



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Química
Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado



Maestría en Ingeniería Química

Tema de tesis :

**“SÍNTESIS DEL CARBONATO DE GLICEROL ASISTIDO POR
DISPERSIÓN DE ALTA TRASQUILACIÓN.”**

que presenta:

I.Q Josué Adrián Espíndola Padrón

Para obtener el grado de :

MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Asesor de tesis:

Dr. Manuel Sánchez Cantú

Co-asesor de tesis:

Dra. Lydia María Pérez Díaz

H. Puebla de Z., a 14 de diciembre de 2020

Agradecimientos

A Dios:

Por haberme brindado la oportunidad de cumplir una meta más en la vida, llenarme de abundancias y brindarme de fortaleza en los momentos más difíciles del posgrado. Te agradezco infinitamente mi Dios por todo lo que me has permitido obtener siempre con tu bendición.

A mi madre:

Mami gracias por estar conmigo, escucharme en todo momento y no hacerme sentir solo a pesar de la distancia. Te amo mamá.

A mis asesores de tesis:

Al Dr. Manuel Sánchez Cantú por brindarme la oportunidad de trabajar en el laboratorio de biocombustibles, por su paciencia para enseñarme y por su dedicación en este proyecto de tesis, trabajar con usted me fortaleció y me dio carácter en el ámbito profesional. A la doctora Lydia Pérez Díaz por todas sus enseñanzas y comentarios referentes a las técnicas de caracterización utilizadas en este proyecto, por su tiempo y dedicación para escuchar mis dudas en las asesorías brindadas muchas gracias.

A mis sinodales:

Al doctor Jesús Sandoval Ramírez y a su equipo de trabajo por permitirme el uso del dispersor y equipo de su laboratorio para la culminación de esta tesis, así como, por su tiempo para escuchar mis dudas. Al Dr. Álvaro Sampieri Croda por los comentarios enriquecedores y observaciones a este trabajo.

A mis amigas:

A mis amigas Rosa, Tere y Karla por estar a mi lado solidariamente y darme ese espíritu de amistad y compañerismo para no rendirme ante cualquier adversidad.

Agradecimientos especiales

A CONACYT

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico(Beca
924716) otorgado durante el periodo 2018-2020 para la maestría
en Ingeniería Química.*

ÍNDICE

Resumen	1
Hipótesis	2
Objetivo general	2
Objetivos específicos	2
Capítulo I. Antecedentes.	3
1.1 Desarrollo sustentable.....	4
1.1.1 Química verde.....	5
1.1.2 Ingeniería verde.....	6
1.2 Carbonato de glicerol.....	7
1.2.1 Aplicaciones del carbonato de glicerol.....	9
1.2.2 Rutas de síntesis para la síntesis del carbonato de glicerol.....	11
1.2.2.1 Fosgenación del glicerol.....	11
1.2.2.2. Carboxilación directa de glicerol con dióxido de carbono.....	12
1.2.2.3 Carbonilación oxidativa de glicerol con monóxido de carbono y oxígeno.....	13
1.2.2.4 Glicerólisis de la urea.....	14
1.2.2.5 Transesterificación del glicerol con carbonato de dimetilo.....	15
1.3 Catalizadores.....	22
1.3.1 Catalizadores homogéneos.....	22
1.3.2 Catalizadores heterogéneos.....	24
1.3.3 Diferencia de catalizador homogéneo y heterogéneo.....	25
1.4 Dispersión de alta trasquilación.....	27
1.4.1 Partes del dispersor de alta trasquilación.....	28
1.4.2 Dispersión de alta trasquilación en reacción de transesterificación.....	29
Bibliografía	32
Capítulo II.	38

Metodología	38
2.1. Reactivos, materiales y equipo.....	40
2.2 Caracterización de la materia prima.....	40
2.3 Reacción de transesterificación por el método reportado en bibliografía	41
2.4 Reacción de transesterificación asistida por dispersión de alta trasquilación.	41
2.6 Resonancia magnética nuclear de protón	42
Bibliografía	45
Capítulo III	46
Resultados y discusión	46
3.1 Caracterización de las materias primas y producto grado reactivo.	47
3.1.1 Espectroscopia infrarroja.	47
3.1.1.1 Caracterización de glicerina	47
3.1.1.2 Caracterización del carbonato de dimetilo.....	49
3.1.1.3 Caracterización del carbonato de glicerol.....	50
3.1.2 Resonancia Magnética Nuclear.....	52
3.1.2.1 Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ¹ H).....	52
3.1.2.2 Resonancia Magnética Nuclear de Carbono ¹³ C.....	54
3.2 Reacción de transesterificación realizada por el método convencional.....	55
3.3 Reacción de transesterificación asistida por HSM.....	57
3.3.1 Efecto de la temperatura de reacción con HSM.....	58
3.3.2 Efecto del tiempo de reacción con HSM	59
3.3.3 Efecto de la cantidad de catalizador con HSM.	61
3.3.4 Efecto de la relación molar DMC/GLI con HSM.	63
3.4 Mecanismo de reacción vía transesterificación.....	64
3.5 Mecanismo de reacción vía transesterificación asistido con HSM.	65
Bibliografía	68

Conclusiones 71

Índice de Figuras

Capítulo 1

<i>Figura 1. 1 Estructura química del carbonato de glicerol</i>	8
<i>Figura 1. 2 Aplicaciones del carbonato de glicerol a nivel industrial</i>	9
<i>Figura 1. 3 Rutas de síntesis utilizadas para la obtención carbonato de glicerol.</i>	11
<i>Figura 1. 4 Reacción del carbonato de glicerol vía fosgenación</i>	12
<i>Figura 1. 5 Síntesis del carbonato de glicerol a partir de glicerol y dióxido de carbono.</i> .	13
<i>Figura 1. 6 Síntesis del carbonato de glicerol a partir de glicerol y monóxido de carbono.</i>	14
<i>Figura 1. 7 Síntesis del carbonato de glicerol a partir de glicerol y urea.</i>	15
<i>Figura 1. 8 Transesterificación del glicerol con diferentes fuentes de carbonatos</i>	16
<i>Figura 1. 9 Reacción de producción de glicidol</i>	18
<i>Figura 1. 10 Reacciones para la producción de GDC en la transesterificación del glicerol con DMC.</i>	20
<i>Figura 1. 11 Producción de GC a nivel industrial a partir de carbonato de etileno y glicerina</i>	22
<i>Figura 1. 12 a) HSM b) partes principales del dispersor de alta trasquilación.</i>	29
<i>Figura 1. 13 Esquema de reacción en la dispersión de alta trasquilación para la producción de biodiesel.</i>	30

Capítulo 2

<i>Figura 2. 1 Diagrama de la metodología</i>	39
---	----

Capítulo 3

<i>Figura 3. 1 IR de la glicerina grado reactivo.</i>	48
<i>Figura 3. 2 IR del DMC grado reactivo.</i>	49
<i>Figura 3. 3 IR del GC grado reactivo.</i>	51
<i>Figura 3. 4 Espectro de RMN ¹H de los productos grado reactivo A) DMC, B) GLI y C) GC con solventes CDCl₃-d y MeOD-d₄ a 500MHz</i>	52
<i>Figura 3. 5 Espectro de RMN ¹³C de los productos grado reactivo A) Glicerina, B) GC y C) DMC con solventes CDCl₃-d y MeOD-d₄ a 500MHz</i>	54
<i>Figura 3. 6 Reacción de transesterificación entre el DMC y GLI</i>	55

Figura 3. 7 Comparación de espectros de RMN ^1H A) GC grado reactivo , B) Reacción de transesterificación a 60 minutos C) Reacción de transesterificación a 40 minutos.	56
Figura 3. 8 Efecto de la temperatura de reacción.	59
Figura 3. 9 Efecto del tiempo de reacción.	61
Figura 3. 10 Efecto de la cantidad de catalizador.	63
Figura 3. 11 Efecto de la Relación molar DMC.	64
Figura 3. 12 Mecanismo de reacción vía transesterificación utilizando KOH como catalizador.	65
Figura 3. 13 Mecanismo propuesto para la producción de GC mediante HSM.	67

Índice Tablas

Capítulo 1

<i>Tabla 1. 1</i>	<i>Carboxilación directa del glicerol usando Bu₂Sn(OMe)₂ como catalizador. ...</i>	<i>12</i>
<i>Tabla 1. 2</i>	<i>Diferentes catalizadores homogéneos utilizados en la síntesis del GC.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 1. 3</i>	<i>Diferentes catalizadores heterogéneos utilizados en reacciones.</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 1. 4</i>	<i>Ventajas y desventajas de catalizadores utilizados en la reacción de transesterificación de glicerina para producir GC.....</i>	<i>26</i>

Capítulo 3

<i>Tabla 3. 1</i>	<i>Diferentes tipos de vibraciones de la glicerina en IR.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 3. 2</i>	<i>Diferentes tipos de vibraciones del DMC en IR</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 3. 3</i>	<i>Diferentes tipos de vibraciones del GC en IR.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 3. 4</i>	<i>Desplazamientos químicos de RMN ¹H de las moléculas caracterizadas.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 3. 5</i>	<i>Desplazamientos químicos de RMN ¹³C de las moléculas caracterizadas.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 3. 6</i>	<i>Datos obtenidos del espectro de RMN ¹H en la reacción de transesterificación realizada por el método bibliográfico A) 60 minutos B) 40 minutos.</i>	<i>57</i>

Resumen

El carbonato de glicerol (GC, por sus siglas en inglés), tiene un alto valor agregado en la industria (\$3000 los 25 mL) ya que puede ser usado para la síntesis de varios intermediarios químicos. Tiene aplicaciones en el campo de los cosméticos, revestimientos y pinturas debido a que no es volátil ni inflamable, de igual manera tiene características biodegradables que lo hacen amigable al medio ambiente.

El GC se obtiene mediante una reacción de transesterificación entre la glicerina y el dimetil carbonato utilizando un catalizador, pero los métodos reportados en bibliografía se llevan a cabo a altas temperaturas (60 °C a 180 °C) y tiempos de reacción prolongados (40 min a 140 min), generando inconvenientes económicos debido al alto consumo energético y a su vez impacta de manera negativa al costo de producción y por ende a la rentabilidad del producto.

En este proyecto de investigación se propone la producción de GC en fase homogénea utilizando KOH como catalizador, mediante la reacción de transesterificación de la glicerina (GLI) y el carbonato de dimetilo (DMC) asistida con la dispersión de alta trasquilación (HSM, por sus siglas en inglés). La función del dispersor será la de generar una intensa trasquilación hidráulica, minimizando la transferencia de masa y contacto entre el catalizador y los reactivos aumentando el tiempo de reacción. Se evaluarán parámetros tales como temperatura y tiempo de dispersión, cantidad de catalizador y relación molar DMC/GLI.

Los resultados del trabajo son los siguientes: el GC fue obtenido con éxito en un tiempo de 5 minutos; no se necesitó un aumento de temperatura para la síntesis del GC mayor a 25 °C; el 1% de catalizador a una relación molar 2.5: 1 DMC/GLI fue suficiente para su síntesis.

Hipótesis

La dispersión de alta trasquilación permitirá realizar la reacción de transesterificación para la obtención del carbonato de glicerol bajo condiciones normales de presión y temperatura.

Objetivo general

Evaluar el efecto que tiene la dispersión de alta trasquilación sobre la producción de carbonato de glicerol.

Objetivos específicos

- 1) Caracterizar los reactivos y el producto de reacción
- 2) Llevar a cabo la reacción típica de obtención del carbonato de glicerol
- 3) Evaluar la producción del carbonato de glicerol con dispersión de alta trasquilación (estudiando el efecto de temperatura y tiempo de reacción, porcentaje de catalizador y relación molar DMC/GLI).
- 4) Caracterizar el producto de la reacción.

Capítulo I.

Antecedentes.

1.1 Desarrollo sustentable.

El desarrollo de procesos amigables con el medio ambiente que utilizan materias primas renovables es un tema que está recibiendo cada vez más interés. Las nuevas tendencias económicas y ambientales apoyan esta afirmación, promueven el interés en el desarrollo de procesos innovadores para la fabricación de productos químicos que cubran eficientemente las necesidades de la población bajo el concepto de un desarrollo sustentable, el cual es de gran importancia ya que considera factores sociales y ecológicos, así como económicos. No obstante, industrias que se dedican a la producción de diversos productos químicos en su afán de utilizar y transformar los distintos tipos de recursos y energía en productos de mayor valor han desencadenado la contaminación por la liberación de sustancias tóxicas y no renovables ^[1].

El concepto de desarrollo sostenible ganó amplio reconocimiento en la comunidad científica después del informe “Nuestro futuro común” en 1987, el cual fue publicado por la Comisión Mundial de Medio Ambiente (CMMA). La formulación de desarrollo sostenible se definió por CMMA como- “el desarrollo que satisface las necesidades de las generaciones presentes sin perjudicar a las generaciones futuras teniendo en cuenta factores sociales, ecológicos y económicos” ^[2].

Posterior al informe “Nuestro futuro común” en 1987, las discusiones sobre desarrollo sostenible se llevaron a cabo desde diferentes puntos de vista, mientras se amplificaba el concepto para una mayor comprensión.

Uno de los eventos más importantes fue la conferencia sobre medio ambiente y desarrollo sustentable en Rio de Janeiro en 1992. El mensaje de la cumbre fue la complejidad del problema para el mundo: el consumo excesivo de productos que dañan al medio ambiente. Diferentes países fueron obligados a seguir planes y políticas de acuerdo con las decisiones tomadas en la cumbre. Después de esta conferencia, el desarrollo sustentable atrajo una atención mucho más amplia y se ha desarrollado en gran medida a través de acuerdos, legislaciones nacionales y estudios científicos ^[1].

En 1989 se fundó “El paso natural” (en inglés “The natural step”, TNS), una organización sin fines de lucro dedicada al desarrollo sustentable. El objetivo de dicha organización es mejorar la producción mediante la sostenibilidad que conlleva la creación de productos, reducción de costos, y reducción del impacto social y ambiental ^[1].

TNS propuso 4 condiciones para la sustentabilidad. El principio se basa en el fundamento científico de que la Tierra debería ser un sistema sostenible por sí misma, los materiales y el flujo de energía entre la corteza y la sociedad humano deben estar equilibrados.

Los principios científicos son:

- 1.-La materia no se crea ni se destruye, solo se transforma (primera ley de la termodinámica).
- 2.-La materia y la energía tienden a dispersarse (segunda ley de la termodinámica).
- 3.-La sociedad consume la calidad, pureza, o estructura de la materia, no sus moléculas.
- 4.-Los procesos derivados del Sol están incrementando la calidad de los materiales sobre la tierra.

A partir del desarrollo sustentable surgen dos conceptos relacionados con el cuidado al medio ambiente: “química verde” e “ingeniería verde”. Existe similitud entre ambos conceptos, pero cada uno de ellos tiene características que los hace diferentes.

1.1.1 Química verde.

El objetivo de la química verde es reducir el uso de sustancias peligrosas en los procesos químicos que incluyen la reacción, el diseño del proceso y manufactura para el uso del producto.

En 1998, Anastas y Warner resumieron un conjunto de doce principios para diseñar productos ambientalmente beneficiosos y evaluar procesos químicos ^[3]. Los principios son citados a continuación:

- 1.-Prevenir es mejor que remediar.
- 2.-Maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados en la síntesis dentro del producto final.
- 3.-Uso de métodos sintéticos para producir sustancias que reducen el daño a la salud humana y al medio ambiente, como sea posible.
- 4.-Reducir la toxicidad de los productos químicos preservando al mismo tiempo su efectividad.
- 5.-Reducción en el uso de disolventes y separación de agentes cuanto sea posible.
- 6.-Reducción en requerimientos energéticos.
- 7.-Uso de materias primas renovables.
- 8.-Procesos químicos innecesarios deben ser evitados siempre que sea posible.
- 9:-Preferir el uso de reactivos catalíticos sobre reactivos estequiométricos.
- 10.-Los productos químicos deben degradarse en productos inofensivos al final de su función.
- 11.-Desarrollo del tiempo real en monitoreo de procesos y control de procesos.
- 12.-Las sustancias utilizadas en el proceso deben minimizar los incidentes químicos, liberaciones, explosiones, y los incendios.

La química verde es de gran importancia ya que consiste en diseñar productos y procesos químicos para reducir o eliminar el uso de sustancias tóxicas al medio ambiente. Sus 12 pasos se aplican en todo el ciclo de vida de un producto químico, incluyendo su diseño, fabricación y utilización preservando el valor de la sustentabilidad en el producto ^[4].

1.1.2 Ingeniería verde.

La ingeniería verde es el diseño, descubrimiento e implementación de las soluciones de ingeniería para la sustentabilidad

Anastas y Zimmerman en el 2006 propusieron los 12 principios de la ingeniería verde los cuales son los siguientes ^[5]:

- 1.-Los diseñadores deben de esforzarse por garantizar que todo el material y las entradas y salidas de energía son inherentemente no peligrosas como sea posible.

- 2.-Es mejor prevenir desperdicios que limpiarlos después de ser formados.
- 3.-Separación y purificación deben ser incorporadas en el diseño de procesos
- 4.-Diseñar componentes del sistema para maximizar la masa, energía y eficiencia temporal.
- 5.-El sistema debería ser de salida en lugar de entrada.
- 6.-La entropía incrustada y complejidad deberá ser vista como una inversión al hacer selecciones de diseño en el reciclaje, rehúso o exposición beneficiosa.
- 7.- Énfasis en durabilidad, no inmortalidad.
- 8.-Diseño para la capacidad innecesaria debería ser tratado como un defecto de diseño.
- 9.-Minimizar la diversidad de materiales en productos multicomponentes.
- 10.-El diseño de procesos y sistemas debe incluir integración e interconectividad con la energía disponible y flujo de materiales.
- 11.-Las métricas de rendimiento incluyen el diseño para el rendimiento en la vida, después de la vida comercial.
- 12.-El diseño debe estar basado sobre recursos disponibles en el ciclo de vida.

Los 12 principios de la ingeniería verde son una herramienta para hacer las preguntas correctas considerando parámetros adecuados de diseño de ingeniería. Su importancia de los 12 principios radica en que referencia diseños de procesos los cuales son factibles a favor del medio ambiente disminuyendo la cantidad de contaminación y mejorando el uso de la materia y energía utilizadas en todo el ciclo del proceso ^[6].

Un ejemplo de un producto químico que no contempla al desarrollo sustentable y a los principios de la química e ingeniería verde es el carbonato de glicerol del cual se dispone a hablar en la siguiente sección.

1.2 Carbonato de glicerol.

La industria del biodiesel ha ido prosperando en la última década debido a la amenaza de agotamiento del petróleo ^[7]. El glicerol (GLI) es generado como subproducto en la fabricación de biodiesel en una proporción de 10 % en peso ^[8]. La abundancia del GLI crudo tiene expectativas de ejercer un gran impacto en el mercado de la refinación. Como consecuencia su precio se ha reducido drásticamente desde el

2006 de 965 US \$/ton a 245 US\$/ton ^[9]. En este contexto, la conversión del GLI a productos de mayor valor ha tomado interés en el ámbito científico.

Uno de los más populares productos derivados del glicerol reportado en la última década es el carbonato de glicerol (GC, por sus siglas en inglés) el cual posee un alto valor agregado con un precio superior 3000 US\$/ton ^[10]. El GC es una molécula que se constituye de un grupo hidroxilo y un grupo carbonilo (PM 118 g/mol). La Figura 1.1 muestra la molécula del GC.

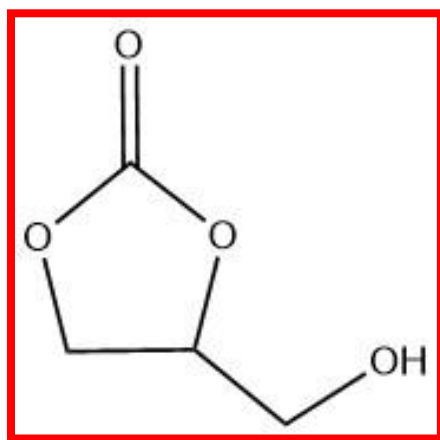


Figura 1. 1 Estructura química del carbonato de glicerol

El GC ha ganado mucho interés en los últimos 20 años en el campo de la investigación por 2 razones principales : (1) su amplia reactividad debido a los grupos funcionales que posee, lo cual implica numerosas aplicaciones, (2) una forma de aprovechamiento de la glicerina obtenida de la producción de biodiesel. El GC presenta un punto de ebullición alto (137 °C) y una presión de vapor baja (0.008 bar), posee baja volatilidad y es inodoro ^[11]. Entre los carbonatos cíclicos el GC presenta mayor punto de inflamabilidad (190 °C) al contrario de los carbonatos no cíclicos como el carbonato de dimetilo (DMC, por sus siglas en inglés) los cuales son altamente inflamables ^[12]. El GC tiene constantes dieléctricas similares a la del agua ($\epsilon=109.7$) eso lo convierte en excelente solvente para sales inorgánicas que se comportan como fuertes electrolitos ^[13]. Posee alta viscosidad debido a los puentes de hidrogeno dados por su grupo hidroxilo. Respecto a toxicidad, no se ha detectado daños a la salud humana ^[14]. El GC es fácilmente biodegradable ya que en 5 días es consumido el 63% de su total teórico ^[15].

