al dibencil-éter, que proviene de la reacción secundaria de la dimerización del alcohol bencílico.

Estos productos son producidos de acuerdo a los grupos hidroxilo que están dispuestos dentro de la estructura de la glicerina, como muestra la Figura 3.

De estos productos, el monoéter 3-benziloxi-1,2-propanediol es el producto más abundante de los cinco, debido a que la eterificación de la glicerina tiene mayor selectividad a los grupos hidroxilos

Tabla 3: Tiempo de retención de los reactivos y productos de reacción

Muestra de Reacción	Alcohol bencílico		Productol obtenido	
	Tiempo de retención (min)	Área (%)	Tiempo de retención (min)	Área (%)
R ₁	5,87	74,80	10,98	25,20
R ₂	5,83	85,93	10,94	14,07
R ₁	5,72	79,01	10,25	20,99

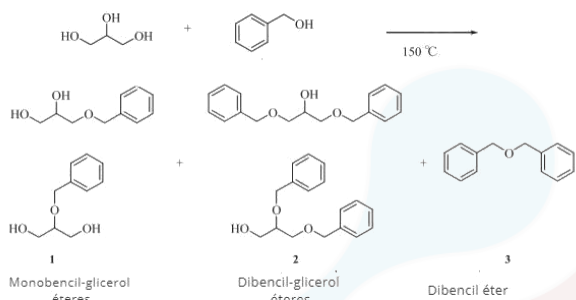


Figura 3: Reacción entre la glicerina y el alcohol bencílico [7]

primarios [8], los cuales por su ubicación tienen menor impedimento estérico a lo largo de la reacción [5].

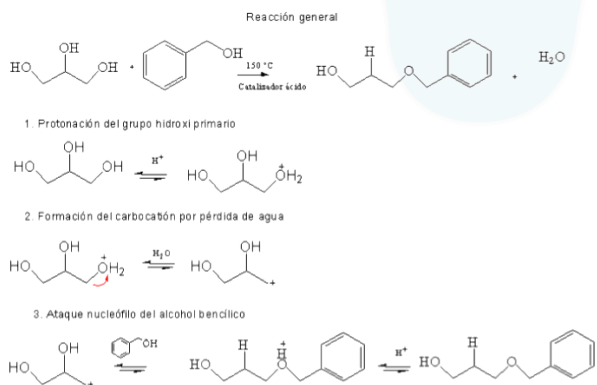


Figura 4: Mecanismo de la reacción de la glicerina con alcohol bencílico

Esta reacción ocurre bajo un mecanismo de sustitución nucleófila, la cual es mostrada en la Figura 4, en esta se produce un carbono primario electrófilo (carbocatión) en la glicerina mediante la protonación generada por un catalizador ácido,

en este caso la zeolita ZMS-5. El oxígeno del alcohol bencílico, el cual es rico en electrones ataca al carbocatión de la glicerina, dando lugar al 3-benziloxi-1,2-propanediol. En esta síntesis se utilizó a la zeolita ZMS-5 como catalizador puesto que estaba reportada como un catalizador con elevada selectividad hacia los monoéteres de esta reacción [5], debido a que los productos generados mediante las reacciones de eterificación de glicerina con alcohol bencílico son voluminosos, el valor mediano del tamaño de poro que presenta este catalizador podría dificultar el acceso a los centros ácidos e impedir la difusión de las moléculas durante la reacción, por lo que la selectividad a formar diéteres es muy baja.

Análisis de los productos de reacción por cromatografía de gases

Los tiempos de retención de cada cromatograma de las diferentes reacciones se presentan en la Tabla 3; el tiempo de retención del alcohol bencílico es reconocido como tal, debido a que este reactivo fue inyectado solo en el equipo de cromatografía para reconocer su pico de forma cualitativa.

El mayor porcentaje de área fue resultante para la Reacción 1 (R₁), la cual se llevó a cabo a menor temperatura, esto resulta ligeramente discordante en comparación a otros trabajos realizados debido a que se ha reportado que a mayores temperaturas de 80°C, se obtiene mayor conversión de los reactivos [5]. Por otro lado, al comparar los resultados del porcentaje de área de las dos reacciones siguientes, las cuales tienen una diferencia de 10°C entre ellas, se observa que hubo un aumento consecutivo de casi 7%, lo que es consecuente a la proporcionalidad reportada entre el aumento de la temperatura y

Tabla 4: Grupos funcionales identificados en el espectro IR correspondiente a la Reacción 1 (R_1)

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3200–3500	Banda ancha por puente de hidrógeno, tensión O-H
1670–2000	Bandas de combinación, monosustituido
1040,47	Tensión C-O
1454,36-1496,42	Tensión C=C

la conversión de los reactivos, ya que el aumento de temperatura aumenta la energía cinética media de las moléculas y consecuentemente el número de colisiones efectivas entre ellas de esta manera, a 150°C se obtuvo mayor porcentaje de área para los éteres resultantes.

