



eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol, CO₂ y sus derivados.

Olga Gómez de Miranda Jiménez de Aberasturi

2012

SÍNTESIS DE CARBONATO DE GLICEROL A PARTIR DE GLICEROL, CO₂ Y SUS DERIVADOS

**Memoria
que para optar
al grado de Doctor
presenta**

OLGA GÓMEZ DE MIRANDA JIMÉNEZ DE ABERASTURI

Directores:

Dr. Jose Ramón Ochoa Gómez

Dr. María del Carmen Villarán Velasco



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Jose Ramón, porque sin él, probablemente este trabajo no hubiera llegado a buen término.

A Borja, por su paciencia y por estar siempre ahí, sujetándome cuando me he podido ir abajo.

A mis compañeros, en especial a Leire, que para todo tiene una sonrisa, y eso no tiene precio.

A Fundación Leia C. D. T y Tecnalía Research&Innovation, por facilitarme las instalaciones y medios para realizar esta tesis.

A mis padres, por tantas cosas.

A todos los que me llamasteis, a los que me habéis hecho sentir que os tenía tan cerca.

A Izaro, una estrellita que me ilumina todas las mañanas.

A todos, Gracias.

...El que tenga una Canción tendrá tormenta

el que tenga Compañía soledad

el que siga buen camino tendrá Sillas

peligrosas que lo inviten a parar

Pero vale la Canción buena tormenta

y la Compañía vale Soledad

siempre vale la Agonía de la prisa

aunque se llene de Sillas la Verdad

Historia de las Sillas. S. Rodríguez.

PUBLICACIONES:

- ✓ J. R. Ochoa-Gómez, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera, C. Ramírez-López, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, M. C. Villarán-Velasco. *Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization*, Applied Catalysis A: General, 366 (2009) 315–324.
- ✓ O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, J. R. Ochoa-Gómez, A. Pesquera-Rodríguez, C. Ramírez-López, A. Alonso-Vicario, J. Torrecilla-Soria, *Solvent-free synthesis of glycerol carbonate and glycidol from 3-chloro-1,2-propanediol and potassium (hydrogen)carbonate*. J. Chem. Tech. Biotech. 85 (2010) 1663-1670.
- ✓ J. R. Ochoa-Gómez, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, C. Ramírez-López, J. Nieto-Maestre, B. Maestro-Madurga, M. Belsué, *Synthesis of glycerol carbonate from 3-chloro-1,2-propanediol and carbon dioxide using triethylamine as both solvent and CO₂ fixation-activation agent*. Chem. Eng. J. 175 (2011) 505-511.
- ✓ Jose R. Ochoa-Gómez, Olga Gómez-Jiménez-Aberasturi, Camilo Ramírez-López and Mikel Belsué. *A brief review on industrial alternatives for the manufacturing of glycerol carbonate, a green chemical*. Organic Process Research & Development. 16 (2012) 389-399.

Contribuciones a congresos.

- ✓ J. R. Ochoa-Gómez, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, C. Ramírez-López, J. Nieto-Maestre, S. Gil-Río, B. Maestro-Madurga, J. Torrecilla-Soria, M. Belsué. *An industrial approach to the manufacturing of glycerol carbonate: Some synthetic alternatives*. 9th Green Conference. September 2011. Alcalá de Henares.
- ✓ O. Gómez, C. Ramírez, P. Rio, L. Lorenzo, J.R. Ochoa, J. Torrecilla. "Valorization of glycerol by synthesis reactions using catalytic methods." Póster. RRB3, Ghent, Bélgica. Junio 2007.
- ✓ O. Gómez, J. R. Ochoa, C. Ramírez, T. Dietrich, L. Lorenzo, J. Torrecilla, M. C. Villarán, A. Alonso. *Glycerol Carbonate Synthesis as a Green Substitute of Petroleum Derivatives*. Póster+artículo. 17th European Biomass Conference & Exhibition. Proceedings, VP2.7.6, pp 1602-1605 (2009). ISBN 978-88-89407-57-3. Hamburg (Germany).