1.2.1 Aplicaciones del carbonato de glicerol.

El carbonato de glicerol comparte propiedades tanto de carbonatos cíclicos como del glicerol ; es un producto químico verde con importantes aplicaciones puede usarse como aditivo para detergentes, agente hidratante para piel y como antiarrugas para textiles. Se emplea también como disolvente polar debido a su alto punto de ebullición. Es precursor de composiciones biomédicas, ofrece aplicaciones útiles como componentes novedosos de las membranas de separación de gases, así como electrolito no acuoso en baterías de litio ^[16]. La Figura 1.2 muestra algunas aplicaciones del GC.

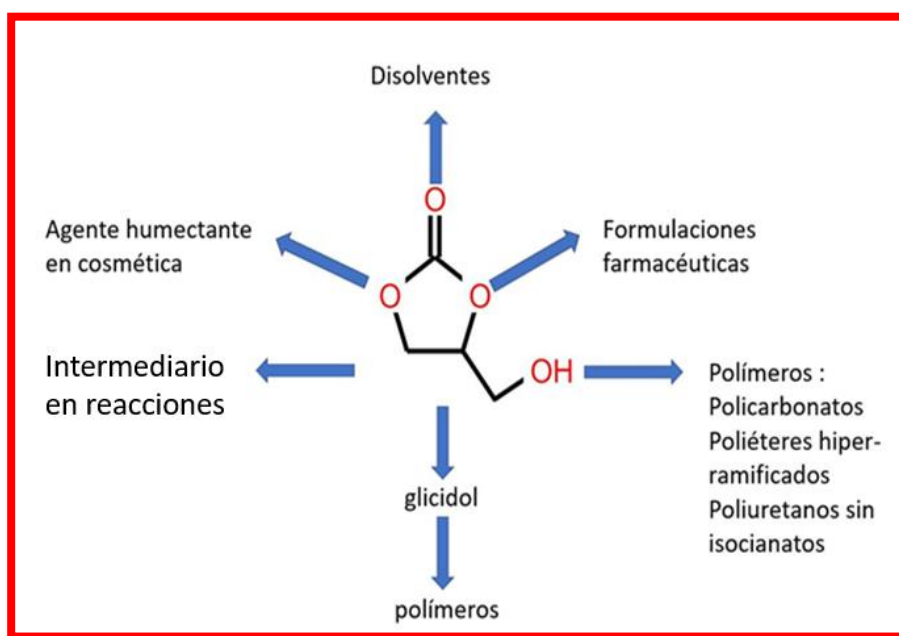


Figura 1. 2 Aplicaciones del carbonato de glicerol a nivel industrial

Adicionalmente, se ha reportado que el GC puede ser aplicado como disolvente; Lamerías y colaboradores reportaron el uso del GC como un disolvente ultra viscoso para resonancia magnética nuclear de protón (NMR, por sus siglas en inglés) ^[13] también fue usado como solvente para el desarrollo de un sistema de enzimas ^[17]. El GC puede fácilmente sustituir a los líquidos iónicos como cosolvente barato y seguro en la catálisis ácida de fructuosa siendo este proceso más amigable a comparación del uso de líquidos

iónicos ^[18]. El GC tiene potencial en células de iones de litio formando electrolitos sólidos, de igual manera forma oligómeros los cuales crean electrodos mejorando la longevidad ^[19].

Por otro lado, en el campo de los cosméticos el GC puede ser usado como gel removedor de uñas en combinación con otros agentes químicos, debido a su baja inflamabilidad no causa agrietamiento en las uñas ^[20], también puede ser usado como surfactante en productos como champús, lociones para el cabello y cremas gracias a que no irrita la piel por ser un derivado del glicerol. Es utilizado como plastificante para cosméticos como polvos para cara, labiales y acondicionadores para cabello. El GC tiene aplicaciones como humectante de la piel haciéndolo reaccionar con un sacárido bajo condiciones ácidas formando glicósido de carbonato de glicerol ^[21].

El GC puede usarse en composiciones de detergentes sólidos como un precursor del glicerol, debido a su grupo hidroxilo no produce irritación de la piel al estar en contacto con el agua ^[22]. De manera análoga el GC puede ser utilizado como un agente de abono de plantas en combinación con surfactantes y fertilizantes ^[23]. Cuando reacciona con isocianato el GC genera CO₂ en forma de gas, debido a esta propiedad es usado como agente espumante para la producción de poliuretano ^[24].

Por otro lado, en el campo de los polímeros el GC puede ser utilizado para la síntesis de policarbonatos, porque los carbonatos cíclicos pueden reaccionar con la diamina formando un polímero de poliuretano ^[25].

Aunado a lo anterior, pueden prepararse aditivos reológicos para la utilización en la perforación de hidrocarburos de petróleo y gas natural se pueden preparar a partir de la reacción del carbonato de glicerol con polisacáridos sólidos los cuales poseen alta viscosidad para evitar su hidratación ^[25].

Finalmente, a partir del GC se puede obtener glicidol, un compuesto químico muy interesante, que a su vez es un intermediario de polímeros como poligliceroles y resinas epoxi. Dado que el precio del glicidol es elevado, la posibilidad de conseguir carbonato de glicerol a un costo razonable lo convertiría en fuente potencial para la síntesis de glicidol ^[23].

1.2.2 Rutas de síntesis para la síntesis del carbonato de glicerol.

Es posible sintetizar el carbonato de glicerol a partir de diferentes rutas, como se muestra en la Figura 1.3. Sin embargo, cada una tiene sus ventajas y desventajas, las cuales son descritas a continuación.

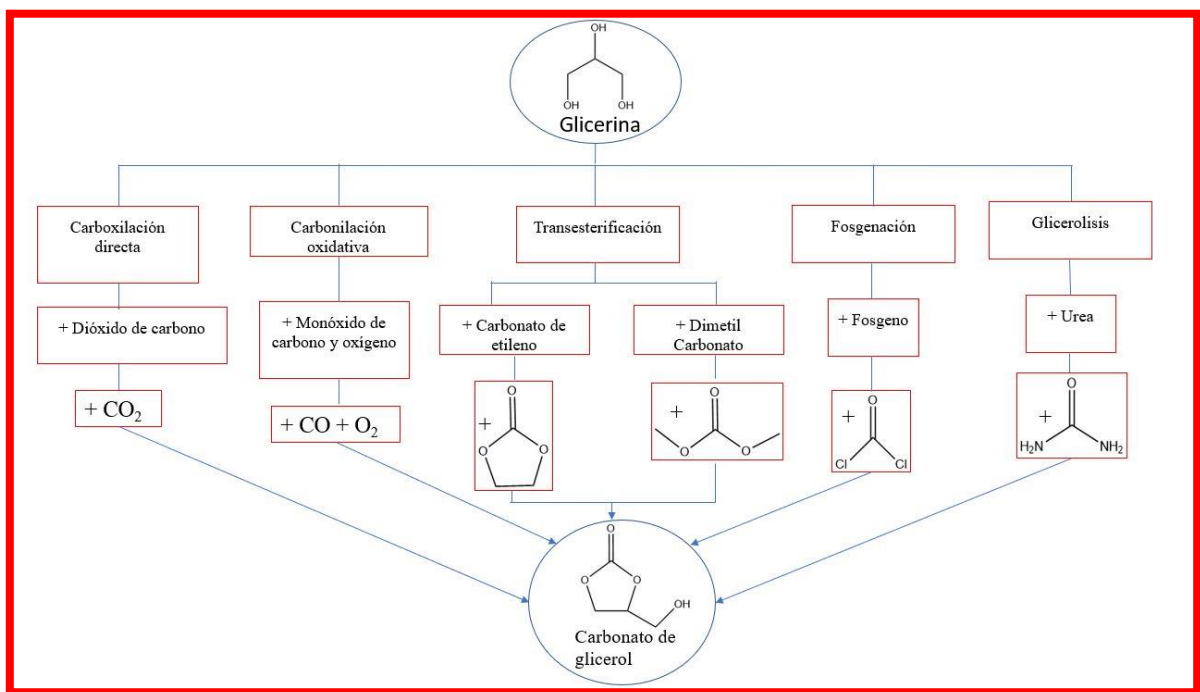


Figura 1. 3 Rutas de síntesis utilizadas para la obtención carbonato de glicerol.

1.2.2.1 Fosgenación del glicerol

En 1883 Nemirowsky describió la síntesis de carbonatos cíclicos (entre ellos el GC) mediante la reacción entre fosgeno con glicerina ^[26]. En esta técnica, la glicerina se disuelve en cloruro de metileno con exceso de piridina y fosgeno por debajo de la temperatura ambiente, la piridina reacciona con fosgeno formando un aducto iónico. La conversión de glicerina a carbonato de glicerol es completada en 120 minutos a temperatura de 70°C. La mezcla de reacción es lavada con ácido clorhídrico para neutralizar el exceso de piridina y posteriormente con agua para remover las sales formadas, el GC puro es obtenido por destilación. La Figura 1.4 muestra la reacción general del carbonato de glicerol vía fosgenación.

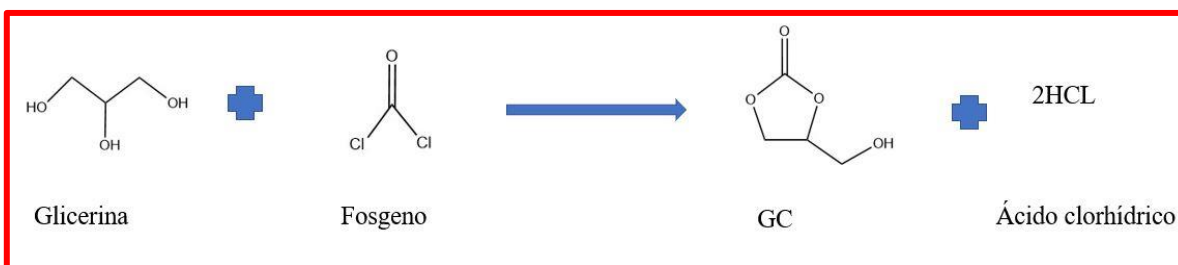


Figura 1. 4 Reacción del carbonato de glicerol vía fosgenación

La ventaja del método de fosgenación son los altos rendimientos del carbonato de glicerol (entre 90 % y 99 %). Por otro parte sus desventajas son: el proceso involucra el uso de químicos tóxicos y peligrosos como la piridina y el fosgeno , el exceso de piridina debe ser neutralizada con HCl y las sales formadas deben ser eliminadas implicando un paso adicional de purificación ^[27].

1.2.2.2. Carboxilación directa de glicerol con dióxido de carbono

En el 2006, Aresta y colaboradores reportaron la síntesis del carbonato de glicerol a partir de glicerina y CO₂ utilizando como catalizador Bu₂Sn(OMe)₂ ^[28]. Los autores hicieron reaccionar glicerina con el catalizador variando condiciones de reacción respecto a la presión de CO₂, tiempo y porcentaje de catalizador. Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1. 1 Carboxilación directa del glicerol usando Bu₂Sn(OMe)₂ como catalizador.

Experimentos	Catalizador (%)	Tiempo (horas)	PCO ₂ (Mpa)	Temperatura (K)	Rendimiento (%)
1	2	15	5	453	2.29
2	2	15	2.5	453	1.74
3	6	6	5	453	3.30
4	6	10	5	453	5.87
5	6	15	5	453	6.86

La Figura 1.5 muestra la reacción general de la carboxilación directa del glicerol.

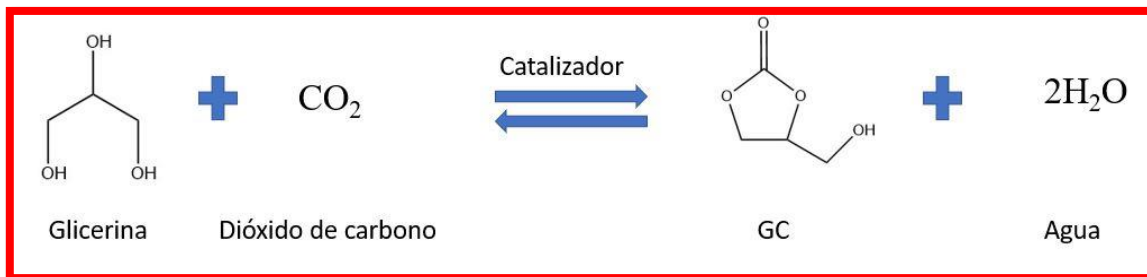


Figura 1. 5 Síntesis del carbonato de glicerol a partir de glicerol y dióxido de carbono.

Los autores concluyen que este método requiere de presiones altas, solventes que no son fácilmente recuperables, tiempos y temperaturas elevadas de reacción y catalizadores homogéneos lo cual conlleva a un paso adicional de purificación y al incumplimiento de las normas de la química verde aunado que no se obtienen cantidades adecuadas de rendimiento.

1.2.2.3 Carbonilación oxidativa de glicerol con monóxido de carbono y oxígeno

La carbonilación oxidativa es una de las reacciones más importantes en el campo de la química orgánica ya que produce una variedad de compuestos que contienen oxígeno, particularmente carbonatos ^[29]. En el 2010 Hu *et al.* ^[30] utilizaron esta ruta de síntesis para obtener carbonato de glicerol utilizando como catalizador PdCl₂ con KI y DMF como disolvente. En la parte experimental se colocó glicerina, el catalizador y el disolvente en un reactor y se presurizó con CO y O₂ a 3MPa a una temperatura de 140 °C por un tiempo de 2 horas, durante la reacción se adicono CO y O₂ para mantener una presión total de 3 Mpa. Después de este tiempo el reactor se despresurizó y se enfrió a temperatura ambiente ^[30]. Los autores proponen un mecanismo de reacción donde el oxígeno ocupa el papel de una adición oxidativa del intermediario PDI₂. El esquema de reacción se muestra en la Figura 1.6.

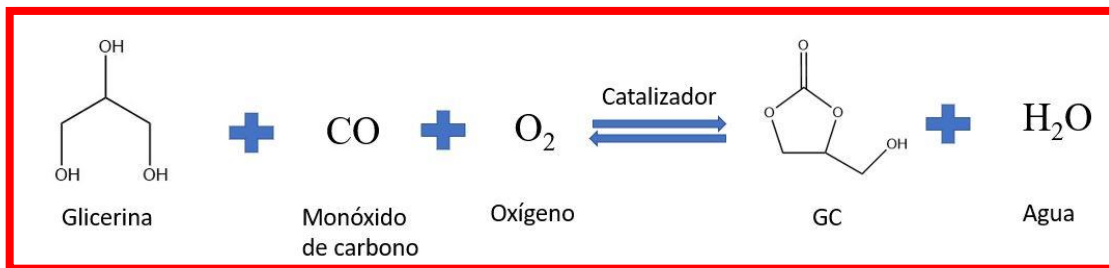


Figura 1. 6 Síntesis del carbonato de glicerol a partir de glicerol y monóxido de carbono.

Los autores reportaron una alta conversión, 94 %, utilizando un porcentaje bajo de catalizador (0.25 mmol), sin embargo, esta técnica tiene usos limitados debido a la toxicidad del monóxido de carbono y la dificultad inherente para manejarlo con seguridad tanto a escala industrial como de laboratorio ^[31].

1.2.2.4 Glicerólisis de la urea

La glicerólisis de la urea es un proceso sustentable donde la urea es una fuente alternativa de carbono barata y fácil de conseguir. Lo atractivo de esta ruta es la ausencia de solvente y la fácil recuperación del catalizador. Sin embargo, esta reacción genera amoníaco en forma de gas como subproducto el cual es tóxico para los seres vivos ^[32]. En el año 2014, Jagadeeswaraiha y colaboradores ocuparon esta ruta para poder sintetizar el carbonato de glicerol utilizando un catalizador de óxido de tungsteno. Los reactivos y el catalizador fueron colocados en un matraz de 2 bocas y se llevó a cabo la reacción a 140 °C con agitación magnética constante durante 6 horas bajo presiones reducidas para poder retirar el amoníaco formado durante la reacción. Al término de la reacción se añadió metanol y se separó el catalizador por centrifugación ^[33]. El esquema de reacción se muestra en la Figura 1.7.

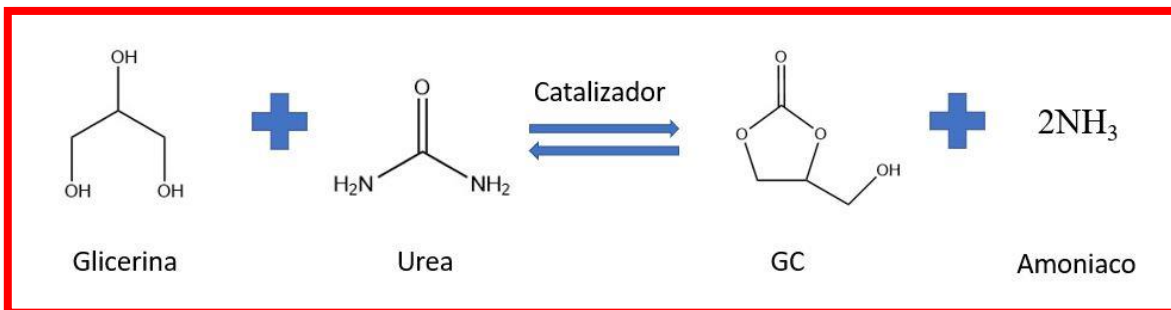


Figura 1. 7 Síntesis del carbonato de glicerol a partir de glicerol y urea.

Los autores concluyen que la temperatura y la relación molar influyen en la actividad del catalizador. La reacción de glicerol con urea conduce a la producción de gran cantidad de amoniaco como subproducto lo cual limita su implementación industrial ya que se tendría que implementar un proceso químico que consuma el amoniaco producido lo cual generaría costos debido a que este no es el producto principal. Desde un punto de vista ecológico esta ruta utiliza reactivos de base biológica y no requiere disolventes orgánicos, por otro lado, la formación de amoniaco como subproducto, los tiempos y las temperaturas altas de reacción tienen un impacto negativo ecológico lo cual incumple los principios del desarrollo sustentable.

1.2.2.5 Transesterificación del glicerol con carbonato de dimetilo

La transesterificación es la reacción de intercambio de carbonato entre fuentes de alcoholes y carbonatos ^[15] como se muestra en la Figura 1.8.

Este proceso es amigable con el medio ambiente debido a que no utiliza reactivos tóxicos y el proceso de síntesis no necesita temperaturas y tiempos prolongados de reacción.

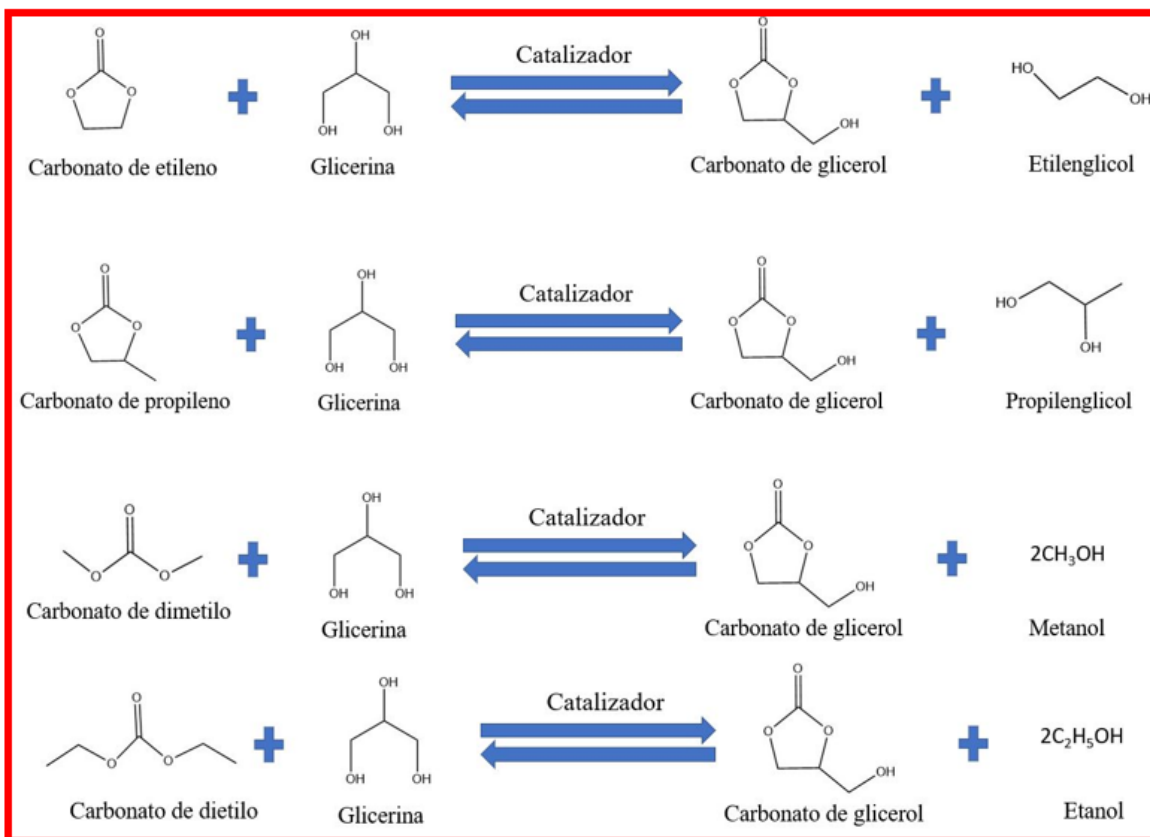


Figura 1. 8 Transesterificación del glicerol con diferentes fuentes de carbonatos

La conversión del glicerol y el rendimiento del GC en la reacción de transesterificación se ve afectado por las condiciones de reacción y parámetros tales como temperatura de reacción, tiempo de reacción, relación molar de reactivos y solventes, así como impurezas. Sin embargo, el GC se puede producir a condiciones moderadas de presión y temperatura. Esta ruta de síntesis ha sido estudiada usando diferentes fuentes de carbonato e intervalos de temperatura entre 35 °C y 140 °C a presión atmosférica.