Espectros de absorción de infrarrojo

A continuación, se presentan los espectros de absorción de infrarrojo para cada muestra de la reacción.



Figura 5: Espectro IR correspondiente a la reacción R_1

La Figura 5 muestra el espectro de absorción de infrarrojo para la mezcla producto de R_1 , cuyas principales bandas observadas han sido clasificados según el grupo funcional reconocido en la Tabla 4. La banda ancha y pronunciada entre $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ es característica de la vibración longitudinal del grupo hidroxilo (OH). Entre $1600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ se visualizan cuatro picos que son representativas de la monosustitución de un anillo aromático además de las bandas de absorción en $737,97\text{ cm}^{-1}$ y la de $699,01\text{ cm}^{-1}$ las cuales representan los 5 hidrógenos adyacentes del anillo bencénico que confirman su monosustitución [9]. También está presente la banda

de absorción del estiramiento del enlace C-O, el cual se identifica en la longitud de onda $1040,47\text{ cm}^{-1}$.



Figura 6: Espectro IR correspondiente a la reacción R_2

La Figura 6 muestra los espectros de absorción infrarroja de la muestra, mezcla de R_2 . Al igual que en el espectro presentado anteriormente, éste también muestra una banda ancha y pronunciada entre $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, la cual es característica de la vibración longitudinal del grupo hidroxilo (OH). Entre $1600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ se visualizan cuatro picos que son representativas de la monosustitución de un anillo aromático, además de las bandas de absorción que se visualizan en $737,00\text{ cm}^{-1}$ y la de $698,51\text{ cm}^{-1}$ las cuales representan los 5 hidrógenos adyacentes del anillo bencénico que confirman su monosustitución.

La banda de absorción del estiramiento del enlace C-O se identifica en la longitud de onda $1040,47\text{ cm}^{-1}$. Estos valores se encuentran clasificados en la Tabla 5.

El espectro de infrarrojo mostrado en la Figura 7, corresponde a la muestra de la mezcla de la Reacción 3, la cual presenta las mismas bandas de absorción que los espectros explicados anteriormente pero menos anchas; las cuales están presentadas en la Tabla 6.

Existe una diferencia notoria entre este espectro

Tabla 5: Grupos funcionales identificados en el espectro IR correspondiente a la Reacción 2 (R_2)

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3200-3500	Banda ancha por puente de hidrógeno, tensión O-H
1670-2000	Bandas de combinación, monosustituido
1040.47-1100,82	Tensión C-O

Tabla 6: Grupos funcionales identificados en el espectro IR correspondiente a la Reacción 3 (R_3)

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3200-3500	Banda ancha por puente de hidrógeno, tensión O-H
1670-2000	Bandas de combinación, monosustituido
737,17	Monosustitución del anillo bencénico
1110,97	Tensión C-O
1454,36-1496,42	Tensión C=C



Figura 7: Espectro IR correspondiente a la reacción R_3

y los anteriores, al situarse en la longitud de onda $1607,10 \text{ cm}^{-1}$, cuyo pico en este espectro en cuestión, fue chato y en los otros espectros, fue puntiagudo además de situarse más hacia la región de $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ y que de acuerdo a literatura consultada, es representativa del enlace C=C [9] que corresponden al anillo bencénico; su atenuación puede deberse a que la aromaticidad del compuesto es disminuida por el estiramiento de la vibración que se origina al avanzar la formación completa del compuesto mayoritario de la reacción estudiada entre la glicerina y el alcohol bencílico, el cual es el éter 3-benziloxi-1,2- propanediol.

El espectro dado en la Figura 7, al estar más definido, fue comparado con un espectro patrón del 3-benziloxi-1,2-propanediol que muestra la Figura 8. A simple vista, se encuentran grandes similitudes en los rangos de longitud de onda entre 1500-4000

cm^{-1} de ambos espectros, la cual es correspondiente a la región de grupos funcionales cuyas bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula; en esta región la posición del pico de absorción es mayor o menor dependiendo solamente del grupo funcional donde llega la absorción y no de la estructura molecular completa [9].