SÍNTESIS DE CARBONATO DE GLICEROL A PARTIR DE GLICEROL, CO₂ Y SUS DERIVADOS

ÍNDICE:	i
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE ESQUEMAS	xi
ABREVIATURAS	xiii
RESUMEN EJECUTIVO	1
1.- INTRODUCCIÓN	9
1.1.- LA PROBLEMÁTICA DEL CO₂ Y EL GLICEROL	13
1.1.1.- La problemática del CO₂: el efecto invernadero	13
1.1.2.- La problemática del glicerol	18
1.2.- OPORTUNIDADES: CO₂ Y GLICEROL COMO MATERIAS PRIMAS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA	20
1.2.1.- El CO₂ como materia prima en síntesis orgánica	20
<i>1.2.1.1.- Usos tradicionales</i>	20
<i>1.2.1.2.- Nuevos usos</i>	22
1.2.2.- El glicerol, plataforma para obtención de compuestos y energía	30
<i>1.2.2.1.- Usos tradicionales</i>	31
<i>1.2.2.2.- Nuevos usos</i>	32
1.2.3.- ¿Por qué carbonato de glicerol?	35
2.- OBJETIVOS	39
3.- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	43
3.1.- RUTAS DE SÍNTESIS DE CARBONATO DE GLICEROL	45
3.1.1.- Transesterificación	45
3.1.2.- Carbonilación oxidativa	49
3.1.3.- Glicerolisis con urea	49

3.1.4.- Reacción entre glicerol y CO₂. Carbonatación directa	51
3.1.5.- Uso de polietilenglicol (PEG) como medio para la síntesis	54
3.1.6.- Reacciones a partir de carbonatos inorgánicos	55
3.1.7.- Preparación de carbonatos cíclicos a partir de halohidrinás	56
3.1.8.- Purificación del carbonato de glicerol	59
3.2.- DERIVADOS DEL CARBONATO DE GLICEROL Y OTROS CARBONATOS CÍCLICOS	60
3.3.- GLICIDOL	65
3.3.1.- Síntesis industrial de glicidol	65
3.3.2.- Otros procesos de síntesis de glicidol	66
3.3.3.- Reacciones del glicidol	66
4.- ESTRATEGIA DE SÍNTESIS	69
5.- PARTE EXPERIMENTAL	73
5.1.- REACCIONES	75
5.1.1.- Transesterificación entre glicerol y DMC	75
<i>5.1.1.1.- Preparación de los catalizadores</i>	75
5.1.2.- Transesterificación entre glicerol y DMC con TEA como catalizador	77
<i>5.1.2.1.- Procedimiento de reacción</i>	77
5.1.3.- Reacción entre 3-cloro-1,2-propanodiol y carbonato o bicarbonato de potasio	77
<i>5.1.3.1.- Materiales</i>	77
<i>5.1.3.2.- Procedimiento de reacción</i>	77
<i>5.1.3.3.- Cálculos</i>	78
5.1.4.- Reacción entre 3-cloro-1,2-propanodiol y CO₂ usando TEA como agente absorbente-activante de CO₂	79
<i>5.1.4.1.- Materiales</i>	79
<i>5.1.4.2.- Procedimiento de reacción</i>	79

5.2.- MÉTODOS ANALÍTICOS	80
5.2.1.- Cromatografía de gases	80
5.2.1.1.- <i>Con agente derivatizante en columnas apolares</i>	80
5.2.1.2.- <i>Análisis directo en columnas polares</i>	81
5.2.2.- Medida de la viscosidad	82
5.2.3.- Espectroscopia de infrarrojos	83
5.2.4.- Termogravimetría	85
5.2.5.- Análisis por espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES)	87
6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	89
6.1.- TRANSESTERIFICACIÓN ENTRE GLICEROL Y DMC	91
6.1.1.- Selección de catalizadores. Estudio exploratorio	91
6.1.1.1.- <i>Catalizadores ácidos</i>	92
6.1.1.2.- <i>Catalizadores básicos</i>	94
6.1.2.- Selección del catalizador	99
6.1.3.- Estudio de optimización	99
6.1.4.- Conclusiones	107
6.2.- TRANSESTERIFICACIÓN ENTRE GLICEROL Y DMC CON TEA COMO CATALIZADOR	109
6.2.1.- Diseño de experimentos	110
6.2.2.- Conclusiones	114
6.3.- REACCIÓN ENTRE 3-CLORO-1.2-PROPANODIOL Y CARBONATO O BICARBONATO DE POTASIO	114
6.3.1.- Influencia de la fuente de carbonatación a diferentes temperaturas	116
6.3.2.- Influencia del tiempo de reacción	122
6.3.3.- Influencia de la relación molar de HAL: carbonato (o bicarbonato)	124
6.3.4.- Conclusiones	126