La temperatura de reacción es un parámetro crítico para la transesterificación de glicerol ya que este proceso es reversible y está directamente relacionada con la constante de equilibrio ^[34]. Según la ecuación de Arrhenius un incremento en la temperatura puede aumentar la velocidad de reacción y, por lo tanto, la conversión y el rendimiento.

No obstante, la temperatura óptima de reacción depende de la fuente de carbonato y el catalizador usado. En la transesterificación de glicerol con carbonato de etileno la

temperatura de reacción más baja es favorable para lograr un mejor rendimiento. Se reportó 87 % de rendimiento del GC a 35 °C en 1h de reacción, en comparación a un menor rendimiento de GC a 50°C incluso con una carga de catalizador más alta y un tiempo de reacción más prolongado ^[34], los autores concluyen que la constante de equilibrio químico disminuye cuando la temperatura aumenta en un rango de 25°C a 80 °C, esto ocasiona que se disminuya la velocidad de reacción causando una reducción en rendimientos y conversiones del GC. Sin embargo, esto no aplica en la reacción de transesterificación de glicerina con carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, en este caso si la temperatura aumenta incrementa la constante de equilibrio y a su vez aumenta la velocidad de reacción debido a que los compuestos de carbonato de dialquilo son volátiles y pueden evaporarse fácilmente ^[34]. Para evitar la evaporación excesiva e innecesaria, el límite de la temperatura de reacción debe establecerse por debajo de los puntos de ebullición de la glicerina y DMC (290°C y 90°C) respectivamente ^[35].

Cuando la temperatura de reacción excede los 100 °C y el tiempo 30 min, la reacción secundaria implica deshidrogenación lo que conlleva a la condensación del subproducto metanol sobre los sitios activos del catalizador ^[36].

El incremento de la temperatura promueve la formación de glicidol y máxima la conversión de la glicerina de 90°C a 110°C y la selectividad del GC disminuye ya que fue consumido para formar glicidol y como subproducto dióxido de carbono ^[37], como se muestra en la Figura 1.9, debido a esto es importante el control de la temperatura para tener rendimientos y conversiones altas del GC.

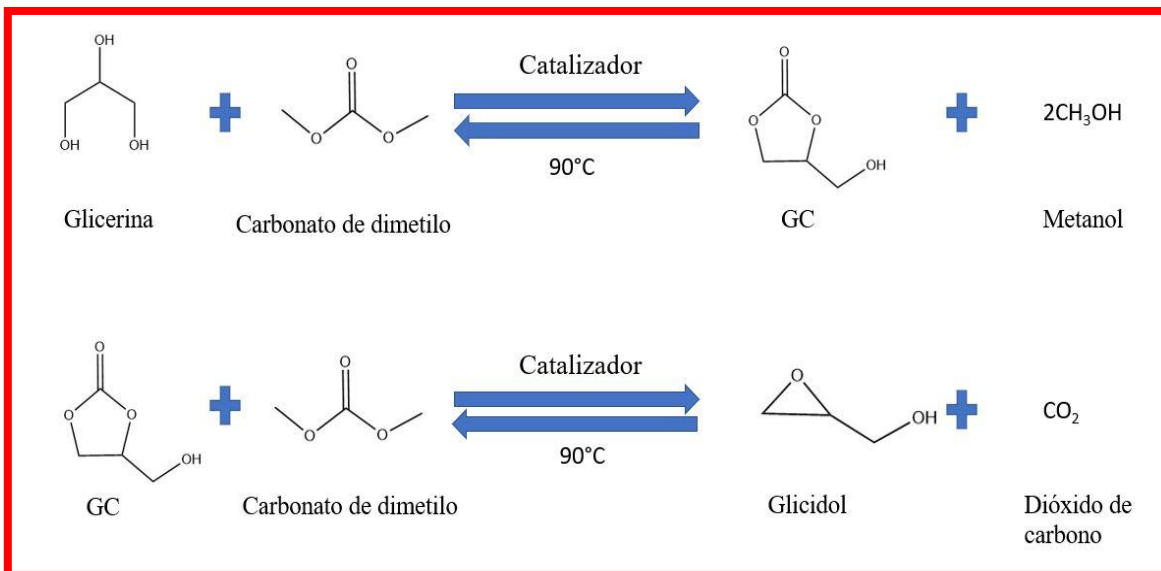


Figura 1. 9 Reacción de producción de glicidol

Por otro lado, el tiempo de reacción es un factor fundamental en la reacción del GC, en ausencia del catalizador la transesterificación es lenta y solo se logra obtener 5% de GC por un tiempo de 5 horas. El tiempo más corto de reacción requerido para obtener un 81% de rendimiento de GC se obtuvo en 15 minutos usando carbonato de etilo como fuente de carbono y CaO como catalizador ^[38]. Además, la conversión del glicerol y selectividad y rendimiento del GC son favorecidas aumentando el tiempo de reacción en la reacción de transesterificación.

En el mismo contexto, cuando se utilizaron hidrotalcitas de magnesio como catalizador en la reacción de transesterificación utilizando glicerina y dietilcarbonato como reactivos, 65% de rendimiento de GC fue reportado en un tiempo de 10 horas ^[39] lo cual es un rendimiento bajo a comparación de obtener el GC al 99% de rendimiento utilizando hidrotalcitas de magnesio por 2 horas. La diferencia es el tiempo de reacción que prolongó la exposición de la reacción a altas temperaturas y dio como resultado dicarbonato de glicerol. La formación de dicarbonato de glicerol fue confirmada en otro estudio el cual utilizaron óxido mixtos a partir de hidrotalcitas ^[36].

En la transesterificación de GC con fuentes de carbonato utilizando bases fuertes como catalizadores, el dicarbonato de glicerol o tricarbonato de diglicerol se produce en 48

horas ^[40]. También se ha informado que a un tiempo mayor a 90 minutos trabajando con bases fuertes como catalizadores hay una disminución en el rendimiento del GC, la cual es causada por el efecto de solubilidad del subproducto metanol en la mezcla de reacción ^[41]. Similar al efecto de la temperatura, prolongar el tiempo de reacción incrementa el costo de operación y reduce el rendimiento del GC debido a reacciones no deseadas.

Otro factor importante es la relación molar entre la glicerina y la fuente de carbonato a utilizar. Teóricamente, es necesario un mol de glicerina y un mol de fuente de carbonato para producir un mol de GC y 1 o 2 moles de subproducto como se muestra en la Figura 9. Los subproductos que se pueden obtener son: etilenglicol, propilenglicol, metanol o etanol dependiendo de la fuente de carbono a utilizar. La glicerina y cualquier fuente de carbonato que se elija no son miscibles entre ellos, la reacción es reversible y se necesita un exceso de la fuente de carbonato para dar un efecto positivo en la conversión, rendimiento y selectividad ^[42]. La prevención de la formación de 2 fases entre los reactivos se puede lograr por dos medios: aplicando una cantidad excesiva de fuente de carbonato sobre la glicerina para que este tenga la función de actuar como reactivo y disolvente o agregar DMF como solvente orgánico. Las reacciones normalmente se llevan con un exceso molar de fuente de carbonato en relación con la glicerina (2:1, 3:1,4:1,5:1) esto es con el objetivo de desplazar el equilibrio químico hacia la formación de GC para la mayor conversión de glicerol en tiempos más cortos. Sin embargo, un aumento adicional más allá de 5 moles de fuente de carbonato tiene relaciones adversas sobre el rendimiento. Por poner un ejemplo, si se aumenta la relación de DMC a 6 moles en un tiempo de 24 horas, origina la formación de glicerol dicarbonato (GDC) ^[40]. En la Figura 1.10 se observa el posible mecanismo de reacción que los autores reportaron.

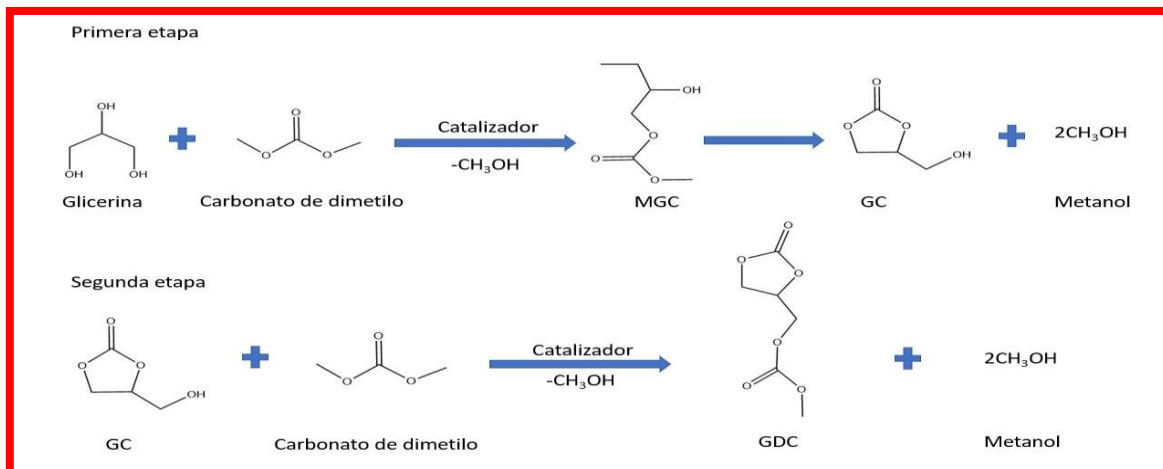


Figura 1. 10 Reacciones para la producción de GDC en la transesterificación del glicerol con DMC.

En la primera etapa el glicerol reacciona con el DMC en un ataque nucleofílico para dar lugar a un intermediario de reacción llamado carbonato de metil-glicerol (MGC) el cual posteriormente sufre una transesterificación intramolecular para producir GC, este reacciona con el exceso de DMC dando como resultado diglicerolcarbonato (GDC).

Por otra parte, la relación molar de los reactivos está influenciada por el tipo de catalizador utilizado. Se observó un bajo rendimiento del GC cuando se utilizó una relación equimolar de reactivos en la transesterificación^[43]. Si se utiliza catalizadores homogéneos y una relación molar entre 2 y 5 de fuente de carbonato se logra producir entre 90 a 100% de rendimiento de GC sin necesidad de adicionar algún solvente como, por ejemplo: dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), acetonitrilo, tetrahidrofurano (THF) y metanol ya que estos pueden modificar aspectos de reacción como rendimiento y selectividad^[40], sin embargo, logran una mejor miscibilidad entre los reactivos^[39]. Por otro lado, en las reacciones de transesterificación utilizando catalizadores heterogéneos la fuente de carbonato se mezcla bien con la glicerina en una relación molar de 2:1 respectivamente^[44].

Desde el punto de vista económico y ambiental, es preferible utilizar una baja relación molar de carbonato/glicerol y evitar el uso de solventes. No obstante, la alta relación molar o la adición de solventes incrementan la miscibilidad de la glicerina y la fuente de carbonato. Si se ocupa una alta relación molar DMC/glicerina, el exceso de DMC puede ser

fácilmente separado del producto de la reacción junto con metanol vía destilación, es importante resaltar que la relación molar mínima es 2:1 DMC/glicerina para que se efectúe la reacción. Si algún solvente fue aplicado al sistema serán necesarios métodos de separación adicionales.

En esta reacción de transesterificación de glicerol, el equilibrio de reacción puede ser cambiado. El equilibrio de la reacción puede ser desplazado hacia el producto ya sea eliminando el subproducto metanol continuamente o usando DMC en exceso en la reacción, eliminar el metanol no es recomendable ya que el DMC podría eliminarse junto al metanol^[45], alternativamente el metanol se elimina agregando tamices moleculares con una velocidad de agitación menor de 600rpm para evitar la ruptura de los ya mencionados tamices moleculares y al mismo tiempo para crear una separación adicional entre el catalizador ^[46]. Otro método que desplaza el equilibrio de la reacción hacia el producto GC fue desarrollado por Ochoa y colaboradores ^[44]. Los investigadores demostraron que cuando se utiliza el DMC en exceso en una relación molar DMC/glicerol de 5 en la reacción, el glicerol produjo el 100% de rendimiento de GC en un tiempo más corto de reacción y menor porcentaje de catalizador de KOH, NaOH y K₂CO₃

A partir de la información bibliográfica, se puede concluir que la transesterificación es la manera más adecuada de sintetizar carbonato de glicerol, ya que sus parámetros de reacción son más amigables al medio ambiente a comparación de otras rutas de síntesis.

En la actualidad, la producción de carbonato de glicerol se realiza a partir de óxido de etileno e implica dos etapas como se muestra en la Figura 1.11.

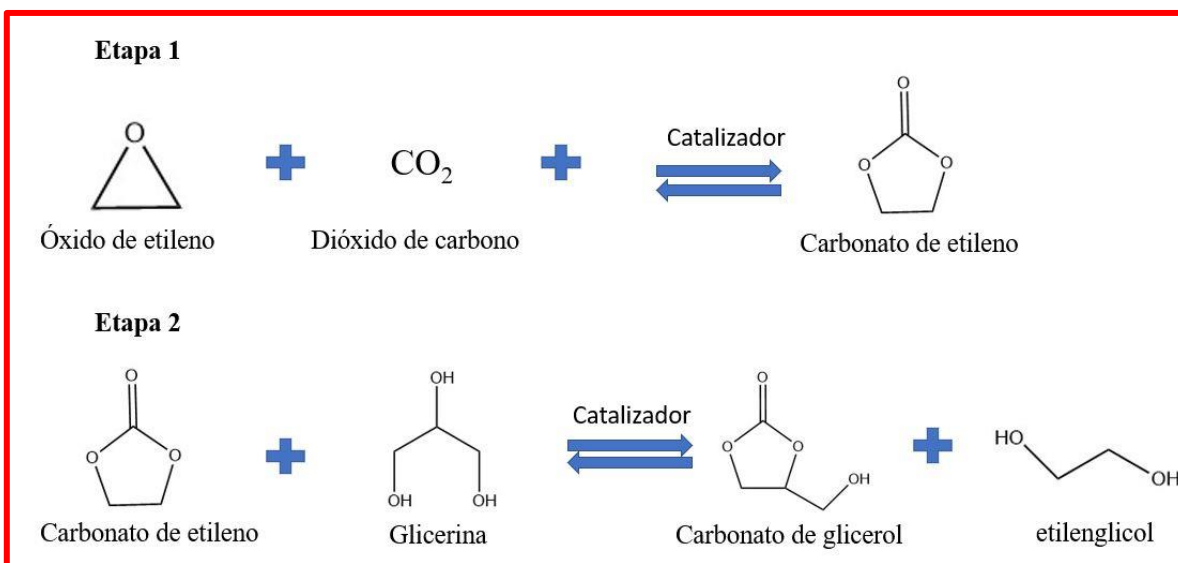


Figura 1. 11 Producción de GC a nivel industrial a partir de carbonato de etileno y glicerina.

En la primera etapa, el óxido de etileno reacciona con dióxido de carbono para sintetizar carbonato de etileno, el cual se hace reaccionar con glicerina formando carbonato de glicerol y etilenglicol. Huntsman Corporation es el mayor fabricante mundial de carbonato de glicerol produciendo 30,000 toneladas anuales, esta empresa es líder de mercado desde 1950 ^[47].

1.3 Catalizadores

Los catalizadores juegan un papel importante en la reacción de transesterificación del glicerol a GC. El criterio para garantizar la reacción de transesterificación radica en la eficiencia del catalizador. Una amplia gama de catalizadores básicos homogéneos y heterogéneos han demostrado ser efectivos en la síntesis de GC teniendo ambos ventajas y desventajas. En las siguientes secciones se discutirá ambos catalizadores.

1.3.1 Catalizadores homogéneos

Los catalizadores homogéneos son aquellos que se encuentran en la misma fase que los reactivos formando mezclas uniformes sin poder identificar al catalizador. Algunos catalizadores homogéneos y condiciones de reacción en las cuales fueron utilizados se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1. 2 Diferentes catalizadores homogéneos utilizados en la síntesis del GC.

Catalizadores básicos homogéneos	Condiciones de reacción					Referencias
	Temperatura (°C)	Relación molar (DMC: glicerina)	Tiempo de reacción (h)	Porcentaje de catalizador (% en peso)	Rendimiento (%)	
K₂CO₃	75	5:1	1.5	1.5	100	[44]
KOH	63	2:1	1.5	1	98.3	[44]
NaOH	75	2:1	1.5	1	98	[44]
Trietilamina	78	4:1	2.5	10	98	[22]
Líquido iónico (BMIM-2-CO₂)	74	3.2:1	1.3	1	100	[47]
H₂SO₄	75	5:1	1.5	10	3.5	[44]
Ácido p-toluenosulfónico	75	5:1	1.5	10	4.3	[44]

Los catalizadores homogéneos presentan prometedores conversiones y rendimientos en la reacción de transesterificación. Los líquidos iónicos han ganado aplicaciones en reacciones como catalizadores y disolventes^[48]. El 1-n-butil-3metilimidazolio-2 carboxilato (BMIM-2-CO₂) logró el 100% de rendimiento con 80 minutos de reacción^[49], por otro lado, el K₂CO₃ logra el mismo porcentaje de rendimiento en mayor tiempo^[45]. Las bases fuertes de sodio y potasio logran rendimientos altos a menores tiempos de reacción a comparación de los catalizadores homogéneos ácidos que aún con la relación molar alta de exceso de DMC y porcentaje de catalizador alto no logran obtener un buen rendimiento ya que su actividad catalítica es extremadamente baja^[45].

A pesar de que el catalizador homogéneo básico tiene una alta actividad catalítica, el mayor problema que tiene es la separación del catalizador y del producto deseable. A diferencia de la reacción de biodiesel, el agua no puede usarse para lavar el catalizador disuelto del producto en la reacción ya que el GC y el agua son miscibles. Debido a esto es necesario un paso de neutralización de la base con un ácido y métodos adicionales de separación que generan un costo.

Por poner un ejemplo, el intercambio de cationes de resina con Amberlita IR 120 fue usado para remover K_2CO_3 de la mezcla de reacción por medio de una filtración ^[40].

1.3.2 Catalizadores heterogéneos

A diferencia de los catalizadores homogéneos, los catalizadores heterogéneos están en una fase diferente que los reactivos, por ejemplo, si el catalizador es sólido, generalmente estos tienen en su estructura metales u óxidos metálicos y los reactivos se encuentran en estado líquido o gaseoso. Muchos sistemas catalíticos de base sólida han sido investigados para la síntesis del GC por transesterificación de glicerol. Algunos de ellos se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1. 3 Diferentes catalizadores heterogéneos utilizados en reacciones.