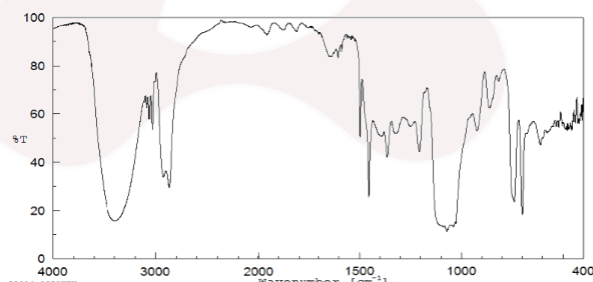


Figura 8: Espectro IR correspondiente al 3-benziloxi-1,2-propanediol extraído de Spectral Database for Organic Compounds SDBS [10]

En el espectro electromagnético IR, la zona con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), es conocida como zona de la huella dactilar, fue en donde se encontraron algunas diferencias entre ambos espectros IR estudiados, las cuales pueden deberse a pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas que dan lugar a variaciones importantes en los máximos de

absorción, probablemente originadas por impurezas si se considera que la muestra de la mezcla fue analizada totalmente, sin realizar ninguna técnica de purificación debido a que ningún método de separación podía efectuarse por sus características similares.

4. Conclusiones

Se obtuvieron los productos de la reacción de eterificación de la glicerina con alcohol bencílico mediante reflujo, utilizando dos fuentes calentamiento distintas; el baño de maría y la manta de calentamiento. Los productos obtenidos de la síntesis de monoéteres de glicerina con alcohol bencílico fueron analizados mediante espectrofotometría de infrarrojo, identificando los grupos funcionales característicos de estos y al compararlos con un espectro de éter 3-benziloxi-1,2-propanediol, el cual se ha reportado por la literatura, como el producto mayoritario de esta síntesis, se encontraron similitudes estrechas en las mismas. El espectro IR más parecido fue el resultante de R₃.

Se evaluó el efecto de la temperatura en la reacción de eterificación de la glicerina con alcohol bencílico, obteniendo mayor porcentaje de área para la reacción en que se trabajó a 60°C, sin embargo según los antecedentes de este trabajo, se ha reportado que al aumentar dicha variable las conversiones de reactivos aumentan, por lo que se concluye que este resultado es discordante. Al analizar el porcentaje de área de R₂ y R₃, si se cumple lo enunciado anteriormente, además esto se corrobora con el análisis de los espectros IR, ya que el espectro de R₃ resultó ser el más similar, por lo que puede decirse cualitativamente que ocurrió una mayor conversión de los reactivos.

Referencias

- [1] Red ARA. Aportes para un diagnóstico de la problemática ambiental de Venezuela. Technical report, Red de Organizaciones Ambientalistas No Gubernamentales de Venezuela, Caracas, Venezuela, 2011.
- [2] Testino S. Ramírez A. Caracterización de las propiedades de los aceites residuales del comedor del I.U.T “Dr. Federico Rivero Palacio” para la producción de biodiesel. Technical report, I.U.T “Dr. Federico Rivero Palacio”, Caracas, Venezuela, 2016.
- [3] J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J.M. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, and C.Pérez. Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Applied Catalysis A: General*, 346(1–2):44–51, 2008.
- [4] C.R.B. da Silva, V.L.C. Gonçalves, E.R. Lachter, and C.J.A. Mota. Etherification of glycerol with benzyl alcohol catalyzed by solid acids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(2):201–204, 2009.
- [5] M.P. Pico Veiga. *Aprovechamiento de la glicerina por eterificación*. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2014.
- [6] M. Kubota, A. Sakamoto, M. Komatsu, K. Maeno, and A. Masuyama. Selective preparation of monobenzyl glyceryl ethers by the condensation reaction of glycerol with benzyl alcohols in the presence of zeolite catalysts. *Journal of Oleo Science*, advpub, 2014.
- [7] Y. Castillo. Determinación de la adsorción de azul de metileno en la nanozeolita zsm-5 sintetizada a partir de las cenizas de cáscara de arroz. Trabajo especial de grado, I.U.T “Dr. Federico Rivero Palacio”, Caracas, 2016.
- [8] R. Pecsok and L.D. Shield. *Métodos Modernos de Análisis Químicos*. Limusa, México, 1977.
- [9] R.M Uzcategüi M. Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa. Trabajo especial de grado, I.U.T “Dr. Federico Rivero Palacio”, Caracas, 2010.
- [10] H. Meislich. *Química Orgánica*. McGraw-Hill Interamericana, Bogotá, 2001.