6.4.- REACCIÓN ENTRE 3-CLORO-1,2-PROPANODIOL Y CO₂ USANDO TEA COMO AGENTE ABSORBENTE-ACTIVANTE DE CO₂	127
6.4.1.- Influencia de la relación molar de TEA/HAL	128
6.4.2.- Influencia de la temperatura	131
6.4.3.- Influencia de la presión de CO₂	133
6.4.4.- Influencia del tiempo de reacción	134
6.4.5.- Origen del glicerol	135
6.4.6.- Mecanismo de reacción	136
6.4.7.- Conclusiones	140
7.- ANÁLISIS COMPARATIVO	143
7.1.- SÍNTESIS DIRECTA DE CARBONATO DE GLICEROL A PARTIR DE GLICEROL Y CO₂	146
7.2.- RUTAS DE SÍNTESIS DE CARBONATO DE GLICEROL INDIRECTAS	148
7.2.1.- Carbamoilación/carbonatación del glicerol con urea	149
7.2.2.- Transesterificación entre carbonato de etileno (EC) o carbonato de Dimetilo (DMC) y glicerol	150
7.2.3.- Reacción entre haloderivados de glicerol con (bi)carbonatos alcalinos	155
7.2.4.- Reacción entre 3-cloro-1,2-propanodiol y CO₂	156
7.2.5.- Análisis comparativo	157
8.- TRABAJO FUTURO	161
8.1.- NUESTRO PLANTEAMIENTO	164
9.- CONCLUSIONES	167
BIBLIOGRAFÍA	171
ARTÍCULOS PUBLICADOS	183

ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 1.	Trayectorias futuras de las emisiones de CO ₂ .	14
Figura 2.	Distribución de las emisiones de CO ₂ .	16
Figura 3.	Utilización del CO ₂ en procesos químicos.	23
Figura 4.	Síntesis de carbonato de propileno a partir de su correspondiente epóxido.	24
Figura 5.	Síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos empleando como catalizadores sales de amonio cuaternario.	25
Figura 6.	Formación de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos en sc-CO ₂ .	26
Figura 7.	Síntesis de carbonato de estireno a partir de estireno y CO ₂ por oxobromación.	27
Figura 8.	Carboxilación oxidativa de estireno para formar carbonato de estireno.	27
Figura 9.	El ciclo de cloruro para la síntesis de DMC, vía la ruta de fosgeno.	28
Figura 10.	Síntesis de DMC a partir de carbonato de etileno.	29
Figura 11.	Síntesis de glicerol a partir de epiclorhidrina.	30
Figura 12.	Distribución de los usos tradicionales del glicerol en el año 1995.	31
Figura 13.	Nuevas aplicaciones del glicerol.	32
Figura 14.	Síntesis de epiclorhidrina a partir de glicerol. Proceso Epicerol® de Solvay.	34
Figura 15.	Principales aplicaciones del carbonato de glicerol.	37
Figura 16.	Síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y fosgeno.	37
Figura 17.	Síntesis industrial de carbonato de glicerol.	38
Figura 18.	Transesterificación de glicerol con DMC.	45
Figura 19.	Transesterificación de glicerol con carbonato de dietilo.	48
Figura 20.	Síntesis de carbonatos por alcoholisis de urea.	49
Figura 21.	Síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y urea.	50
Figura 22.	Síntesis directa de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO ₂ .	51
Figura 23.	Posible mecanismo de reacción propuesto por George et al., para la síntesis de carbonato de glicerol.	53