Catalizadores básicos heterogéneos	Condiciones de reacción					Referencias
	Temperatura (°C)	Relación molar (DMC:glicerina)	Tiempo de reacción (h)	Porcentaje de catalizador (%en peso o % mol)	Rendimiento (%)	
CaO	75	2:1	0.5	3 % mol	94	[44]
Na ₂ O	75	2:1	0.5	3 % mol	92.6	[44]
Mg/La	85	2:1	1	5 % en peso	15	[50]
Mg/Al/Zr	75	5:1	1.5	0.1 % en peso	94	[51]
Mg/Zr/Sr	90	5:1	1.5	1.5 % en peso	96	[37]
Zeolita (NaY)	70	3:1	4	10 % en peso	80	[52]
Hidrotalcita Al/Ca	35	2:1	1	0.5 % en peso	87	[38]
Amberlyst 39wet	75	5:1	1.5	10 % mol	6.2	[45]

Catalizadores como: mezcla de óxidos metálicos, óxidos metálicos de tierras alcalinas, zeolitas, derivados de la hidrotalcitas, son utilizados frecuentemente en la reacción de transesterificación para producción de GC. El catalizador heterogéneo más utilizado para la producción de GC es el CaO debido a su disponibilidad de obtenerse desde fuentes económicas como el hidróxido de calcio y carbonato de calcio^[53]. Por otro lado, las hidrotalcitas son buenos catalizadores debido a propiedades físicas y químicas parecidas a los minerales a base de arcilla. La Tabla 3 muestra varios estudios donde utilizaron

derivados de óxidos metálicos que tienen alta actividad catalítica. En la reacción de transesterificación, generalmente se prefieren los óxidos metálicos mixtos a los óxidos metálicos individuales debido a que los primeros poseen mayor área de superficie y basicidad más fuerte. En la transesterificación de DMC con glicerina utilizando el óxido mixto Mg-La por Simanjuntak y colaboradores^[50] los autores notaron que las características del catalizador dependen de las condiciones de preparación siendo la temperatura clave para la actividad catalítica. Otro ejemplo que refuerza esta teoría es demostrado con el uso de óxidos mixtos Mg/Al/Zr^[37] y Mg/Zr/Sr^[51] estos catalizadores básicos funcionan correctamente en la síntesis de GC con un rendimiento del 94 % y 96 % respectivamente a comparación del óxido bimetálico Mg/La el cual da un rendimiento de 15 %^[36]. Esto comprueba que los sitios activos del catalizador tienen cierta influencia en el rendimiento de la transesterificación. Por otro lado, los catalizadores heterogéneos ácidos no son buena opción para utilizarse en la reacción de transesterificación debido a su baja actividad catalítica.

1.3.3 Diferencia de catalizador homogéneo y heterogéneo

Los catalizadores son de suma importancia para la reacción de transesterificación de glicerina a GC. Las ventajas y desventajas de los catalizadores utilizados en la producción de GC están expresadas en la Tabla 1.4. Ha sido reportado que los catalizadores ácidos tanto homogéneos como heterogéneos no son adecuados para la síntesis del GC debido a que su actividad catalítica es extremadamente lenta siendo adecuados los catalizadores homogéneos o heterogéneos no ácidos^[45]. Los rendimientos para el GC obtenidos por catalizadores ácidos fueron inferiores al 5 % incluso con el empleo de ácidos fuertes como el ácido sulfúrico y el *p*-toluenosulfónico.

Tabla 1. 4 Ventajas y desventajas de catalizadores utilizados en la reacción de transesterificación de glicerina para producir GC

	Ejemplos	Ventajas	Desventajas
Catalizadores homogéneos básicos	K ₂ CO ₃ , KOH, NaOH, líquidos iónicos	Alta actividad catalítica.	Difícil separación del catalizador de la mezcla de reacción.
	CaO	Simple método de separación del catalizador desde el crudo de reacción.	Sensible al agua ya que puede llevar a su desactivación.
Catalizadores heterogéneos básicos	Mezclas de óxidos metálicos	Catalizador puede ser fácilmente recuperado y reciclado.	La lixiviación de los sitios activos del catalizador podría producir contaminación.
	Hidrotalcitas y zeolitas	Son económicos.	Son requeridos procesos que demandan alta cantidad de energía, por poner un ejemplo la calcinación del catalizador, para poder lograr un alto rendimiento.
Catalizadores ácidos homogéneos	H ₂ SO ₄	Los catalizadores son ampliamente disponibles y son económicos.	Muy lenta actividad catalítica.
	p-ácidotoluenosulfónico	No tienen problemas de difusión en la mezcla de reacción.	Difícil separación del catalizador de la mezcla de reacción.
Catalizadores ácidos heterogéneos	iones de intercambio de resinas	Catalizador puede ser regenerado y reutilizado.	Podría ocurrir corrosión si se ocupa material metálico en la reacción.

Los catalizadores ácidos heterogéneos dan un mínimo de rendimiento debido a la limitación de transporte de masa esto se debe a la superficie hidrofóbica de las resinas que obstaculiza la difusión de reactivos hidrofílicos como DMC hacia los sitios activos del catalizador. Por otro lado, los catalizadores ácidos homogéneos no encuentran problemas de difusión y pueden lograr un rendimiento del GC superior al 50% después de 24h ^[45].

A diferencia de catalizadores ácidos, los catalizadores homogéneos y heterogéneos básicos fuertes producen más del 90 % de rendimiento del GC. Se concluye que el criterio clave para una reacción de transesterificación viable del glicerol hacia GC radica en la eficiencia del catalizador utilizado.

Teniendo en cuenta los altos tiempos y temperaturas elevadas de reacción aún con la utilización de catalizadores básicos, en este trabajo de investigación se propone utilizar una tecnología que permita cumplir con los lineamientos de la química e ingeniería verde lo cual es posible utilizando la dispersión de alta trasquilación.

1.4 Dispersión de alta trasquilación

En la actualidad los dispersores de alta trasquilación (HSM, por sus siglas en inglés) han sido utilizados para la homogenización, solubilización, emulsificación, conversión de polvo a pasta, molido y reducción de partículas y gotas. Su funcionamiento consiste en un rotor que gira a alta velocidad en torno a un estator fijo. El rotor incluye un grupo de 4 cuchillas, cuando las cuchillas rotantes pasan cada una de las aberturas del estator pulverizan partículas y gotas expulsando el material a alta velocidad en la mezcla que los rodea, creando una emulsión de alta trasquilación. La fase dispersa, discontinua o fase interna es el líquido dividido en glóbulos. El líquido que los rodea es conocido como la fase continua o fase dispersante. En este proceso la rotación del rotor a alta velocidad induce una gran fuerza centrífuga, lo que aumenta la dispersión de los componentes involucrados en la reacción bajo fuerza mecánica y dinámica de fluidos ^[54].

Las aplicaciones del HSM son clasificadas en 3 tipos:

- 1) Emulsificación líquido-líquido: Produce dispersiones entre líquidos menos viscosas ^[55], emulsiones de mayor viscosidad, por poner un ejemplo la mayonesa ^[56] y miniemulsiones con tamaños de gota deseables para una polimerización ^[54].
- 2) Suspensión sólido-líquido: Produce nanopartículas con reología deseable en la fabricación de productos sanitarios, medicinas y productos electrónicos ^[57], de igual manera se ocupa para producir dispersiones de ceras micronizadas utilizadas en tinta, tóner y recubrimientos ^[58]. Por otro lado, se utiliza en la farmacéutica para controlar la transformación polimórfica durante procesos de cristalización.
- 3) Reacciones químicas: Produce productos químicos finos o intermediarios de reacción. Por poner un ejemplo, la producción de biodiesel ^[59].

Los HSM tienen la ventaja de intensificar los procesos de reacción química con velocidades de reacción rápidas y tiempos de residencia cortos, pero con intervalos de transferencia de masa lentos. La transferencia de masa y energía es facilitada como resultado de las áreas de interfase relativamente grandes proporcionadas por el HSM [54].

1.4.1 Partes del dispersor de alta trasquilación

El equipo para realizar alta trasquilación está comprendido de un buje que incluye un eje de rotación y una brida unida al buje que se extiende radialmente desde adentro hacia afuera.

También cuenta con un impulsor conectado operativamente al centro para la rotación, este impulsor está equipado con hileras de cuchillas adaptadas para bombear los materiales mezclados en la cámara anular a medida que el equipo gira. Por su parte, la falda anular unida a la brida se encuentra espaciada axialmente, tiene un gran número de aberturas espaciadas alrededor de su circunferencia.

Todas las mezcladoras rotor/estator están compuestas de un rotor que gira a alta velocidad, el cual es la parte móvil en torno a un estator que es la parte fija. El rotor incluye un grupo de 4 cuchillas. Cuando las cuchillas rotantes pasan cada una de las aberturas del estator, automáticamente pulverizan partículas y gotas, y expulsan el material a alta velocidad en la mezcla que los rodea, creando una intensa trasquilación hidráulica [54]. En la Figura 1.12 se muestran las principales partes del HSM y el dispersor de alta trasquilación.

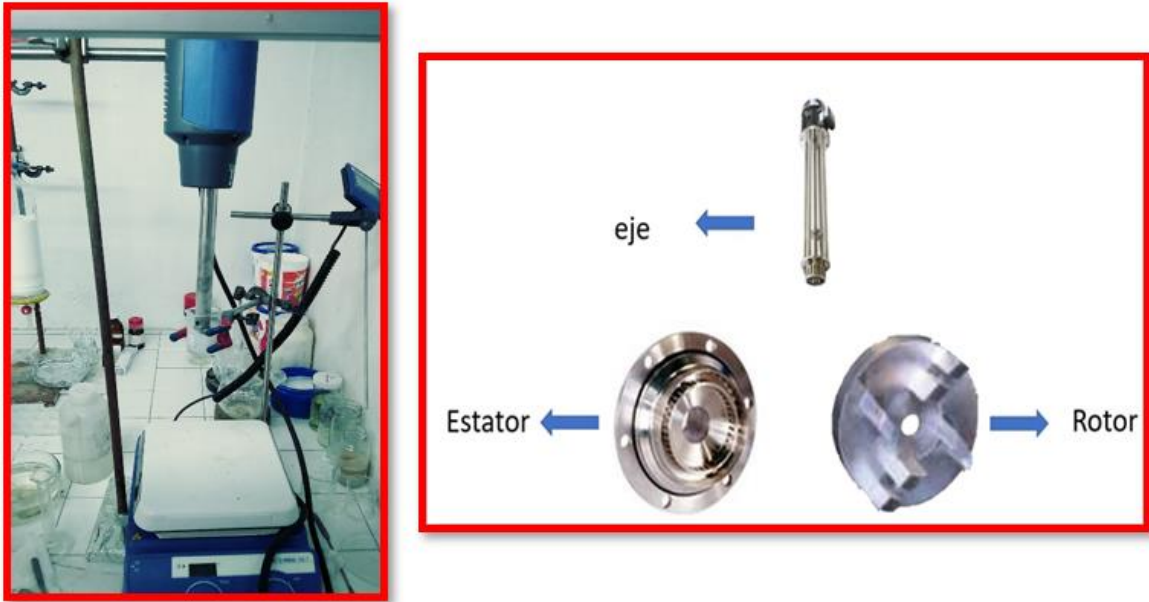


Figura 1. 12 a) HSM b) partes principales del dispersor de alta trasquilación.

Cabe mencionar que distintas compañías han patentado diversos productos químicos producidos por el HSM, por poner algunos ejemplos: clorobenceno, toluendiamina y anilina ^[58]. Un ejemplo más reciente es la producción de biodiesel utilizando el dispersor de alta trasquilación el cual se abordará en el siguiente subtema.

1.4.2 Dispersión de alta trasquilación en reacción de transesterificación.

En secciones anteriores se ha hablado de la dispersión de alta trasquilación y sus ventajas que conlleva, siendo un medio por el cual han sido patentados productos utilizando esta tecnología , un ejemplo reciente es la producción de biodiesel la cuál fue lograda con éxito por Sánchez-Cantú y colaboradores en el año 2017 ^[59]. Con base en resultados eficientes donde se utilizó el HSM para realizar la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel, se considera una opción viable aplicar esta tecnología para la obtención del GC.

EL procedimiento para la producción de biodiesel consiste en crear una emulsión utilizando el HSM (4000 rpm) entre dos líquidos inmiscibles (metanol y aceite de soya) en

presencia del NaOH utilizado como catalizador. Este proceso mejora significativamente la producción de biodiesel, dado que la reacción de transesterificación se llevó a cabo en 60 segundos a 22°C y concentraciones de catalizador al 1%. Las condiciones de operación permitieron generar nanopartículas que actuaron como eficientes reactores que facilitan la transferencia de masa. La Figura 1.13 muestra de manera gráfica lo ya mencionado.

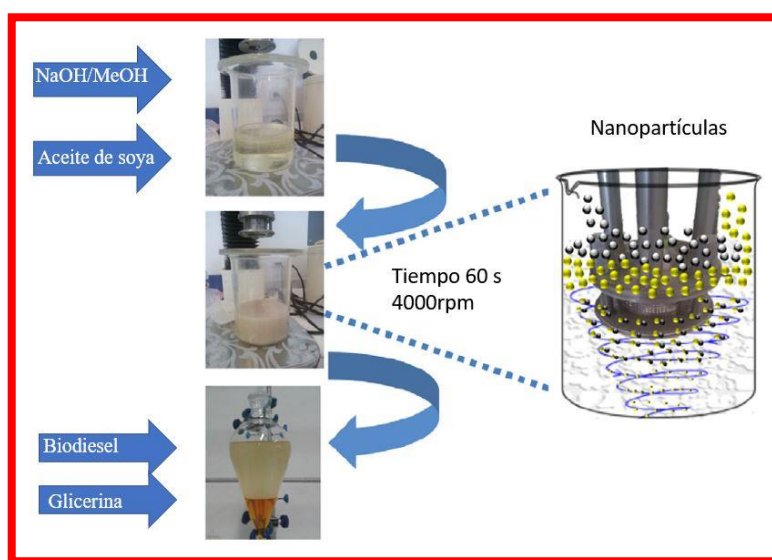


Figura 1. 13 Esquema de reacción en la dispersión de alta trasquilación para la producción de biodiesel.

La metodología que se utilizó fue la siguiente: 400 mL de aceite de soya, 100 ml de metanol (relación molar 6:1 MeOH/aceite) fueron colocados en un recipiente de vidrio de 1 L. La cantidad de NaOH varió de 0.1 a 1 % en peso (correspondiente a la masa de los reactivos). Después, la mezcla se dispersó a 4000 rpm durante 60 s a 22°C. Un incremento de la temperatura de 2°C fue identificado después de la dispersión. Posteriormente se centrifugó una muestra de 10 mL de emulsión a 7000 rpm durante 60 segundos para separar la capa de aceite-metanol-biodiesel de la fase de la glicerina. La muestra se sumergió en hielo para detener la reacción y se analizó inmediatamente por RMN ^1H . Por otro lado, el resto del crudo de reacción se transfirió a un embudo de separación de 500 mL para separar biodiesel y glicerina. Después se logró la separación de las fases, se tomó una alícuota de la fase superior (que corresponde al biodiesel) y se analizó por RMN ^1H .

Los autores concluyen que esta metodología es simple y sustentable para la producción de biodiesel ya que se lleva a cabo a un tiempo de reacción de 60 s de dispersión, con una relación molar 6:1 MeOH/aceite y 1 % de catalizador. Después de la centrifugación, una conversión cuantitativa de biodiesel fue alcanzada. El punto más importante es la producción de nanopartículas mediante una emulsión del HSM a 4000 rpm. Este nuevo método proporciona una alternativa viable para la producción de biodiesel ya sea en lotes o de manera continua.

Una alternativa para la síntesis del GC mediante reacción de transesterificación consiste en el uso de la dispersión de alta trasquilación, el cuál es un proceso generalmente utilizado para la homogenización solubilización, emulsificación, conversión de polvo a pasta, molido y reducción del tamaño de partículas y gotas.

La dispersión de alta trasquilación tiene un gran potencial para intensificar las reacciones químicas inherentes a rápidas velocidades de reacción, a causa de la uniformidad en el tamaño de las nano partículas, facilitando la transferencia de masa como es el caso de los líquidos.

Siendo la reacción de transesterificación un factor común tanto en la producción de biodiesel como en la obtención del carbonato de glicerol se propone que esta tecnología pudiera ser viable para la obtención del GC cumpliendo los conceptos impuestos por el desarrollo sostenible.

Bibliografía

- [1] Fotourehchi, Z. (2017). Sustainable development. *Iranian Economic Review*, 21(3), 583–601.
- [2] Brundtland, G. (1987). *Renewable Energy*, Commission, W. Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future Acronyms and Note on Terminology Chairman's Foreword.
- [3] Anastas, P.T., Warner, J.C. (1998). The twelve principles of Chemical green as a foundation for sustainability. *Sustainability Science and Engineering*, 2, 20-28.
- [4] Clarck, J.(2006). Green chemistry today and tomorrow. *Green chemical*, 8, 17-21.
- [5] Anastas, P. T., Zimmerman, J. B. (2006). The twelve principles of green engineering as a foundation for sustainability. *Sustainability Science and Engineering*, 1, 11–32.
- [6] Jenck, J. F., Droescher, M. J., Innovation, E., & Brussels, B. (2004). Products and processes for a sustainable chemical industry : a review of achievements and prospects, 544–556.
- [7] Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R., Najafi, G. (2012). Current biodiesel production technologies , *Energy Conversion and Management*, 63, 138–148.
- [8] Yang, F., Hanna, M. A., Sun, R. (2012). Value-added uses for crude glycerol – a byproduct of biodiesel production, *Biotechnology for Biofuels*, 5(1), 1–10.
- [9] Ciriminna, R., Pina, C. Della, Rossi, M., Pagliaro, M. (2014). Special Feature Understanding the glycerol market, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 1432–1439.
- [10] Qing, Y., Lu, H., Liu, Y., Liu, C., Liang, B., Jiang, W. (2018). Chinese Journal of Chemical Engineering Production of glycerol carbonate using crude glycerol from biodiesel production with DBU as a catalyst. *Chinese Journal of chemical Engineering*, 26(9), 1912–1919.
- [11] Clements, J. H. (2003). Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(4), 663–674.
- [12] Cheng, W., Su, Q., Wang, J., Sun, J., Ng, F. T. T. (2013). Ionic Liquids: The Synergistic Catalytic Effect in the Synthesis of Cyclic Carbonates, *Catalyst Journal*, 878–901.
- [13] Lameiras, P., Boudesocque, L., Mouloungui, Z., Renault, J., Wieruszkeski, J., Lippens, G., Nuzillard, J. (2011). Glycerol and glycerol carbonate as ultraviscous solvents for

- mixture analysis by NMR. *Journal of Magnetic Resonance*, 212(1), 161–168.
- [14] Cunningham, F. G., Leveno, K. J., Bloom, S. L., Spong, C. Y., Dashe, J. S., Hoffman, B. L., Sheffield, J. S. (2014). *Overview of Obstetric*, New York, U.S.A, Mc Graw Hill.
- [15] Dibenedetto, A., Angelini, A., Aresta, M., Ethiraj, J., Fragale, C., Nocito, F. (2011). Converting wastes into added value products: From glycerol to glycerol carbonate, glycidol and epichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes. *Tetrahedron*, 67(6), 1308–1313.
- [16] Ochoa-Gómez, J., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Ramírez-López, C., Belsué, M. (2012). A brief review on industrial alternatives for the manufacturing of glycerol carbonate. *A Green Chemical*, 16, 389–399.
- [17] Ou, G., He, B., Li, X., Lei, J. (2012). Glycerol Carbonate: A Novel Biosolvent with Strong Ionizing and Dissociating Powers. *The Scientific World Journal*, 2012, 1–6.
- [18] Muzikar, J., Van De Goor, T., Gaš, B., & Kenndler, E. (2002). Propylene carbonate as a nonaqueous solvent for capillary electrophoresis: Mobility and ionization constant of aliphatic amines. *Analytical Chemistry*, 74(2), 428–433.
- [19] Wagner, M. R., Albering, J. H., Moeller, K. C., Besenhard, J. O., & Winter, M. (2005). XRD evidence for the electrochemical formation of $\text{Li}^+(\text{PC}) \text{yCn}^-$ in PC-based electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 7(9), 947–952.
- [20] Christy, S., Noschese, A., Lomelí-Rodríguez, M., Greeves, N., & Lopez-Sanchez, J. A. (2018). Recent progress in the synthesis and applications of glycerol carbonate. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, European Journal of Lipid Science and Technology*, 14, 99–107.
- [21] Burangalov, N., Moravsky, A. P., Kulkova, Y. (2005). *Cosmetic Compositions Containing Fullerene Clusters*. United States Patent Application Publication. US 2005/0136079 A1.
- [22] Roschat, W., Phewphong, S., Kaewpuang, T., & Promarak, V. (2018). Synthesis of glycerol carbonate from transesterification of glycerol with dimethyl carbonate catalyzed by CaO from natural sources as green and economical catalyst. *Materials Today: Proceedings*, 5(6), 13909–13915.
- [23] Ochoa-Gómez, J., Gómez, O., Ramírez, C. (2012). Synthesis of glycerol 1,2-carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate using triethylamine as a facile separable homogeneous catalyst. *Green Chemistry*, 5, 120–19.

