

XXIX CONGRESO ARGENTINO DE QUÍMICA
"CENTENARIO DE LA ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA"



Sección: Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

**Esterificación de glicerol con ácido acético a temperatura ambiente
usando carbón activo y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT)
sulfonados**

*Paula Cabello**, Debora Manuale, Nicolás Carrara, Mariana Busto, Jorge Sepúlveda

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química (FIQ), Universidad Nacional del Litoral (UNL) – Santiago del Estero 2654, Santa Fe, 3000, Argentina.

**E-mail: Paulita_387@hotmail.com*

Introducción

Debido al excedente de glicerol como subproducto de la Industria del Biodiesel, 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 tertiary butyl ether). GTBE es un aditivo producido por la esterificación de glicerol con terc-butanol o isobutileno. La esterificación de glicerol debe ser direccionada para maximar la obtención de di- e tri- éteres, ya que el monoéter (MTBG) presenta baja solubilidad en los combustibles [1].

El propósito de este artículo es la esterificación de glicerol con ácido acético para producir acetatos de glicerina como aditivos en los combustibles. Muchos investigadores describen esta reacción en condiciones de reflujo; esto es entre 120 y 140 °C [2-5]

Las resinas tipo Amberlite son una serie de óptimos catalizadores para este tipo de reacciones, sin embargo, el área superficial reducida y la falta de estabilidad térmica son los principales inconvenientes de estas. La incorporación de grupos organosulfonados sobre carbones han generado catalizadores más eficaces, presentan elevada área superficial, con mesoporos interconectados de fácil accesibilidad[6]. Además poseen como ventaja de ser los únicos materiales con hibridación sp , sp^2 y sp^3 [7].

Experimental

Esterificación de Glicerol con Acido Acetico

Fue realizada a temperatura ambiente (15-20°C) en un reactor batch, usando una relación molar alcohol/ acido 1/6. En un experimento fueron colocados 2.5 g de glicerol y 10 g de acido acético y 0.1 g de catalizador. Muestras fueron tomadas en función del tiempo y analizadas en un cromatografo de gases usando acetonitrilo como standard externo.

Deshidratación de 1,4-butanediol

La deshidratación del 1,4-butanodiol en fase líquida fue usada como reacción test para medir la acidez de los sólidos. La reacción fue realizada en un reactor batch de vidrio. En cada experimento se trabajó con 1,8 g de 1,4-butanodiol, 18 g de 1,4-dioxano (solvente) y 0,1 g de catalizador. Luego la mezcla fue llevada a 103 °C (en reflujo) bajo agitación. Los productos de la reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa.

Titulación ácido –base

Se determinó la acidez de todos los sólidos, mediante una titulación acido base; envenando los sitios acidos con NaOH y titulando el exceso con acido clorhídrico..

Materiales

- A. Resina Amberlite 15W
- B. MWNT Arkema (Lote 6829)
- C. Carbon Active Norit CNR 115

Los materiales B and C fueron tratados con $1 \text{ HCl} + 3 \text{ HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, y lavados con agua hasta pH neutro. Estas muestras fueron sulfonadas con ácido sulfúrico a reflujo durante 10 h; lavadas con agua y secadas a 110°C . El carbón activo C (2g) fue impregnado con una solución de naftaleno (0.2g) disuelto en 20 ml de tetrahidrofurano. Esta solución fue mantenida por 1 hora, filtrada y lavada con agua repetidas veces y secada a 100°C . Después fue sulfonada con ácido sulfúrico.

Resultados

En la tabla 1 es posible observar los resultados de la acidez de los carbones tratados con ácido y con naftaleno en comparación a la resina. El carbón Norit impregnado con naftaleno presentó una acidez superior a la resina; este resultado es coincidente con la deshidratación del 1-4 butanediol; ya que fue además de la resina el único material activo. Tanto el MWNT como el carbón activo mas agua regia presentaron una conversión muy baja; del orden del 3-5 % en la conversión de 1-4 butanediol

De igual forma en la esterificación de glicerol el Carbon activo y el MWNT presentaron un rendimiento muy próximo al blanco. La resina presento un rendimiento apreciable hacia monoacetato al igual que el carbón impregnado con naftaleno. Esta muestra fue filtrada y usada en una segunda reacción con similar actividad.

Tabla 1 Titulación ácido base.

Catalizador	Millieq H^+ / g
Resina Amberlite 15w	3.2
B + agua regia	2.2
C + agua regia	1.9
C + naftaleno	3.5

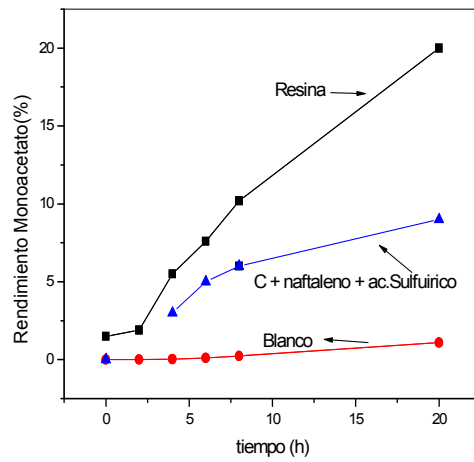


Figura 1 – Rendimiento a monoacetato de glicerol vs Tiempo

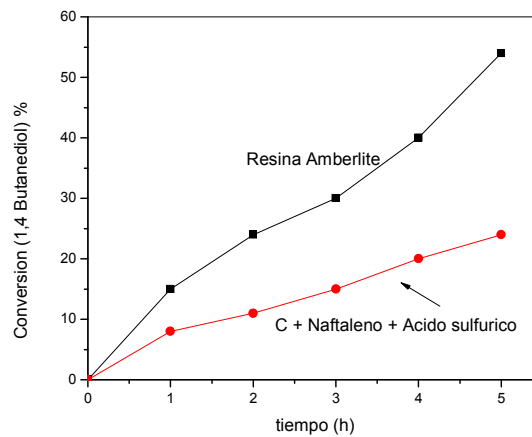


Figura 2 – Conversión a 1,4-butanediol a tetrahidrofuranovs Tiempo

Conclusiones

La esterificación de glicerol a temperatura ambiente produce monoacetato de glicerina y es catalizada en forma eficiente por la resina Amberlite y en menos medida por el carbón activo impregnado con naftaleno y posteriormente sulfonado.

Referencias

- [1] K. Klepacova, D. Mravec, A. Kaszonyi, M. Bajus, Appl. Catal. A: Gen., 328 (2007) 1.
- [2] Goncalves, Valter L.C. ; Mota Claudio J.A. Catal. Today 133-135 (2008) 673
- [3] Mota Claudio; da Silva Carolina; Goncalves Valter, Quim. Nova Vol 32, (2009) 639
- [4] Sanches J; Hernandez D., Moreno J., Fernandez J., Applied Catal. 405 (2011) 55
- [5] Ferreira, P., Fonseca, I.; Ramos A., Castanheiro, J. Catal Comm 10 (2009) 481
- [6] Liang Geng, Gang Yu, Yu Wang, Yuexiang Zhu Applied Catalysis A: General xxx (2012) xxx– xxx)

- [7] Jidon Janaun*, Naoko Ellis Appl. Catal. A: General 394 (2011) 25–31)