Figura 24.	Síntesis de carbonatos de alquilo por reacción con K_2CO_3 en presencia de éteres corona: mecanismo de reacción propuesto por Rokicki et al.	56
Figura 25.	Síntesis de carbonatos cíclicos a partir de halohidrinas, con acetonitrilo como disolvente.	57
Figura 26.	Síntesis de carbonato de glicerol a partir de epihalohidrinas y $KHCO_3$ en presencia de éteres corona.	57
Figura 27.	Potenciales aplicaciones del carbonato de glicerol debido a la reactividad de la fracción hidroxilo.	60
Figura 28.	Síntesis de glicidol a partir de carbonato de glicerol.	62
Figura 29.	Síntesis de ésteres de poliglicerol derivados de ácidos grasos C_6 - C_{22} .	62
Figura 30.	Síntesis de nuevos poliéteres alifáticos hiperramificados a partir de carbonato de glicerol.	63
Figura 31.	Síntesis de NIPUs a partir de di(glicerol carbonato)s y diaminas.	64
Figura 32.	Productos de polimerización de glicidol.	67
Figura 33.	Combinación de materias primas para la síntesis indirecta de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO_2 a través derivados de los mismos fácilmente sintetizables.	71
Figura 34.	Cromatograma de reacción en columna CPSIL8CB. Condiciones: HAL/ K_2CO_3 3/1; T: 100°C, t: 2 h. Los picos corresponden a los derivados sililados de los compuestos que se indican en la Figura.	81
Figura 35.	Cromatograma de reacción en columna DBWAX. Condiciones: RM TEA/Glicerol; 0,5, DMC/Glicerol/; 6, T: 70°C, t=2 h.	82
Figura 36.	Curva de calibrado para la cuantificación de carbonato de glicerol (%) según FTIR.	84
Figura 37.	Espectro de absorbancia FTIR para una muestra sintética de composición 40/60 en peso de carbonato de glicerol/glicerol.	85
Figura 38.	Análisis termogravimétricos en aire de muestras calcinadas de (a) CaO, (b) $Ca(OH)_2$, (c) $CaCO_3$, Velocidad de calentamiento: 5°C/min, T final 900°C.	86
Figura 39.	Variación en la conversión y rendimiento con el tiempo para una reacción catalizada por H_2SO_4 .	93
Figura 40.	Variación en la conversión (C) y rendimiento (R) con el tiempo para una reacción catalizada por H_2SO_4 .	103

Figura 41.	Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para diferentes reacciones descritas en la Tabla 7.	106
Figura 42.	Evolución de los reactivos y productos de la reacción.	113
Figura 43.	Transesterificación entre TEA, DMC y glicerol en cuatro etapas.	114
Figura 44.	Influencia de la temperatura en el rendimiento de carbonato de glicerol a partir de K_2CO_3 , y a partir de $KHCO_3$.	117
Figura 45.	Influencia de la temperatura en los rendimientos relativos de glicidol y glicerol a partir de K_2CO_3 , y a partir de $KHCO_3$.	120
Figura 46.	Influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de carbonato de glicerol a partir de K_2CO_3 y a partir de $KHCO_3$.	123
Figura 47.	Influencia del tiempo de reacción en las relaciones molares de glicidol/carbonato de glicerol y glicerol/carbonato de glicerol a partir de K_2CO_3 y a partir de $KHCO_3$.	124
Figura 48.	Influencia de la relación molar 3-cloro-1,2-propanodiol: K_2CO_3 (o $KHCO_3$), en el rendimiento de carbonato de glicerol.	125
Figura 49.	Influencia de la relación molar HAL: K_2CO_3 (o $KHCO_3$), en las relaciones molares:(otros productos/carbonato de glicerol), para tiempo de reacción de 2 h.	126
Figura 50.	Conversión y rendimiento en función de la relación molar de TEA/HAL.	129
Figura 51.	Variación de la conversión y rendimiento a carbonato de glicerol con la temperatura.	131
Figura 52.	Variación de la conversión y rendimiento a carbonato de glicerol con la temperatura.	133
Figura 53.	Variación en la conversión y rendimiento de carbonato de glicerol con el tiempo de reacción.	134
Figura 54.	Variación de la conversión y rendimiento de carbonato de glicerol con el contenido en agua.	135
Figura 55.	Síntesis directa de carbonato de glicerol a partir de CO_2 y glicerol.	146
Figura 56.	Estrategia de síntesis indirecta: combinaciones de materias primas.	148
Figura 57.	Síntesis de carbonato de glicerol por carbamoylación/carbonilación del glicerol con urea.	149
Figura 58.	Diagrama de flujo simplificado del proceso desarrollado por Aresta et al.	150

Figura 59.	Síntesis de carbonato de glicerol por transesterificación entre EC o DMC y glicerol empleando catalizadores básicos.	152
Figura 60.	Diagrama de flujo simplificado para el proceso desarrollado por Ochoa-Gómez et al.	154
Figura 61.	Síntesis de carbonato de glicerol a partir de 3-cloro-1,2-propanodiol (HAL) y K_2CO_3 o $KHCO_3$.	155
Figura 62.	Síntesis de carbonato de glicerol a partir de EPI y $KHCO_3$.	156
Figura 63.	Diagrama de proceso simplificado para producción de carbonato de glicerol a partir de 3-cloro-1,2-propanodiol, CO_2 y TEA, desarrollado por Ochoa et al.	157
Figura 64.	Formación de carbonato de glicerol por esterificación directa entre glicerol y CO_2 .	163