- [24] Liu, Z., Tan, Y., Zhu, Y. (2014). Synthesis of Glycerol Carbonate by Transesterification of Glycerol and Dimethyl Carbonate over KF/ γ -Al₂O₃ Catalyst. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25, 154-160.
- [25] Liu, J., He, D. (2018). Transformation of CO₂ with glycerol carbonate by a novel ZnWO₄-ZnO catalyst. *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 370-379.
- [26] Wei, W., Wei, T., Sun, Y. (2009). A Novel Route for Carbon Dioxide Cycloaddition to Propylene Carbonate, *Utilization of Greenhouse Gases*, 130-137.
- [27] Heyn, R. H. (2014). Organic Carbonates. *Carbon Dioxide Utilization, Materials and chemistry*, 97-113.
- [28] Aresta, M., Dibenedetto, A., Nocito, F., Pastore, C. (2006). A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide : The role of the catalyst , solvent and reaction conditions, *Journal of molecular Catalysis*, 257, 149-153.
- [29] Romano, U., Tesel, R., Mauri, M. M., Rebora, P. (1980). Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol, Carbon Monoxide, and Oxygen Catalyzed by Copper Compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19(3), 396-403.
- [30] Hu, J., Li, J., Gu, Y., Guan, Z., Mo, W., Ni, Y., Li, G. (2010). Applied Catalysis A : General Oxidative carbonylation of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by. *Applied Catalysis* 386(1-2), 188-193.
- [31] Marakatti, V. S., Halgeri, A. B. (2015). Metal ion-exchanged zeolites as highly active solid acid catalysts for the green synthesis of glycerol carbonate from glycerol. *RSC Advances*, 5(19), 14286-14293.
- [32] Fernandes, G. P., Yadav, G. D. (2018). Selective glycerolysis of urea to glycerol carbonate using combustion synthesized magnesium oxide as catalyst. *Catalysis Today*, 309, 153-160.
- [33] Jagadeeswaraiyah, K., Prasad, P. S. S., Lingaiah, N. (2014). Incorporation of Zn²⁺ ions into the secondary structure of heteropoly tungstate : catalytic from glycerol and urea, *Catalysis Science & Technology*, 2969-2977.
- [34] Li, J., Wang, T. (2011). Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol. *Journal of chemical Thermodynamics*, 43(5), 731-736.

- [35] Takagaki, A., Iwatani, K., Nishimura, S., & Ebitani, K. (2010). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dialkyl carbonates using hydrotalcite as a reusable heterogeneous base catalyst. *Green Chemistry*, *12*(4), 578–581.
- [36] Liu, P., Derchi, M., & Hensen, E. J. M. (2013). Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over MgAl mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *467*, 124–131.
- [37] Parameswaram, G., Srinivas, M., Hari Babu, B., Sai Prasad, P. S., Lingaiah, N. (2013). Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate for the synthesis of glycerol carbonate over Mg/Zr/Sr mixed oxide base catalysts. *Catalysis Science and Technology*, *3*(12), 3242–3249.
- [38] Climent, M. J., Corma, A., De Frutos, P., Iborra, S., Noy, M., Velty, A., Concepción, P. (2010). Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs. *Journal of Catalysis*, *269*(1), 140–149.
- [39] Alvarez, M. G., Segarra, A. M., Contreras, S., Sueiras, J. E., Medina, F., Figueras, F. (2010). Enhanced use of renewable resources: Transesterification of glycerol catalyzed by hydrotalcite-like compounds. *Chemical Engineering Journal*, *161*(3), 340–345.
- [40] Rokicki, G., Rakoczy, P., Parzuchowski, P., Sobiecki, M. (2005). Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: Glycerol carbonate. *Green Chemistry*, *7*(7), 529–539.
- [41] Khayoon, M. S., Hameed, B. H. (2013). *Applied Catalysis A: General* Mg /Ca/O₂ as reusable and efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of glycerol carbonate via the transesterification of glycerol with dimethyl carbonate. *Applied Catalysis General*, *466*, 272–281.
- [42] Chiappe, C., Rajamani, S. (2012). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate in basic ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, *84*(3), 755–762.
- [43] Li, J., Wang, T. (2010). Coupling reaction and azeotropic distillation for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *49*(5), 530–535.
- [44] Simanjuntak, F. S. H., Kim, T. K., Lee, S. D., Ahn, B. S., Kim, H. S., Lee, H. (2011). CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate:

Isolation and characterization of an active Ca species. *Applied Catalysis A:General*, *401*(1–2), 220–225.

- [45] Go, O., Lorenzo-ibarreta, L., Ramı, C., & Pesquera-rodri, A. (2009). *Applied Catalysis A : General* Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification : Catalyst screening and reaction optimization, *Applied Catalysis*, *366*, 315–324.
- [46] Lanjekar, K., & Rathod, V. K. (2013). *Journal of Environmental Chemical Engineering* Utilization of glycerol for the production of glycerol carbonate through greener route. *Biochemical Pharmacology*, *1*(4), 1231–1236.
- [47] Huntsman Corporation. (2001). JEFFSOL® Alkylene Carbonates. *Technical Data Sheet*.
- [48] Mohammad Fauzi, A. H., Amin, N. A. S. (2012). An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*(8), 5770–5786.
- [49] Naik, P. U., Petitjean, L., Refes, K., Picquet, M., Plasseraud, L. (2009). Imidazolium-2-carboxylate as an efficient, expeditious and ecofriendly organocatalyst for glycerol carbonate synthesis. *Advanced Synthesis and Catalysis*, *351*(11–12), 1753–1756.
- [50] Simanjuntak, F. S. H., Widyaya, V. T., Kim, C. S., Ahn, B. S., Kim, Y. J., & Lee, H. (2013). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate using magnesium-lanthanum mixed oxide catalyst. *Chemical Engineering Science*, *94*, 265-270.
- [51] Malyaadri, M., Jagadeeswaraiah, K., Sai Prasad, P. S., Lingaiah, N. (2011). Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over Mg/Al/Zr catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *401*(1–2), 153–157.
- [52] Pan, S., Zheng, L., Nie, R., Xia, S., Chen, P., Hou, Z. (2012). Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate to glycerol carbonate over Na-based zeolites. *Chinese Journal of Catalysis*, *33*(11), 1772–1777.
- [53] Zabeti, M., Wan Daud, W. M. A., Aroua, M. K. (2009). Activity of solid catalysts for biodiesel production. *Fuel Processing technology*, *90*(6), 770–777.

- [54] Jaby,U.,Cunningham,M.(2009). Comparison of emulsification devices for the production of miniemulsions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*,48,10147-10151.
- [55] Hall, S., Cooke, M., El-hamouz, A., & Kowalski, A. J. (2011). Droplet break-up by in-line Silverson rotor – stator mixer. *Chemical Engineering Science*, 66(10), 2068–2079.
- [56] Mason, S. L.,Jacobsen, C. (2004). Apparatus for emulsion production in small scale and under controlled shear conditions. *Food and Bioproducts Processing*, 82(4), 311–319.
- [57] Orciuch, W., Malik, K., Eagles, W., Padron, G., Fluid, T., Centre, E. (2008). Dispersion of Nanoparticle Clusters in a Rotor - Stator Mixer, *Engineering Chemistry Research*,47(10), 3652-3663.
- [58] Hassan,A.,Bagherzadeh,E.,Rayford,A.(1995).System and Process for production of aniline and toluenediamine.United States Patent.Sugar Land,Texas.US:8,153,076 B2.
- [59] Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L. M., Morales-Téllez, M., Martínez-Santamaría, I., Hilario-Martínez, J. C., Sandoval-Ramírez, J. (2017). Short communication A sustainable method to produce biodiesel through an emulsion formation induced by a high shear mixer, *Fuel*, 189, 436–439.

Capítulo II.

Metodología

En este capítulo se describe la metodología que se siguió en este trabajo de investigación, materiales y equipos que se utilizaron, así como las técnicas de caracterización utilizadas.

El trabajo se divide en tres partes principales, la primera parte está enfocada a la caracterización de materias primas. La segunda parte se enfoca en la descripción del procedimiento seguido para la realización de la reacción mediante el método reportado en bibliografía^[1]. La tercera parte, la cual es la parte medular de este trabajo de investigación, se trata sobre la asistencia del dispersor de alta trasquilación. Los parámetros evaluados fueron los siguientes : temperatura de reacción, tiempo de reacción, cantidad de catalizador y relación molar DMC:GLI.

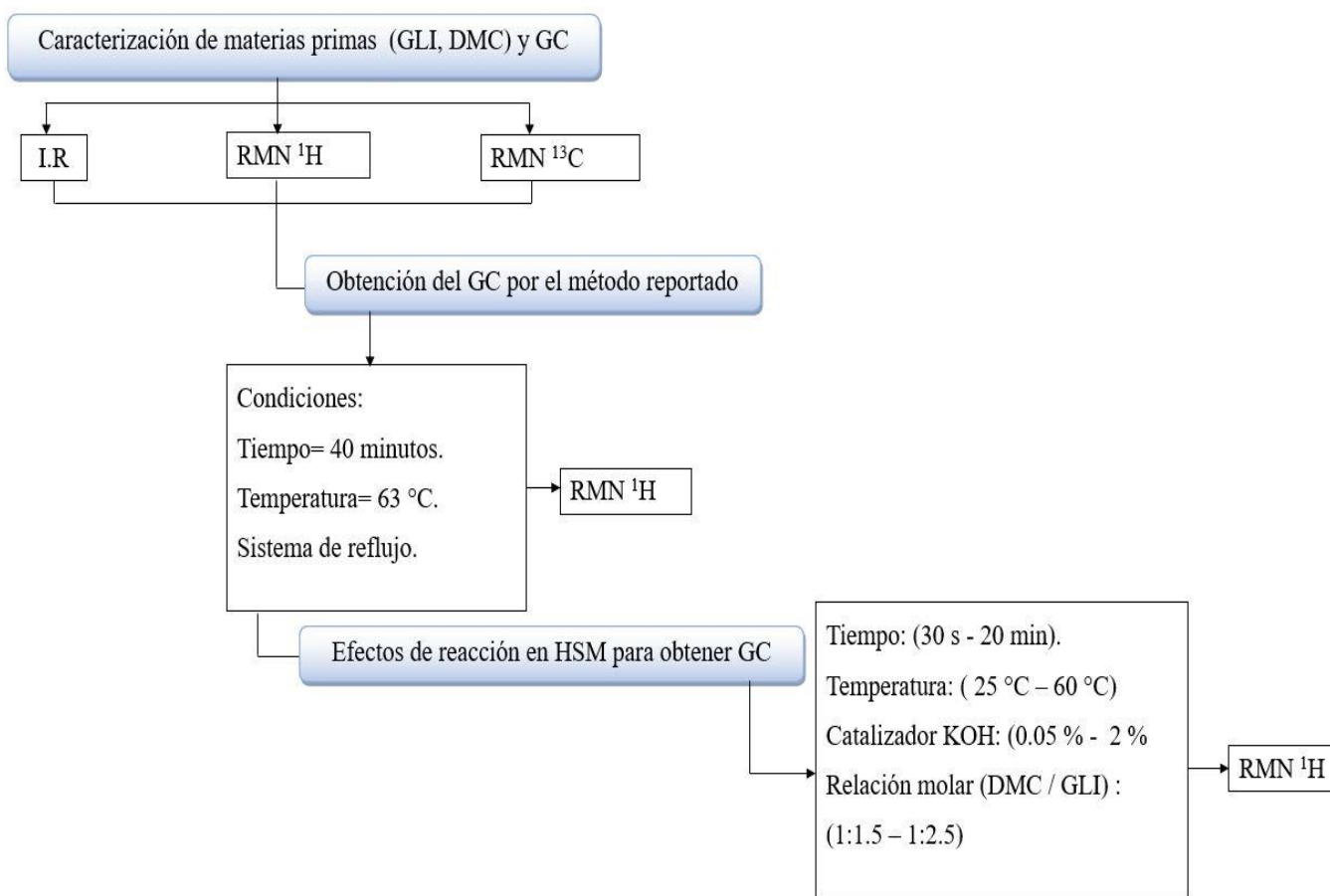


Figura 2. 1 Diagrama de la metodología.

2.1. Reactivos, materiales y equipo.

Los reactivos utilizados fueron glicerina ($C_3 H_8 O_3$) y DMC ($C_3 H_6 O_3$) grado reactivo de la marca ALDRICH, KOH marca Golden Bell en forma de hojuelas y HCl 10 % para detener la reacción de transesterificación.

Los materiales utilizados para la reacción de transesterificación en fase homogénea por el método convencional fueron los siguientes: matraz de bola de 250 mL de 2 bocas esmeriladas, refrigerante tipo Liebig, termómetro de mercurio, porta termómetro y agitador magnético.

Los equipos utilizados fueron parrilla de calentamiento modelo MCA 302-4, para poder controlar la temperatura de reflujo se utilizó un recirculador marca ESEVE modelo FC-10.

Los materiales utilizados para la producción del GC asistido por dispersión de alta trasquilación son los siguientes: vaso de precipitado de 250 mL, bureta de 20 mL, termómetro digital marca IKA modelo ETS-D5, embudo de separación de 250 mL, termómetro de mercurio, porta termómetro.

Los equipos utilizados fueron: dispersor marca IKA modelo T18 digital Ultra turrax, parrilla eléctrica marca MCA-302 y parrilla eléctrica marca Thermo Scientific modelo SP131325.

2.2 Caracterización de la materia prima

Los reactivos (GLI y DMC) así como el producto principal purificado (GC) grado reactivo (99.5% de pureza) fueron adquiridos por la empresa ALDRICH. Su caracterización por espectroscopia de infrarrojo (IR) se realizó utilizando un espectroscopio marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One, número de serie 74070, con un intervalo de número de onda de $400-4000\text{ cm}^{-1}$ y temperatura de operación de $25\text{ }^\circ\text{C}$. Los datos obtenidos fueron recuperados a través del software Spectrum versión 10. A si mismo se utilizó la técnica de RMN ^1H y RMN ^{13}C para su caracterización utilizando un equipo marca BRUKER modelo Ascend 500 MHz y la asistencia del programa MestreNova para poder calcular las áreas

bajo la curva de las señales obtenidas y así obtener cálculos de conversión, rendimiento y selectividad.

2.3 Reacción de transesterificación por el método reportado en bibliografía

El método a seguir fue el del autor Meimei Du y colaboradores^[1] el cual es el siguiente: en un matraz de bola equipado con agitación magnética, condensador de reflujo y un termómetro se agregó 0.1 mol de glicerol (7.33 mL) , 0.25 mol de dimetil carbonato (21 mL) y el catalizador KOH a 1 % en peso con una proporción molar DMC/glicerol 2.5:1, posteriormente la solución se colocó a reflujo a 250 rpm a 63 °C durante 40 minutos logrando así el producto carbonato de glicerol.

2.4 Reacción de transesterificación asistida por dispersión de alta trasquilación.

Para la evaluación de los efectos de los parámetros establecidos, la reacción en el dispersor se llevó a cabo inicialmente en una proporción molar de 2.5:1 (DMC:GLI) , 1 % KOH, 8000 rpm , temperatura ambiente de 25 °C y un tiempo de dispersión de 10 minutos. En orden de realización, se evaluaron los siguientes efectos.

Temperatura de reacción. (25 °C , 40 °C y 60 °C).

Tiempo de dispersión.(30 segundos, 1 minuto, 3 minutos, 5 minutos, 10 minutos y 20 minutos).

Cantidad de catalizador (0.5 % , 1 % , 1.5 , 2 %).

Relación molar DMC/GLI. (1:1, 1.5:1, 2:1, 2.5:1).

Al finalizar la reacción se obtienen 2 fases en el crudo, una más densa que la otra, se utilizó un embudo de separación y la ayuda de la gravedad para poder separar estas 2 fases, obteniendo el producto en la fase más densa la cual se evaluó con RMN ¹H para obtener datos de conversión, rendimiento y selectividad.

2.6 Resonancia magnética nuclear de protón

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear ^1H se obtuvieron en un equipo Varian mercury de 300 MHz. Se utilizó cloroformo deuterado ($\text{CDCl}_3\text{-d}$) como disolvente. Los desplazamientos químicos se expresaron en ppm (δ). Se utilizó el programa MestreNova para el procesamiento y análisis de datos, para cuantificar la concentración molar y conversión se utilizó la fórmula que el Kaur *et al.* proponen ^[2]. Para ello, se midió el área bajo la curva de las señales características de la materia prima del reactivo limitante (glicerina) y el producto principal (GC) en el espectro de RMN ^1H .

$$\%C_{GC} = 100 * \frac{I_{d1}}{I_{b'} + I_{d2}}$$

Donde:

$\%C_{GC}$ = Concentración molar del carbonato de glicerol.

I_{d1} = Integral de las señales de carbonato de glicerol.

I_{d1} = Integral de las señales de carbonato de glicerol.

$I_{b'}$ = Integral de las señales de glicerina.

$$\%C_{GL} = 100 * \frac{(I_{b'} + I_{b1}) + I_{d1}}{(I_{b'} + I_{b1})}$$

Donde

$\%C_{GL}$ = Concentración molar de la glicerina.

$I_{b'}$ = Integral de las señales de glicerina.

I_b = Integral de las señales de GC.

I_{d1} = Integral de las señales de GC.

I_{b1} = Integral de las señales de GC.

$$F_{molar} = \frac{\%C_{GL}}{100}$$

Donde

F_{molar} = Fracción molar de la glicerina.

$\%C_{GL} = \text{Concentración molar de la glicerina.}$

$$\text{moles glicerina sin reaccionar} = F_{\text{molar}} * \text{moles totales}$$

Donde

$F_{\text{molar}} = \text{Fracción molar de la glicerina}$

$$x = \frac{\text{moles alimentados} - \text{moles glicerina sin reaccionar}}{\text{moles alimentados}}$$

Donde

$X = \text{conversión de la glicerina}$

Es importante resaltar que debido a que las señales de la glicerina se traslapan con las señales del producto en el intervalo de 3.6 ppm a 3.8 ppm fue necesario determinar el área bajo la curva de todas las señales y dividirla entre 4 para poder tener un cálculo asertivo de la conversión.

Para el rendimiento se utilizó la fórmula del autor Wuttichai *et al.* [3] la cual es la siguiente:

$$Y_{GC} = \frac{I_{GC}}{I_{GC} + I_G} \times 100$$

Donde:

$Y_{GC} = \text{Procentaje de rendimiento del carbonato de glicerol}$

$I_{GC} = \text{Integral de las señales de carbonato de glicerol}$

$I_G = \text{Porcentaje de rendimiento del carbonato de glicerol}$

Y para la selectividad se ocupó la fórmula del autor Son Wang *et al.* [4] la cual es la siguiente:

$$S_{GC} = \frac{Y_{GC}}{C_{GC}} \times 100$$

Donde:

S_{GC} = *Selectividad del carbonato de glicerol*

Y_{GC} = *Procentaje de rendimiento del carbonato de glicerol*

C_{GC} = *Procentaje de conversión del carbonato de glicerol*

Bibliografia

- [1] Du, M., Li, Q., Dong, W., Geng, T., and Jiang, Y. (2012). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by K_2CO_3/MgO . *Research on Chemical Intermediates*, 1069–1077.
- [2] Kaur, A., Prakash, R., and Ali, A. (2018). 1H NMR assisted quantification of glycerol carbonate in the mixture of glycerol and glycerol carbonate. *Talanta*, 1001–1005.
- [3] Roschat, W., Pheuwphong, S., Kaewpuang, T., and Promarak, V. (2018). Synthesis of glycerol carbonate from transesterification of glycerol with dimethyl carbonate catalyzed by CaO from natural sources as green and economical catalyst. *Materials Today: Proceedings*, 13909–13915.
- [4] Wang, S., Hao, P., Li, S., Zhang, A., Guan, Y., & Zhang, L. (2017). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by calcined silicates. *Applied Catalysis A: General*, 174–181.

Capítulo III

Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización de las materias primas y productos de reacción. Así mismo, se presentan los resultados tales como conversiones, rendimiento y selectividad siguiendo el método reportado en bibliografía para la obtención del GC y se hace una comparación con los resultados obtenidos por los autores.

Con el propósito de cumplir con los objetivos particulares, se muestran los resultados de los parámetros evaluados utilizando el HSM: temperatura de reacción, tiempo de dispersión, cantidad de catalizador y relación molar DMC/glicerina, así como las mejores condiciones obtenidas en la síntesis del carbonato de glicerol con la asistencia del dispersor de alta trasquilación.

3.1 Caracterización de las materias primas y producto grado reactivo.

Los reactivos y productos fueron caracterizados por las técnicas de espectroscopia infrarroja (IR), Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H) y Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C). El IR ayudó a identificar los grupos funcionales presentes en cada una de las moléculas, la RMN ^1H proporcionó información con las señales características de cada molécula (con sus respectivos desplazamientos químicos e integración de cada hidrógeno presente en la molécula), así mismo con la RMN ^{13}C se obtuvo las señales características de cada carbono presente en la molécula. Esta información se utilizó para compararlas con los crudos de reacción.

3.1.1 Espectroscopia infrarroja.

3.1.1.1 Caracterización de glicerina .

En la Figura 3.1 se observa el espectro del IR de la glicerina grado reactivo y en la Tabla 3.1 se observan las principales bandas de estiramiento y flexión. En la región denominada huella dactilar, se muestran bandas en el intervalo de 860 cm^{-1} a 995 cm^{-1} las cuales se asignan a vibraciones de enlace C-C. Las bandas en 1030 cm^{-1} están asociadas a las vibraciones de estiramiento asimétrico correspondientes al enlace C-O de los carbonos de los extremos de la molécula, mientras que la banda en 1107 cm^{-1} se asocia al enlace C-O del carbono intermedio de la molécula^[1]. Por otro lado, la banda más importante característica de alcoholes es una banda ancha de estiramiento que se encuentra en 3295.73

cm^{-1} la cual pertenece a enlaces O-H y en 2933.62 cm^{-1} y 2880.03 cm^{-1} aparecen 2 bandas de enlaces C-H tipo estiramiento [2]. Estos resultados coinciden con los reportados por los autores Yuan *et al* [3]. Ellos hicieron un estudio de la purificación de la glicerina y obtuvieron un espectro similar al mostrado a la Figura 3.1.

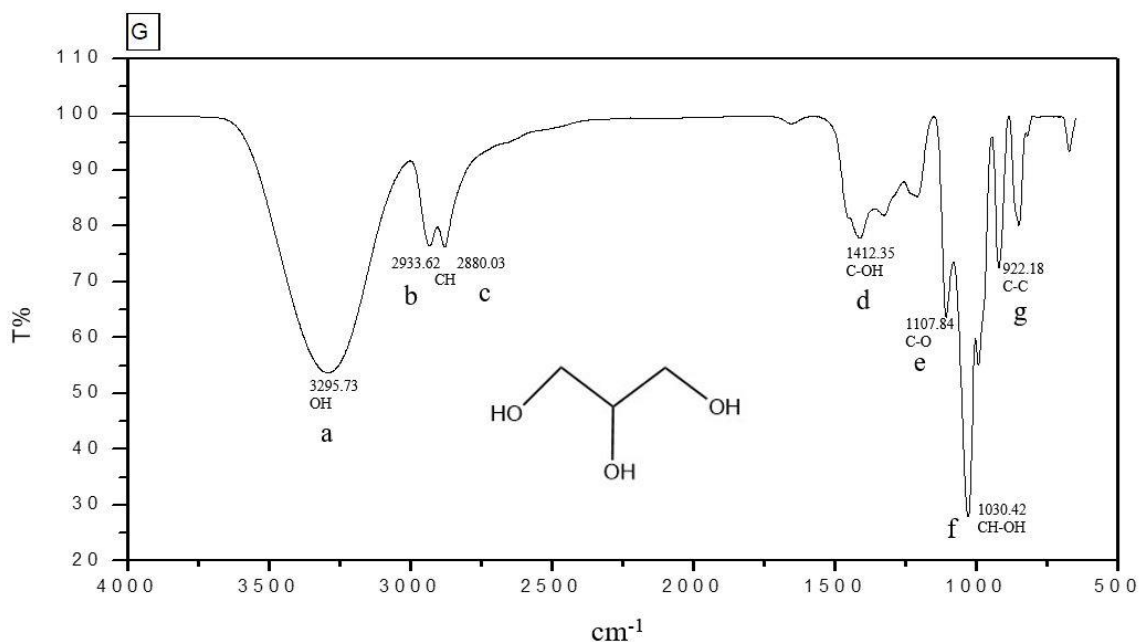


Figura 3. 1 IR de la glicerina grado reactivo.

Tabla 3. 1 Diferentes tipos de vibraciones de la glicerina en IR.

Señal	cm^{-1}	Enlace	Tipo de vibración
a	3295.73	O-H	Estiramiento simétrico
b	2933.62	-CH	Estiramiento asimétrico
c	2880.03	-CH	Estiramiento simétrico
d	1412.35	C-OH	Flexión en el plano
e	1107.84	C-O	Estiramiento asimétrico
f	1030.42	C-O	Estiramiento simétrico

g	922.18	C-C	Flexión fuera del plano
----------	--------	-----	-------------------------

3.1.1.2 Caracterización del carbonato de dimetilo.

La Figura 3.2 muestra el espectro del IR del DMC grado reactivo y la tabla 3.2 señala las principales bandas de estiramiento y flexión. Este espectro lo muestran el libro de los autores Duffy *et al* [4]. Se presentan bandas en la región de la huella dactilar desde 750 cm^{-1} a 1050 cm^{-1} correspondientes a enlaces tipo flexión C-O. Por otra parte, a 1452.79 cm^{-1} se encuentra una banda de enlace tipo estiramiento C-H₃ referenciando a los carbonos de los extremos de la molécula, a 1749.67 cm^{-1} se encuentra la banda característica del grupo carbonilo C=O, estiramiento asimétrico, el cual hace referencia al carbono intermedio de la molécula, y finalmente se presentan a 2962.08 cm^{-1} bandas de estiramiento de enlaces C-H [4].

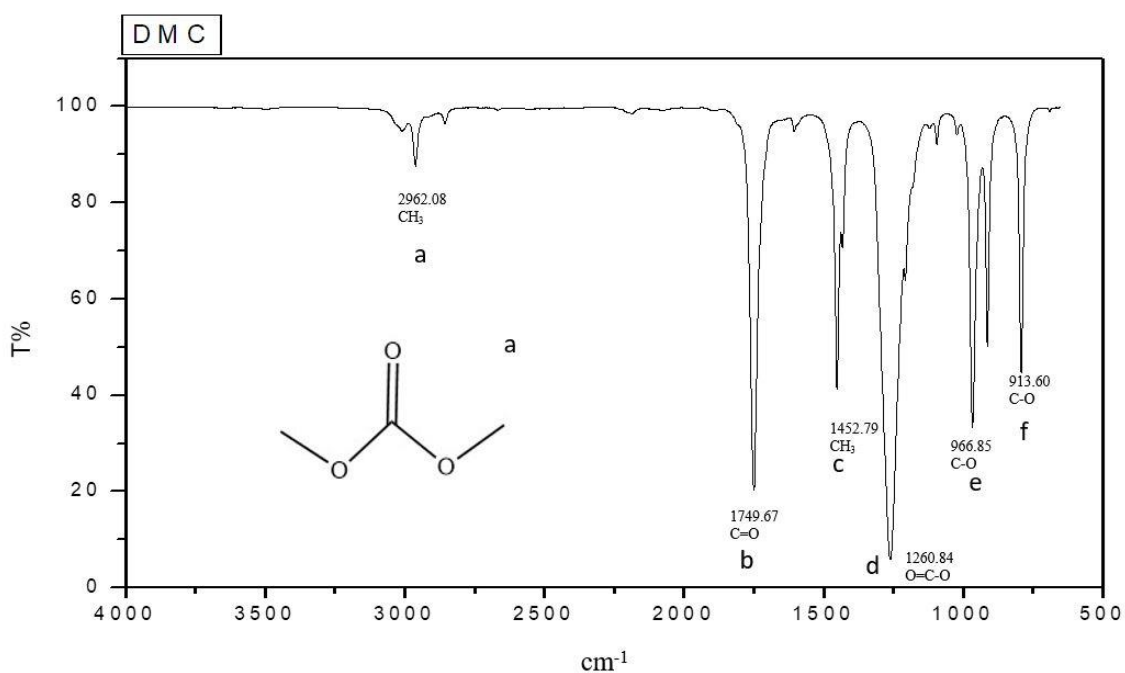


Figura 3. 2 IR del DMC grado reactivo.

Tabla 3. 2 Diferentes tipos de vibraciones del DMC en IR

Señal	cm ⁻¹	Enlace	Tipo de vibración
a	2962.08	CH ₃	Estiramiento asimétrico
b	1749.67	C=O	Estiramiento asimétrico
c	1452.79	CH ₃	Flexión en el plano
d	1260.84	C-O	Flexión
e	966.85	C-O	Flexión
f	913.60	C-O	Flexión

3.1.1.3 Caracterización del carbonato de glicerol.

En la Figura 3.3 se observa el espectro del IR del grado reactivo y en la Tabla 3.3 se observan las principales bandas de estiramiento y flexión. Es importante resaltar que hay un corrimiento en la banda del grupo carbonilo del GC de 1764.8 cm⁻¹ a comparación de la banda del carbonilo del DMC de 1749.67 cm⁻¹, esto es debido al ambiente químico de las moléculas, en el caso del DMC es una molécula lineal a diferencia del GC el cual es una molécula cíclica, el ángulo de los enlaces cíclicos provoca una mayor tensión dando como consecuencia un corrimiento de este grupo en el espectro de IR ^[5].

Estos resultados coinciden con lo de los autores Ochoa-Gómez et al. los cuales obtuvieron el espectro IR del GC a diferentes tiempos de reacción ^[6]. Los autores resaltan la desaparición de la banda de la glicerina de 922.18 cm⁻¹ como consecuencia de un proceso de transesterificación exitoso.

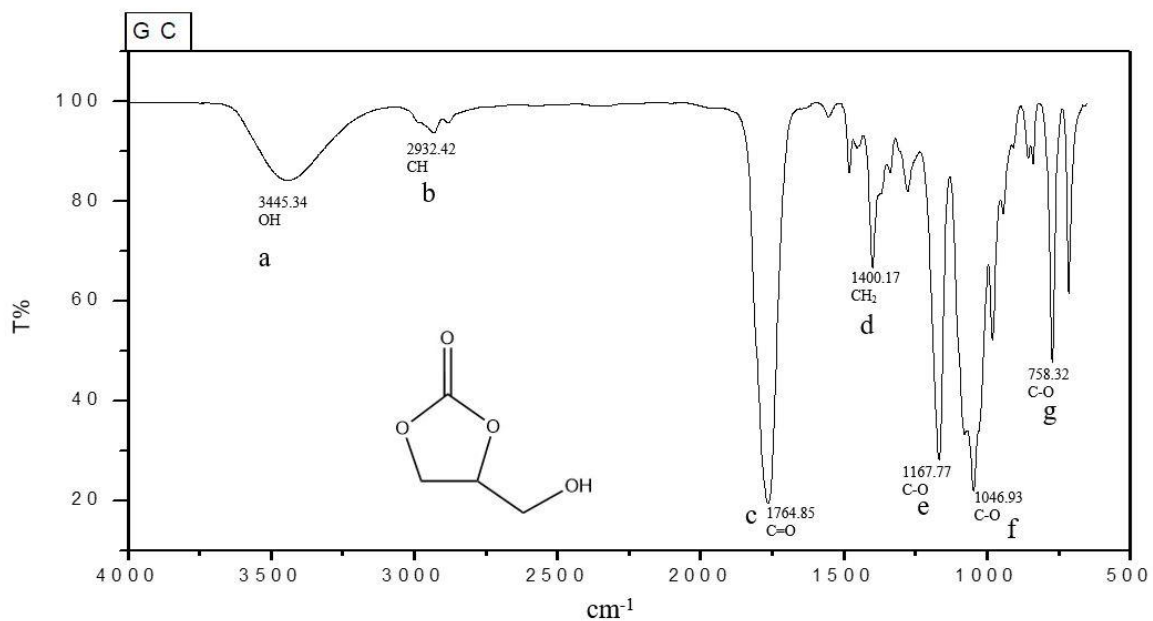


Figura 3. 3 IR del GC grado reactivo.

Tabla 3. 3 Diferentes tipos de vibraciones del GC en IR.

Señal	cm ⁻¹	Enlace	Tipo de vibración
a	3445.34	O-H	Estiramiento simétrico
b	2932.42	-CH	Estiramiento asimétrico
c	1764.85	C=O	Estiramiento asimétrico
d	1400.17	CH ₂	Flexión
e	1167.77	C-O	Estiramiento asimétrico
f	1046.93	C-O	Flexión
g	758.32	C-O	Flexión fuera del plano

3.1.2 Resonancia Magnética Nuclear

3.1.2.1 Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ^1H).

Se decidió caracterizar los reactivos y producto grado reactivo por medio de RMN ^1H debido a 2 razones: 1) tener un espectro muestra de cada molécula para posteriormente comparar las señales con los crudos de reacción; la segunda razón fue poder realizar los cálculos correspondientes de conversión, rendimiento y selectividad debido a que esta técnica brinda información correspondiente a las características de la molécula. En la Figura 3.4 se muestra el espectro de RMN ^1H y en la Tabla 3.4 los desplazamientos químicos correspondientes a las señales de cada molécula caracterizada donde se utilizó cloroformo deuterado y metanol deuterado para la solubilidad de las moléculas a caracterizar. Las señales tienen similitud con los espectros reportados por Roschat *et al.* [7], existe una diferencia en los desplazamientos químicos de algunas señales, esto es debido a que los autores utilizaron DMSO- d_6 como solvente.

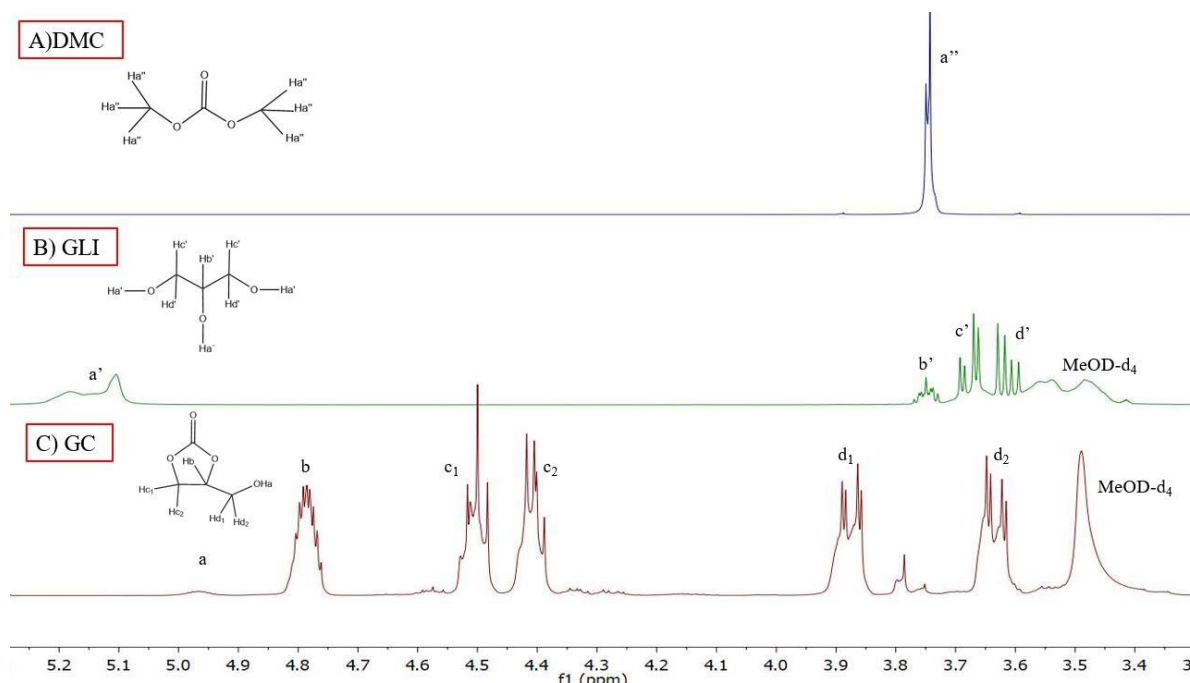


Figura 3. 4 Espectro de RMN ^1H de los productos grado reactivo A) DMC, B) GLI y C) GC con solventes $\text{CDCl}_3\text{-d}$ y MeOD-d_4 a 500 MHz

Tabla 3. 4 Desplazamientos químicos de RMN ¹H de las moléculas caracterizadas

Molécula	Asignación	δ ppm	Señal	Integración	Grupo
DMC	a''	3.74	Singulete	6	-CH ₃
Glicerina	a'	5.15	Singulete	3	-OH
	b'	3.75	Multiplete	1	-CH
	c'	3.68	Doble de dobles	2	-CH ₂
	d'	3.66	Doble de dobles	2	-CH ₂
GC	a	4.96	Singulete	1	-OH
	b	4.79	Multiplete	1	-CH
	c	4.46	Doble de dobles	2	-CH ₂
	d	3.76	Doble de dobles	2	-CH ₂

La Figura 3.4 demuestra la pureza de los materiales debido a que no se encuentran otras señales de impurezas en diferentes desplazamientos. Por otro lado, también se aprecia una diferencia de desplazamientos, así como de intensidad del grupo hidroxilo con respecto a la GLI y al GC, esto es debido a que la glicerina posee 3 grupos hidroxilos los cuales pertenecen a alcoholes primarios y secundarios mientras que el GC solo posee un grupo hidroxilo primario teniendo mayor electronegatividad desplazándose hacia el lado derecho del espectro ^[8]. Respecto al DMC se esperaba tener la presencia de un singulete dada por la señal de los metilos y la simetría que posee, sin embargo, se observa un desdoblamiento a 3.74 ppm esto se debe a la rotación de los metilos ya que no permanecen estáticos ^[8].

3.1.2.2 Resonancia Magnética Nuclear de Carbono ^{13}C .

La RMN ^{13}C sirvió para corroborar señales características para cada compuesto a estudiar. En la Figura 3.5 se muestra una comparación de los espectros de RMN ^{13}C de las moléculas caracterizadas, así como en la Tabla 3.5 los desplazamientos químicos correspondientes.

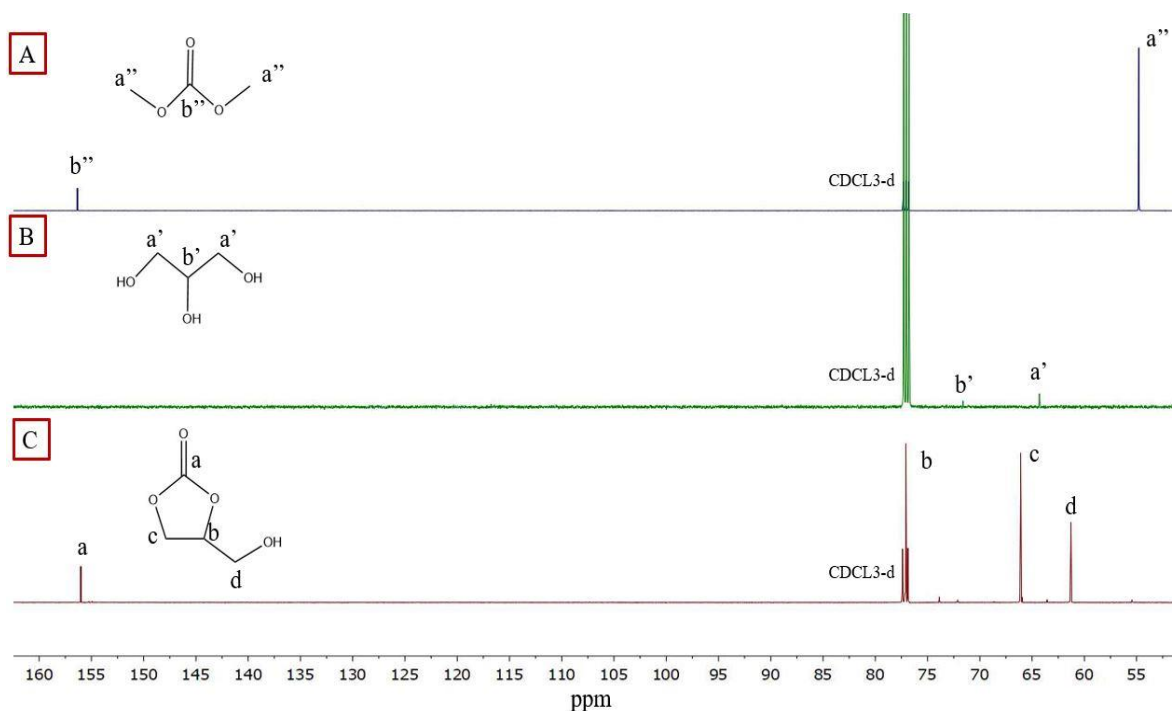


Figura 3. 5 Espectro de RMN ^{13}C de los productos grado reactivo A) Glicerina, B) GC y C) DMC con solventes $\text{CDCl}_3\text{-d}$ y MeOD-d_4 a 500 MHz.

El espectro obtenido coincide con el reportado de los autores Roschat *et al.* En la GLI existen 2 tipos diferentes de carbonos debido a la simetría de la molécula, siendo más electronegativo el carbono intermedio. Por otra parte, se tienen 4 carbonos diferentes en la molécula del GC teniendo mayor electronegatividad el carbono “a” del grupo carbonilo. Consecuentemente en orden de electronegatividad se encuentra el carbono “b” , “c” y finalmente “d”. En este sentido se tienen 2 carbonos diferentes en la molécula del DMC, donde el carbono del carbonilo “(b)” tiene mayor electronegatividad que los carbonos de los enlaces C-H_3 “(a)”^[8] .

Tabla 3. 5 Desplazamientos químicos de RMN ¹³C de las moléculas caracterizadas.