ÍNDICE DE TABLAS:

Tabla 1.	Evolución de las emisiones de GEI procedentes del transporte en las últimas dos décadas.	15
Tabla 2.	Capacidad de producción europea de biodiésel en el año 2009.	17
Tabla 3.	Propiedades fisicoquímicas de las resinas empleadas como catalizadores.	76
Tabla 4.	Experimentos con catalizadores ácidos.	93
Tabla 5.	Experimentos con catalizadores básicos heterogéneos.	94
Tabla 6.	Experimentos con catalizadores básicos homogéneos.	95
Tabla 7.	Matriz experimental factorial 2^3 con un punto central y resultados de la síntesis de carbonato de glicerol con CaO sin calcinar como catalizador.	100
Tabla 8.	Influencia de los factores en la conversión y el rendimiento.	101
Tabla 9.	Experimentos diseñados para alcanzar 100% de conversión.	103
Tabla 10.	Reutilización del catalizador.	105
Tabla 11.	Matriz experimental del diseño factorial 2^3 y resultados obtenidos.	111
Tabla 12.	Reacciones realizadas para determinar el mecanismo de reacción.	137
Tabla 13.	Análisis comparativo de la aplicabilidad industrial de los distintos procesos de fabricación de carbonato de glicerol.	158

ÍNDICE DE ESQUEMAS:

Esquema 1.	Mecanismo de reacción catalizado por una base.	96
Esquema 2.	Mecanismo de reacción simplificado para la síntesis de carbonato de glicerol a partir de HAL y K_2CO_3 .	118
Esquema 3.	Mecanismo de reacción simplificado para la síntesis de carbonato de glicerol a partir de HAL y $KHCO_3$.	118
Esquema 4.	Mecanismo de reacción para la síntesis de glicidol a partir de 3-cloro-1,2-propanodiol en medio básico.	121
Esquema 5.	Posible mecanismo simplificado de reacción.	138
Esquema 6.	Mecanismo alternativo de reacción simplificado en presencia de trazas de agua.	139
Esquema 7.	Reacción entre glicerol y CO_2 supercrítico con catalizadores bifuncionales.	165

ABREVIATURAS:

ΔC (%): incremento porcentual de la conversión

ΔF (%): incremento en el factor entre el nivel superior y el inferior

ΔR (%): incremento porcentual del rendimiento

BPA: bisfenol A

C (%): conversión

cat: catalizador

C_b (%): conversión cuando todos los factores se encuentran en el nivel inferior

CG: carbonato de glicerol

DMC: carbonato de dimetilo

DMF: dimetilformamida

DMSO: dimetilsulfóxido

EC: carbonato de etileno

ec: ecuación

EG: etilenglicol

EPI: epiclorhidrina

exp: experimento

FTIR: espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

G: glicerol

GEIs: Gases de efecto invernadero

Gly: glicidol

GTBE: gliceril terc-butil éter

HAL. Halohidrina; 3-cloro-1,2-propanodiol

HATR: reflectancia total atenuada horizontal

IME: yoduro de metilo

IR: infrarrojo

m: masa total (g) de reacción después de los diferentes tratamientos

m_{0G} : masa inicial de glicerol (g)