Molécula	Asignación	δ ppm	Grupo
DMC	a''	54.78	-CH ₃
	b''	156.37	C=O
Glicerina	a'	63.8	-CH ₂
	b'	72	-CH
GC	a	156	C=O
	b	77.08	-CH
	c	66.08	-CH ₂
	d	61.29	-CH ₂

3.2 Reacción de transesterificación realizada por el método convencional.

En este apartado se discutirán los espectros obtenidos siguiendo los pasos reportados en la bibliografía del artículo publicado por Du *et al.* [9], utilizando KOH como catalizador a 1% en proporción en peso a los reactivos y un tiempo de reacción de 40 y 60 minutos. En la Figura 3.6 se muestra la reacción general de transesterificación utilizando GLI y DMC como reactivos.

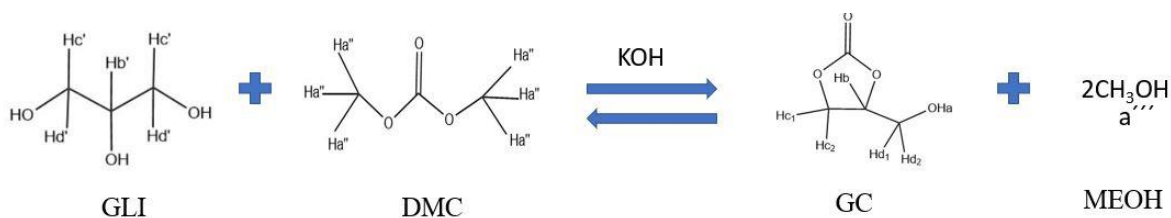


Figura 3. 6 Reacción de transesterificación entre el DMC y GLI

La Figura 3.7 muestra los espectros de RMN ^1H obtenidos a 40 minutos y 60 minutos y en la Tabla 3.6 los porcentajes de conversión, rendimiento y selectividad de cada reacción.

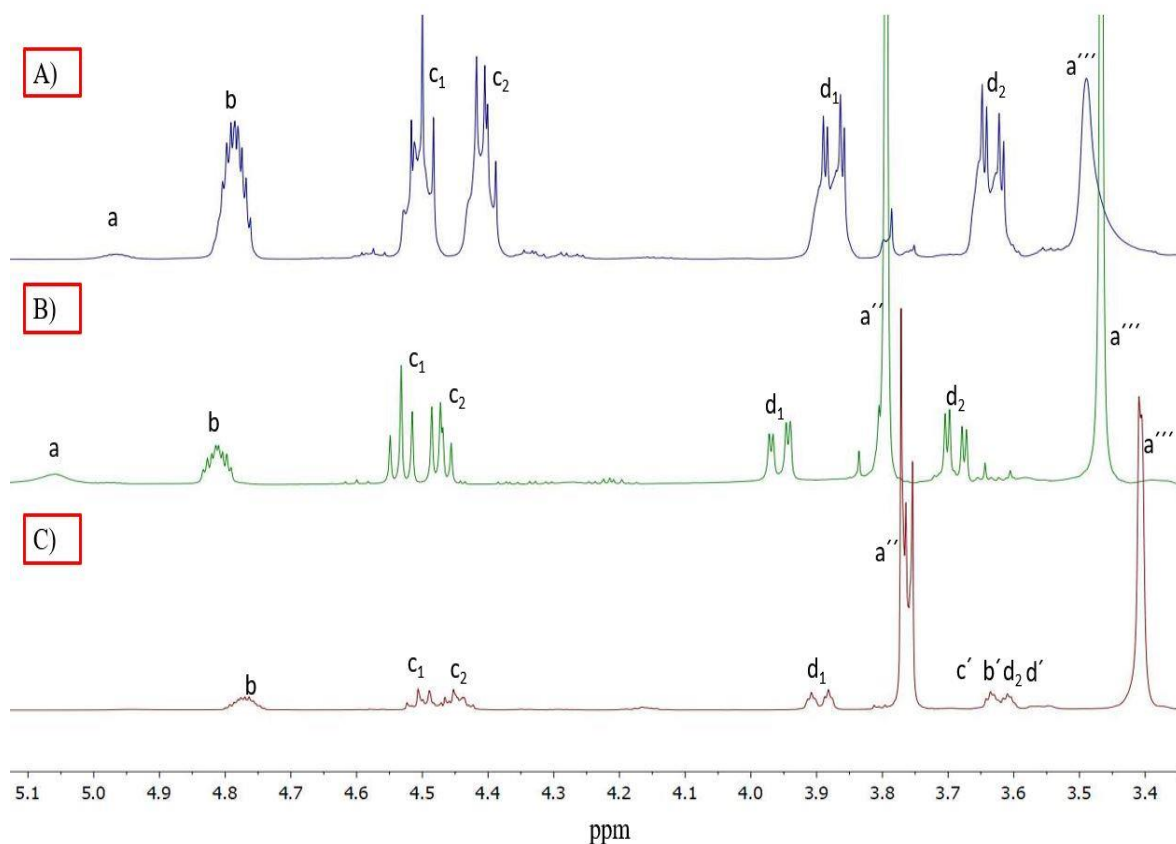


Figura 3. 7 Comparación de espectros de RMN ^1H A) GC grado reactivo , B) Reacción de transesterificación a 60 minutos C) Reacción de transesterificación a 40 minutos.

En la Figura 3.7 inciso B, se logran obtener las mismas señales características del GC las cuales son 5: el singulete de “a” perteneciente al grupo OH en 4.9 ppm, un multiplete aunado al hidrogeno “b” del carbono quiral en 4.8 ppm y dos dobles de dobles aunados a los hidrógenos “c” y “d” en 4.5 ppm y 3.8 ppm respectivamente. Por el contrario, en el inciso C de la Figura 3.7 se muestran señales poco definidas aunado a las integraciones proporcionas por el programa MestreNova muestran la aparición de señales de GLI en la región 3.6 ppm a 3.7 ppm mezcladas con las señales de un doble de dobles del GC. Las

señales del inciso C de la Figura 3.7 coinciden con los reportados por Roschat *et al.* en un proceso de transesterificación el cual no llega al 100 % de conversión de la GLI ^[7]

Tabla 3. 6 Datos obtenidos del espectro de RMN ¹H en la reacción de transesterificación realizada por el método bibliográfico A) 60 minutos B) 40 minutos.

Reacción	% Conversión	% Rendimiento	% Selectividad
A) 60 min.	100	100	100
B) 40 min.	90.79	83.13	91.56
C) Meimei et al	98.70	98.30	99.59

*Condiciones de reacción: T=63°C ,KOH=1%, 2.5:1 DMC/GLI

3.3 Reacción de transesterificación asistida por HSM.

En este apartado se discutirá la influencia de los parámetros propuestos en la reacción de transesterificación entre la glicerina y el DMC utilizando hidróxido de potasio como catalizador con la asistencia del dispersor de alta trasquilación .

Los experimentos se hicieron partiendo de una velocidad de dispersión de 8000 rpm, un tiempo de 10 minutos, un porcentaje de catalizador de 1 % en peso respecto a los reactivos y una relación molar 2.5:1 DMC/glicerina, Du *et al.* ^[9] utilizan esta cantidad de porcentaje de catalizador y relación molar para la síntesis del GC debido a esto fueron seleccionadas como puntos de partida. Se obtienen dos fases inmiscibles al finalizar la dispersión en todos los experimentos, una más densa que la otra. Fue necesario caracterizar mediante RMN ¹H cada fase del crudo de reacción para poder hacer una comparación con los espectros reportados de reactivos y producto. Los resultados marcan que el producto GC (1.40 g/cm³) y la GLI (1.26 g/cm³) sin reaccionar se encuentran concentrados en la parte inferior debido a que poseen una mayor densidad que el DMC (1.07 g/cm³).

3.3.1 Efecto de la temperatura de reacción con HSM.

Se estudió el efecto de la temperatura de reacción para favorecer la producción de GC debido a que varios autores varían la temperatura desde 25 °C a 140 °C en la reacción de transesterificación para la producción de GC. Por mencionar un ejemplo, Ochoa Gómez *et al.* ^[11] estudiaron el efecto de la temperatura a 25 °C para la reacción de transesterificación utilizando 1 % de porcentaje en peso de KOH como catalizador, GLI y DMC (en una relación molar 1:5) como reactivos en un tiempo de 90 minutos. Los autores reportan conversiones menores al 5 % y rendimiento de 13.2 % por tal motivo, con el objetivo de incrementar estas cifras decidieron aumentar la temperatura a 75 °C y así ellos obtienen rendimientos y conversiones cercanos al 100 %.

En la Figura 3.7 se muestra la tendencia de manera gráfica del efecto de la temperatura sobre la conversión, rendimiento y selectividad respectivamente. Se observa que a mayor temperatura se obtiene mayor conversión y a su vez decrece el rendimiento y selectividad. Li *et al.* reportaron un estudio cinético para obtener constantes de equilibrio químico a diferentes temperaturas de 4 rutas para la síntesis del GC, entre ellas está la transesterificación entre la GLI y DMC la cual es una reacción exotérmica por lo que - a medida que exista un incremento de temperatura la constante aumentara desplazando el equilibrio hacía la formación de productos ^[12]. En este sentido, existe un decremento del rendimiento y selectividad al aumentar la temperatura debido a la estequiometría de la reacción ya que por cada 2.5 mol de DMC y 1 mol de GLI (el cual es el reactivo limitante), se obtiene 1 mol de GC y 2 moles del producto secundario MeOH ^[12].

Por otra parte, el tiempo de reacción es de suma importancia. En el 2010, Cho *et al.* publicaron resultados para la obtención del GC vía transesterificación. Los autores trabajaron a intervalos de temperaturas entre 40 °C a 100 °C en un tiempo de 5 minutos obteniendo la máxima conversión de GC de 86% con una selectividad del 75 % del producto no deseado (MeOH), obteniendo un rendimiento del 20% del GC ^[13]. En base a esto, diversos autores concluyen que para tener un rendimiento mayor del 90% del GC el tiempo de reacción óptimo se encuentra entre los 40 min a 180 min en la catálisis homogénea ^[14-15].

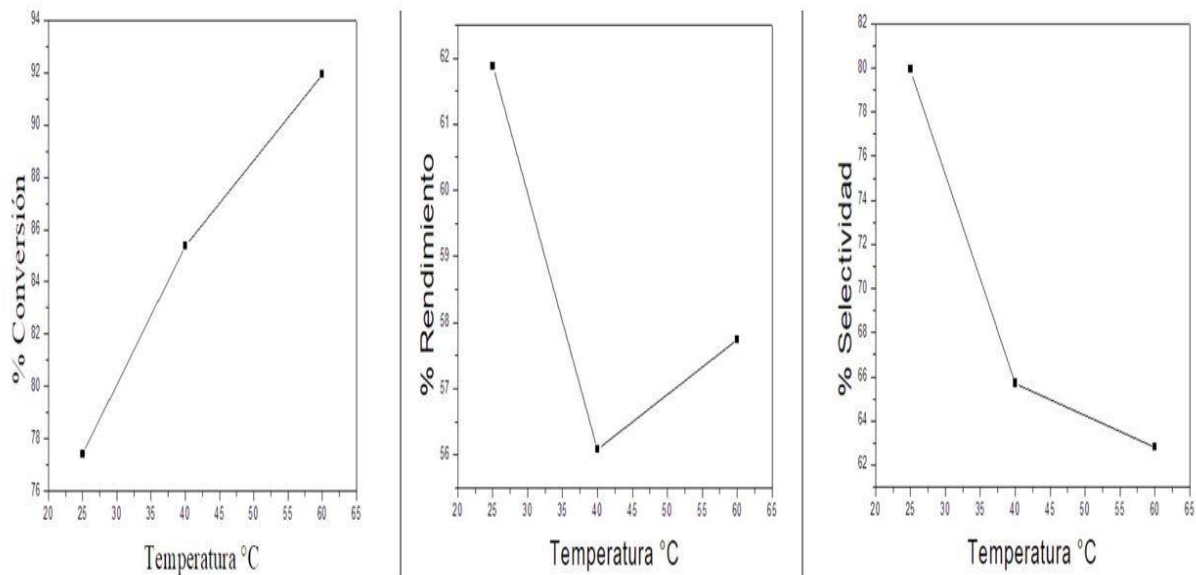


Figura 3. 8 Efecto de la temperatura de reacción.

Debido a que el aumento de la temperatura no beneficia el rendimiento y la selectividad del GC con las condiciones estándar propuestas (tiempo 10 min, 1 % en peso KOH, 2.5:1 DMC/GLI) se decidió trabajar a temperatura ambiente para el siguiente nivel de la parte experimental.

3.3.2 Efecto del tiempo de reacción con HSM

Se estudio el efecto del tiempo de dispersión para optimizar la producción de GC, ya que diversos autores han reportado tiempos entre 40 a 180 minutos en reacciones de transesterificación para la producción de GC utilizando DMC como fuente de carbonato^[16-17].

Meimei Du et al. ^[9] evaluaron el tiempo de reacción con diferentes catalizadores, a la temperatura de 80°C ,el tiempo más bajo que los autores reportaron es de 40 minutos ocupando KOH (5% en peso) como catalizador, logrando obtener conversiones del 98.7 % y rendimientos del 98.3 % .

Con el objetivo de mejorar el tiempo de reacción para la reducción de gastos energéticos y porcentajes altos de catalizador se propusieron tiempos cortos de reacción: 30 segundos, 1 3, 5, 10 y 20 minutos a 30 segundos y 1 minuto no existe formación del GC, esto es debido a que a estos tiempos el catalizador KOH aún no logra reducir la energía de

activación de la reacción. ^[12]. En las Figura 3.8 se muestra la tendencia de manera gráfica del tiempo en función de la conversión, rendimiento y selectividad respectivamente.

Se observa un aumento de 3 minutos a 5 minutos de conversión y rendimiento y una disminución de selectividad . En las reacciones reversibles el grado de avance de la reacción se encuentra limitado por el hecho de que los reactivos transformados por la reacción directa son (a medida que ésta avanza) regenerados por la reacción inversa. Transcurrido un tiempo específico de reacción se alcanzaría un estado de equilibrio donde se cambiaría el estado oscilatorio de la reacción por un estado fijo ^[12]. Es por este motivo la tendencia de las gráficas.

Cabe destacar que hay una diferencia significativa entre los 3 minutos y los 5 minutos, pasados los 5 minutos la reacción no sufre cambios mayores entre el 5%, esto es debido que el tiempo que necesita el catalizador KOH para minimizar mayormente la energía de activación de la reacción son 5 minutos ^[12].

Los resultados de la Figura 3.8 tienen similitud con Madalina et al. ^[18] ellos reportaron un estudio de la reacción de transesterificación en intervalos de tiempo de 1 a 48 h con una temperatura de 60 °C, donde la reacción llega al equilibrio a las 4 h. Los autores obtienen en 1 hora conversión del 62 %, rendimiento del 59 % y selectividad del 95% y a las 4 horas reportan un aumento de conversión de 74% y rendimiento del 80% y a su vez una disminución de la selectividad al 80 % hasta llegar al equilibrio debido a la formación de productos secundarios aunada a la estequiometría de la reacción ^[18].

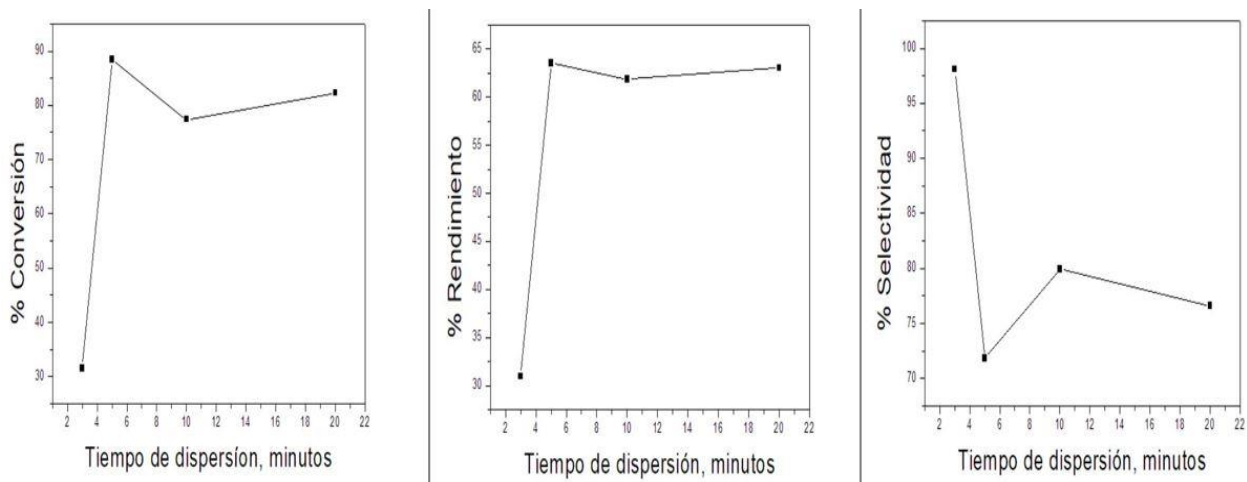


Figura 3. 9 Efecto del tiempo de reacción.

Debido a que a 5 minutos llega al equilibrio la reacción, se decidió fijar este parámetro para continuar con la sección experimental.

3.3.3 Efecto de la cantidad de catalizador con HSM.

El catalizador es de gran importancia en el proceso de transesterificación de GLI a GC ^[19]. Por tal motivo, se estudió el efecto de la cantidad de catalizador con el objetivo de encontrar la mínima cantidad posible a utilizar cumpliendo con conversiones, rendimiento y selectividades aceptables con el propósito de cumplir los lineamientos del desarrollo sustentable. Se realizó el estudio del efecto del catalizador utilizando KOH debido a que en literatura está reportado que utilizando bases fuertes como el NaOH y KOH se obtiene un mayor rendimiento del GC utilizando intervalos de temperatura altos (70 °C a 100 °C) y tiempos prolongados de reacción (40 min a 180 min) ^[9]. En la Figura 3.9 se presenta el efecto de la cantidad de catalizador.

Se observa que al aumentar el porcentaje de catalizador incrementa la conversión y el rendimiento, pero disminuye la selectividad. Al empezar con el 0.5% en peso de KOH se tiene conversión del 55 %, rendimiento del 49 % y selectividad del 88 % pero al aumentar al 1% en peso KOH se tienen conversiones del 88 %, rendimiento del 63 % y selectividad del 73 %.

De acuerdo a la publicación de Ochoa Gómez et al.^[10] el mecanismo de reacción y la relación molar involucradas en la transesterificación es de gran importancia ya que al trabajar con un exceso de fuente de carbonato (DMC/GLI 2.5:1) y una cantidad adecuada de catalizador a ocupar solo habrá una desprotonación de un solo grupo -OH de la GLI , desplazándose la reacción hacía los productos, aumentando la selectividad, sin embargo , al superar la cantidad de catalizador del 1.5 % en peso KOH y no modificar la relación molar va a existir un exceso de catalizador dónde el KOH va a desprotonar a más de un grupo -OH de la GLI, ocasionando que se forme un grupo intermediario (2-3 dihidroxipropil-metil carbonato) el cual afecta la selectividad de la reacción ^[10].

Un proceso similar realizaron los autores Madalina *et al.*^[18], ellos utilizaron enzimas de lipasa como catalizador en la reacción de transesterificación entre GLI y DMC con una temperatura de 60 °C, tiempo de 48 h y relación molar 10:1 DMC/GLI , los resultados de los autores son similares a los reportados en la Figura 3.9 , donde ellos varían la cantidad de catalizador en el intervalo de 3 % a 26 % ,empiezan con una conversión del 42 % , un rendimiento del 40% y una selectividad del 100 % con el 3 % en peso de catalizador a medida que aumentan la cantidad de catalizador observan un aumento de la conversión y rendimiento a medida que ocurre un descenso de la selectividad debido a la cinética de la reacción para lograr llegar al equilibrio. Al 12 % en peso de catalizador obtuvieron una conversión del 60%, rendimiento del 80% y selectividad del 75% hasta que la reacción llega al equilibrio, pero al superar el 15% en peso del catalizador observan un descenso de todos los parámetros a estudiar (conversión, rendimiento y selectividad) , los autores adjudican que un exceso de catalizador de enzimas de lipasa bloquea los sitios catalíticos desplazando la reacción hacia el lado de los reactivos.