meq: miliequivalentes

MeOH: metanol

MIBK: metil isobutil cetona

min: minutos

MTBE: metil terc-butil éter

MW_{CG} : peso molecular de carbonato de glicerol

MW_G : peso molecular de glicerol

N_{CG} : número de moles sintetizados de carbonato de glicerol
 N_k : número inicial de moles de K_2CO_3 o $KHCO_3$
 N_p : número de moles de un producto (carbonato de glicerol, glicidol o glicerol) formado
PC: policarbonato
 P_{CO_2} : Presión parcial de CO_2
p. e: punto de ebullición
ppmv: partes por millón en volumen
R: rendimiento
 R_b (%): rendimiento cuando todos los factores se encuentran en el nivel inferior
 R_{CG} : rendimiento de carbonato de glicerol
 R_{GLY} : rendimiento de glicidol
RM: relación molar
 RM_1 : relación molar TEA/glicerol
 RM_2 : relación molar DMC/glicerol
RMCG: relación molar catalizador/glicerol
RMN: resonancia magnética nuclear
sc- CO_2 : CO_2 supercrítico
T: temperatura
t: tonelada
TBAB: Bromuro de tetrabutilamonio
TBHP: hidróxido de terc-butilo
TEA: trietilamina
TEAH: hidrocloreuro de trietilamina
TEMPO: (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil)
 T_R : Tiempo de retención
vol: volumen
X: valor del nivel codificado en diseño experimentos de síntesis de carbonato de glicerol a partir de CaO sin calcinar
 X_{CG} : concentración en % en masa de carbonato de glicerol
 X_G : concentración en % en masa de glicerol
 ϵ : constante dieléctrica

RESUMEN EJECUTIVO

En la presente tesis doctoral se han estudiado diferentes rutas de síntesis de carbonato de glicerol, compuesto químico de creciente interés comercial, a partir de glicerol y CO₂, materias primas que provienen de la biomasa con gran potencial de uso en la Industria Química.

El auge de la producción y consumo de biocombustibles en los países industrializados, en particular de biodiésel, ha generado excedentes de glicerol provocando una considerable disminución de su precio, lo cual ha posibilitado que se multipliquen las posibilidades de su utilización como molécula plataforma en síntesis orgánica dado que ahora es posible afrontar procesos antes inviables por cuestiones principalmente económicas.

Entre los derivados de glicerol, el carbonato de glicerol (4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona) es uno de los que más interés ha despertado debido a sus propiedades físico-químicas y reactividad. Es una molécula no inflamable, con baja velocidad de evaporación, soluble en agua, biodegradable y no tóxica, que puede utilizarse como disolvente verde, emulsionante, para fabricar productos farmacéuticos y cosméticos o como disolvente de electrolitos en pilas de ion-litio. Además, el carbonato de glicerol es una molécula que ofrece muchas posibilidades como intermedio en síntesis de polímeros y compuestos intermedios (glicidol entre otros), ya que es un compuesto multifuncional.

Al igual que el glicerol, el CO₂ es una molécula que desde hace décadas focaliza la atención mundial debido a sus implicaciones directas en el efecto invernadero por una parte, y por otra, porque su amplia disponibilidad y bajo coste la convierte en una posible materia prima renovable de amplio uso en la fabricación de productos químicos si se desarrollan métodos para activarla, para anular, en general, su falta de reactividad.

Por todo ello, la obtención directa de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO₂ sería un hito en la industria química. Sin embargo, dicha síntesis directa presenta hoy día importantes limitaciones debido principalmente a la baja reactividad del CO₂. Hasta ahora sólo se han obtenido rendimientos menores que 10% en condiciones de operación muy rigurosas (presión supercrítica) y, por tanto, costosas. Por ello, en esta tesis se proponen diferentes alternativas a partir de derivados de glicerol y CO₂ fácilmente sintetizables y mucho más reactivos: 3-cloro-1,2-propanodiol (HAL), carbonato de dimetilo (DMC), y carbonato y bicarbonato de potasio (K₂CO₃ y KHCO₃). En las rutas estudiadas se ha buscado desarrollar

procesos técnica y medioambientalmente eficientes, primándose en consecuencia el desarrollo de procesos catalíticos y exentos de disolventes.

La investigación ha sido financiada con fondos del Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto CTQ2009-11376 (subprograma PPQ)) y se ha realizado en las instalaciones de Tecnalia Research&Innovation en Miñano (Álava).

Se han estudiado los siguientes procesos:

1. Síntesis de carbonato de glicerol por transesterificación de DMC con glicerol.

Inicialmente se realizó un estudio exploratorio para seleccionar el catalizador más apropiado estudiando la influencia sobre la conversión y el rendimiento de diferentes catalizadores ácidos y básicos, homogéneos y heterogéneos.

La actividad catalítica de los catalizadores ácidos es extremadamente baja dando lugar a reacciones muy lentas. Por el contrario, con los catalizadores básicos se obtuvieron altas conversiones y rendimientos. Se comprobó que la actividad catalítica aumenta con la fortaleza de la base.