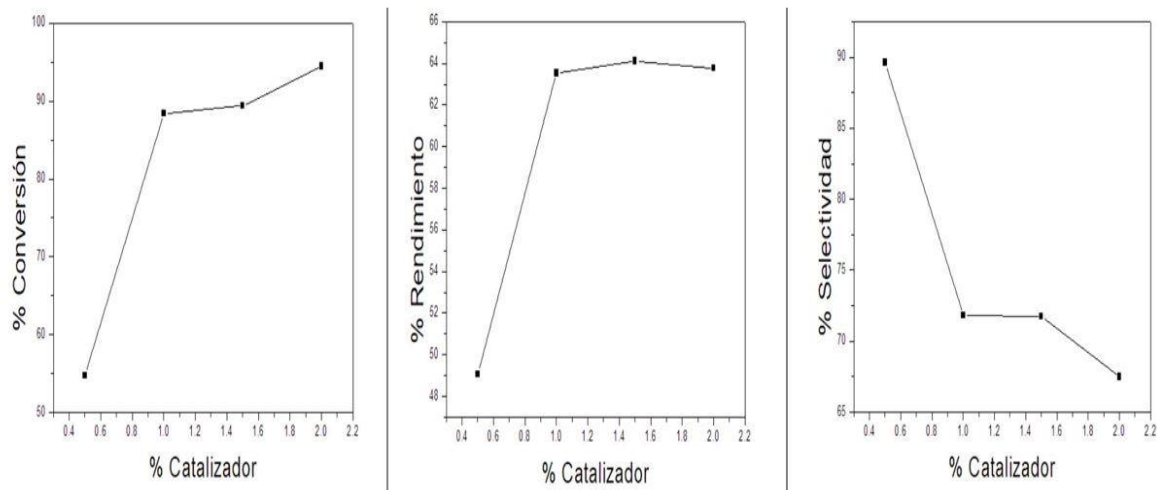


Figura 3. 10 Efecto de la cantidad de catalizador.

3.3.4 Efecto de la relación molar DMC/GLI con HSM.

El efecto de la relación molar en la reacción de transesterificación entre la GLI y DMC es un factor que debe ser considerado para la síntesis del GC [20]. En este proceso los reactivos no son miscibles y la reacción es reversible por lo cual es necesario suministrar un exceso de DMC para tener efectos positivos en la conversión, rendimiento y selectividad [21]. La Figura 3.10 muestra la variación de la relación molar DMC/GLI 1.5:1; 2:1 y 2.5:1, se da a conocer que relaciones abajo de 2.5:1 generan conversiones, rendimientos y selectividades menores mostrando un ascenso a medida que es aumentada la cantidad de DMC.

Diversos autores han reportado la síntesis del GC por medio de la reacción de transesterificación utilizando relaciones molares de DMC/GLI en un intervalo de 2-5 :1 reportando que el intervalo 2-5:1 DMC/GLI es el adecuado para desplazar el equilibrio químico hacia la formación del GC para una mayor conversión de GLI en un menor tiempo de reacción [22-23].

Por poner un ejemplo, Li *et al* realizaron un estudio estequiométrico de la reacción de transesterificación utilizando relaciones molares de 1:1 DMC/GLI y 2.5:1 DMC/GLI, con condiciones de reacción fijas de : temperatura 60 °C y un tiempo de reacción de 120 minutos; ellos reportan para el experimento 1:1 : conversión 71 %, rendimiento 69 % y para

el experimento 2:1: conversión del 98 % y rendimiento del 95 %. Los autores concluyen que es necesario un exceso de DMC para incrementar el rendimiento del GC [20] .

Por otra parte, un aumento en la cantidad de DMC por encima de la relación molar 5:1 tendría un efecto negativo sobre el rendimiento del GC ya que se produciría un subproducto no deseado: carbonato de diglicerol (GDC) [25] .

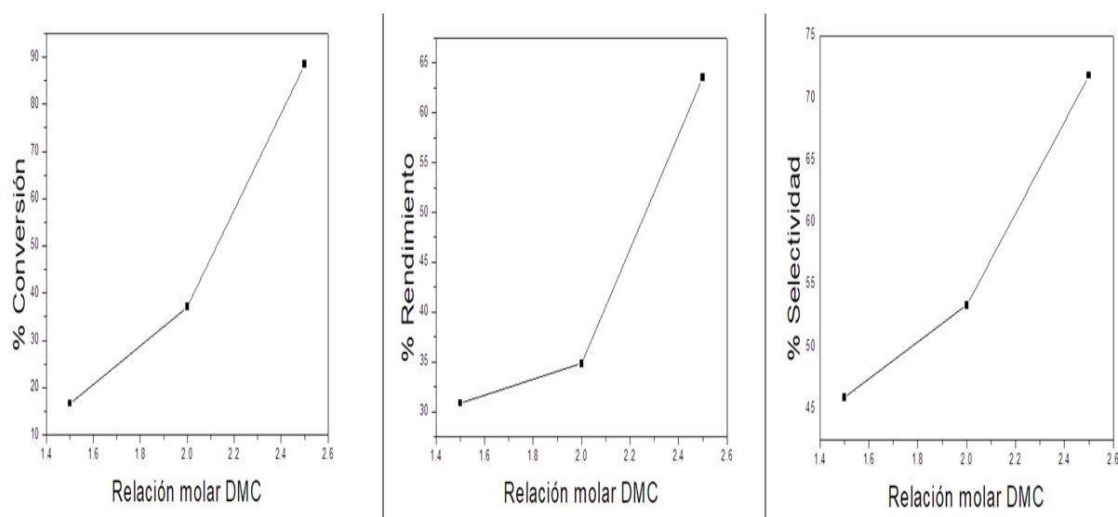


Figura 3. 11 Efecto de la Relación molar DMC.

3.4 Mecanismo de reacción vía transesterificación.

Ochoa Gómez *et al.* [10] y Sonnati *et al.* [26] proponen un mecanismo de reacción general en la síntesis del GC vía transesterificación utilizando una base fuerte como catalizador. En este trabajo de investigación se propone un mecanismo de reacción particular utilizando la base fuerte: KOH como catalizador el cual se muestra en la Figura 3.11.

El mecanismo de reacción se divide en 4 etapas principales: 1) La adición de la base fuerte KOH con el objetivo de desprotonar un hidrógeno del -OH de la GLI formando la sal de glicerato de potasio junto con la formación de agua; 2) En una segunda etapa de la reacción el DMC es adicionado al glicerato de potasio dónde ocurre una adición nucleofílica al carbono del grupo carbonilo del DMC desplazando al metóxido el cual se estabiliza con el ion metálico K; 3) El metóxido de potasio extraí un protón de agua del medio, regenerándose el catalizador KOH; 4) Finalmente en una cuarta etapa, finaliza la reacción

de transesterificación con la sustitución del grupo OH más cercano al carbonilo para lograr la formación de un anillo de 5 miembros.

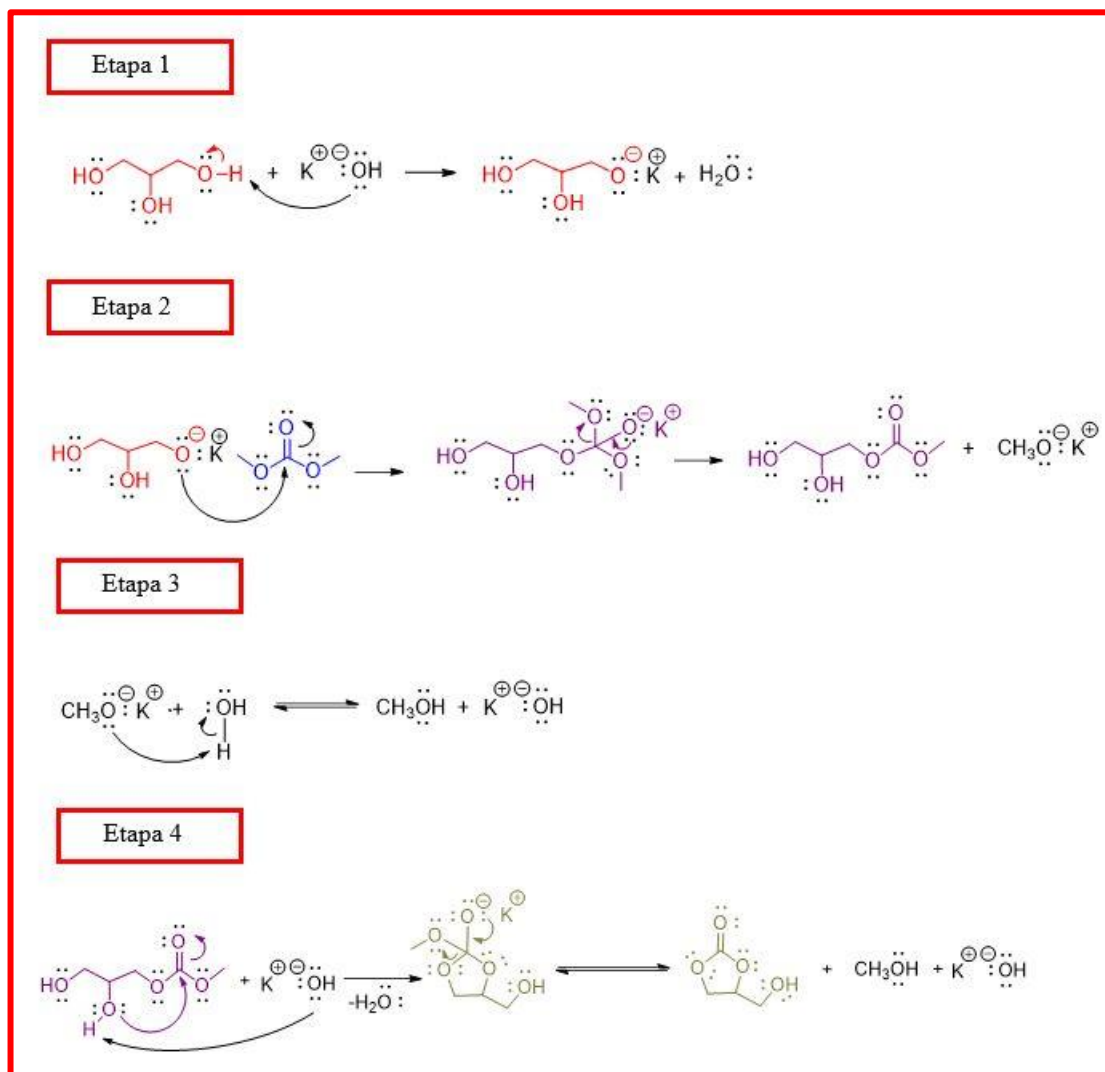


Figura 3. 12 Mecanismo de reacción vía transesterificación utilizando KOH como catalizador.

3.5 Mecanismo de reacción vía transesterificación asistido con HSM.

En este trabajo de investigación se propone la siguiente vía de reacción en la transesterificación entre el DMC y la GLI utilizando una base fuerte para cumplir con el proceso catalítico: KOH, con las siguientes condiciones de reacción: 8000 rpm, 5 minutos, temperatura y presión atmosférica, mediante la dispersión de alta trasquilación (HSM).

Debido a la inmiscibilidad de los reactivos DMC, GLI y KOH, la reacción fue asistida por dispersión de alta trasquilación produciendo una emulsión entre ellos ocasionando la formación de nanogotas (NG) de GLI/KOH encapsuladas en el DMC y viceversa causando una dispersión homogénea. Pasado el tiempo de reacción, las NG de menor densidad (DMC sin reaccionar) se rompen por la diferencia de densidades del GC, en un proceso llamado agregación. Posteriormente, las NG de DMC y el GC se someten a la unión de unas con otras debido a la energía cinética liberada durante las coaliciones. Después, las NG chocan perdiendo su identidad pasando a formar parte de NG de mayor tamaño debido a la energía de choque, que es el fenómeno denominado coalescencia. Finalmente, ocurre una separación de fases donde el reactivo en exceso DMC sin reaccionar se encuentra en la parte superior y el GC obtenido en el fondo. Los resultados de RMN ^1H muestran que el subproducto metanol sufre evaporación debido a la energía cinética provocada por el choque de las NG.

Las NG permitieron un contacto efectivo entre los reactivos, minimizando la transferencia de masa y desplazando el equilibrio de la reacción para obtener GC. Este proceso es favorecido por aumentar la eficiencia del catalizador, y obtener el GC en un tiempo de 5 min a condiciones normales de presión y temperatura. La Figura 3.13 muestra el mecanismo propuesto para la producción de GC mediante la dispersión de alta trasquilación.

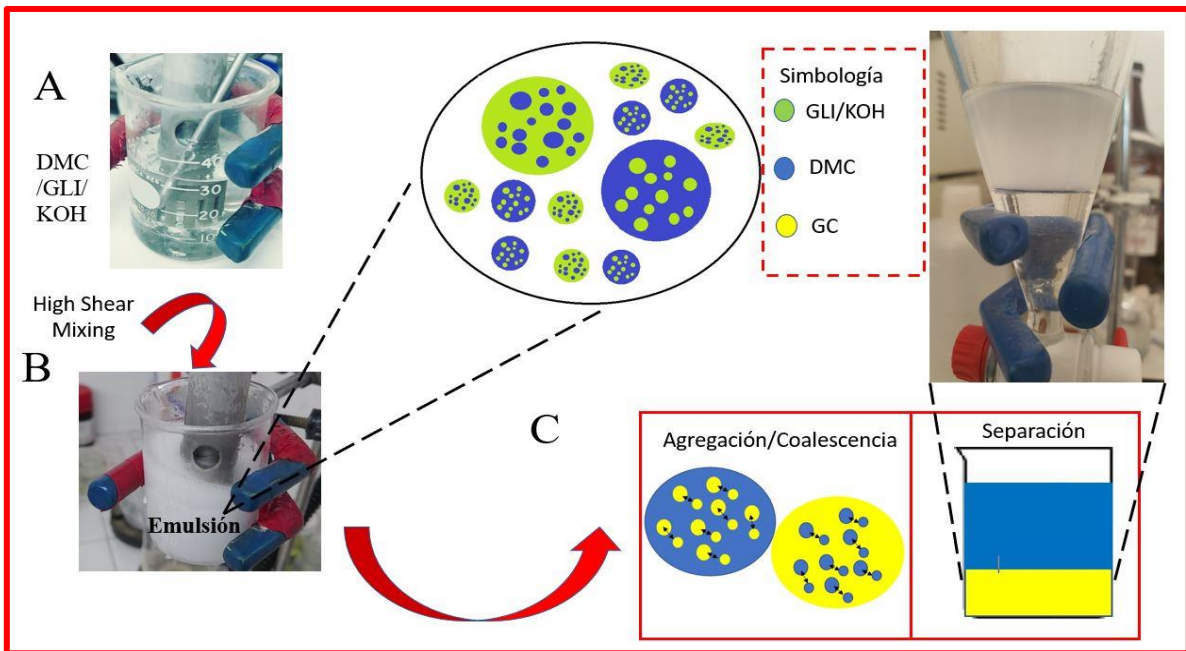


Figura 3. 13 Mecanismo propuesto para la producción de GC mediante HSM

Bibliografía

- [1] Ramírez, N., López, M., Ríos, C. (2017). Effect of short wave ultraviolet radiation on selected properties of edible films formulated with pomegranate juice and chitosan. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 17, 63-73.
- [2] Caicedo, C. H., Ayala, G., Agudelo, A. C. y Vargas, R. A. (2010). Effect of glycerol on the electrical properties, phase behavior and water vapor permeability in films based on potato starch. *Revista Colombiana de Física* 42, 439-448.
- [3] Yuan, Z., Qin, W., & Ma, P. (2018). Purification of Crude Glycerol using Acidification : Effects of Acid Types and Product Characterization, *Austin Chemical engineering* , 1, 1–7.
- [4] Duffy, W. G.(1999). *Black Hills Streams of the South Dakota Academy of Science*. London, France, vol 78, 115-116.
- [5] Socatres G. (2001). *Infrared and raman Characteristic Group Frequencies*. Weinheim, Germany: Wiley editorial.
- [6] Gómez, J., Ramírez, C., Gómez, O. (2012). Synthesis of glycerol 1,2-carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate using triethylamine as a facile separable homogeneous catalyst. *Green chemistry*, 14, 3368-3376.
- [7] Roschat, W., Phewphong, S., Kaewpuang, T., & Promarak, V. (2018). Synthesis of glycerol carbonate from transesterification of glycerol with dimethyl carbonate catalyzed by CaO from natural sources as green and economical catalyst. *Material Today.*, 5(6), 13909–13915.
- [8] J.W: Akitt and B.E. Mann. (2000). *NMR and chemistry : An introduction to modern NMR spectroscopy*. London, France: Stanley Thornes.
- [9] Du, M., Li, Q., Dong, W., Geng, T., & Jiang, Y. (2012). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by K_2CO_3/MgO . *Research on chemical intermediates*, 38(3–5), 1069–1077.
- [10] Gómez, J., Ibarreta, L., Pesquera, R. (2009). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification : Catalyst screening and reaction optimization, *Applied Catalysis A: General*, 366, 315-324.
- [11] Gómez, J., Gómez, A., Ramírez, C. (2012). A brief review on industrial alternatives for the manufacturing of glycerol carbonate. *Org. Process Res. Dev.*, 16, 389-399.

- [12] Li, J., Wang, T. (2011). Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol. *Journal of chemical thermodynamics*, 43, 731-736.
- [13] Cho, H., Kwon, H., Tharun, J. (2010). Synthesis of glycerol carbonate from ethylene carbonate and glycerol using immobilized ionic liquid catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(5), 679-683.
- [14] Liu, P., Derchi, M., Hensen, E. (2013). Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over MgAl mixed oxide catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 467, 124-131.
- [15] Álvarez, M., Pliskova, M., Sagarra, A. (2012). Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol in a continuous system using supported hydrotalcites as catalyst. *Applied Catalysis Environmental*, 113-114, 212-220.
- [16] Simanjuntak, F., Lee, S. (2011). Cao-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species. *Applied Catalysis Environmental*, 401, 220-225.
- [17] Gade, S., Munshi, M., Cherawalla, B. (2012). Synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate using ionic liquid as a catalyst. *Catal Commun*, 27, 184-188.
- [18] Madelina, T., Loredana, P., Simona, C. (2012). Efficient bio-conversion of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by lipase extracted from *Aspergillus niger*. *Green chemistry*, 478-482.
- [19] Herseczki, Z., Tamás, V. (2009). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol, a by-product of biodiesel production. *Chem Reactor*, 7, 313-316.
- [20] Li, J., Wang, T. (2010). Coupling reaction and azeotropic distillation for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate. *Chemical Engineering and Processing*, 49(5), 530-535.
- [21] Malyadri, M., Jagadeeswaraiyah, K., Sai, P. (2011). Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over Mg/Al/Zr catalyst. *Applied Catalysis Environmental*, 401, 153-157.
- [22] Bai, R., Zhang, H., Wang, S. Synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate over a highly efficient and easily available solid catalyst NaAlO₂. *Green chemistry*, 5-22.

- [23] Singh, D., Reddy, B., Ganesh, A. (2014). Zinc/lanthanum Mixed-Oxide Catalyst for the Synthesis of Glycerol Carbonate by Transesterification of Glycerol. *Green Chemistry*, 402-406.
- [24] Fotourehchi, Z. (2017). Sustainable development. *Iranian Economic Review*, 21(3), 583-601.
- [25] Rokicki, G., Rakoczy, P., Parzuchowsky, P. (2005). Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: Glycerol carbonate. *Green Chemistry*, 7, 529-539.
- [26] Sonnati, M., Amigoni, S., Darmanin, T. (2012). Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: Synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chemistry*, 15, 283-306.

Conclusiones

En este trabajo de investigación se propuso implementar la dispersión de alta trasquilación para la síntesis del carbonato de glicerol a partir de una emulsión entre la glicerina y el DMC utilizando KOH como catalizador, la encapsulación de estos reactivos minimizó la transferencia de masa y desplazó la reacción hacía el lado de los productos en un tiempo de 5 minutos y a condiciones de presión y temperatura atmosférica. Los resultados fueron sustentados con la técnica de RMN ^1H obteniéndose las siguientes conclusiones:

1. A pesar de existir un equilibrio a los 40 °C es conveniente trabajar a temperatura ambiente ya que con ella se logra el mayor rendimiento y selectividad del GC consiguiendo un ahorro energético.
2. No es necesario trabajar a un tiempo de dispersión mayor a 5 minutos , la dispersión permitió aumentar la eficiencia del catalizador logrando conversión, rendimiento y selectividad aceptables para la obtención del GC.
3. La cantidad de catalizador es afectada con la relación molar utilizada, el 1 % en peso de KOH es adecuado para una relación molar 2.5:1 DMC/GLI.
4. La conversión, rendimiento y selectividad son fuertemente afectadas por la relación molar y la cantidad de exceso de la fuente de carbonato utilizada para la reacción, una relación molar menor al 2.5:1 DMC/GLI no favorece la síntesis del GC.
5. Comparado con el método convencional las ventajas de este proceso son las siguientes:

Ocupa un menor tiempo de reacción para lograr la síntesis del GC (5 minutos).

No es necesario un aumento de temperatura mayor a 25 °C para favorecer la reacción.

No se necesita más del 1 % en peso de KOH para obtener resultados favorables.

Es posible trabajar una relación 1: 2.5 (GLI: DMC) con temperatura ambiente (25 °C), tiempo de 5 minutos , al 1 % en peso de KOH, lo cual hasta el momento no está reportado.