Con objeto de facilitar la separación y purificación del carbonato de glicerol se profundizó en el estudio de los catalizadores heterogéneos, escogiéndose finalmente CaO. La calcinación a 800-900°C incrementa drásticamente su actividad debido a la transformación del hidróxido de calcio de su superficie en CaO. La reacción se optimizó usando un diseño factorial de experimentos 2³ y CaO sin calcinar para evitar esta costosa etapa a escala industrial, obteniéndose una conversión de 100% y un rendimiento superior a 95% en 1,5 h a 95°C con una relación molar CaO/glicerol de 0,06 y de DMC/glicerol de 3,5.

El carbonato de glicerol se aísla fácilmente separando el catalizador por filtración y evaporando el disolvente del filtrado a vacío. La concentración del catalizador en el medio de reacción por lixiviación fue menor que 0,34% en peso. El reciclado del catalizador no fue posible pues daba lugar a una rápida disminución tanto de la conversión como del rendimiento, probablemente por una combinación de, por un lado la aglomeración de sus partículas, lo que disminuye la superficie específica activa, y por otro por la alteración química de su superficie (formación de carbonato cálcico, mucho menos activo). Este hecho no es limitante ya que el CaO es un compuesto muy barato, y por ello su incidencia en el coste del producto es despreciable.

Por otra parte, se estudió el uso de TEA como catalizador homogéneo que, en principio, puede combinar las ventajas de éstos (alta velocidad de reacción), con la facilidad de separación de los heterogéneos, pues la TEA puede separarse fácilmente por destilación (p.e. 90°C) y no está sometida a la posibilidad de desactivación de los catalizadores heterogéneos. Tras un estudio preliminar usando un diseño de experimentos factorial 2^3 se obtuvo un rendimiento del 65,5% en 1 h a 70°C, RM TEA/glicerol 0,5 y RM DMC/glicerol 6. El equilibrio se alcanzó en 2 h con un rendimiento de carbonato de glicerol de 70%. A partir de las 4 h la selectividad disminuyó consecuencia de la aparición de reacciones secundarias como la formación de glicidol, entre otras. Por encima de 90°C se observó glicidol con un rendimiento de 10%, lo cual, lejos de suponer un inconveniente, es un punto a estudiar ya que el glicidol es un compuesto químico con elevado valor comercial (18 €/kg).

Con el objetivo de incrementar el rendimiento de carbonato de glicerol se realizó una reacción en las condiciones del óptimo pero en cuatro etapas, de manera que se separó el disolvente (DMC + metanol producido) entre cada dos etapas sucesivas. El rendimiento aumentó hasta 83% al final de las cuatro etapas, con una selectividad en torno al 100%. Sin embargo, esta manera de operar supone un incremento de costes en comparación con un proceso de una sola etapa, ya que la productividad es menor.

2. Síntesis de carbonato de glicerol a partir de 3-cloro-1,2-propanol y K_2CO_3 o $KHCO_3$.

La reacción se llevó a cabo usando la halohidrina como sustrato y a la vez disolvente. La reacción fue rápida siendo la fuente de carbonatación y la temperatura las variables más influyentes. Usando K_2CO_3 se obtuvo un rendimiento del 80% a 80°C en 30 min con una RM HAL/ K_2CO_3 de 3. Con $KHCO_3$ se obtuvo un rendimiento de 60% en 50 min siendo iguales el resto de las condiciones experimentales. En ambos casos se produjeron tanto glicerol como glicidol en cantidades significativas de entre 0,5 – 1 mol/mol carbonato de glicerol obtenido como consecuencia de reacciones secundarias entre los productos concomitantes de reacción (KOH, H_2O) y la halohidrina. Al igual que en el apartado anterior, la formación de glicidol no es una desventaja ya que es un producto valioso, pero la formación de glicerol supone una disminución drástica del rendimiento global (pues la halohidrina

se sintetiza a partir de glicerol) y complica la separación del producto. Por tanto, en las condiciones estudiadas, esta reacción no es adecuada para obtener carbonato de glicerol.

3. Síntesis de carbonato de glicerol a partir de derivados de 3-cloro-1,2-propanol y CO₂.

Se realizó usando TEA como disolvente, agente de fijación y activación del CO₂ y agente eliminador del HCl formado en la reacción. Se estudió la influencia en la conversión y en el rendimiento de la RM TEA/halohidrina, temperatura, presión de CO₂ y tiempo de reacción. Se obtuvieron una conversión de 100% y un rendimiento de 90% en 60 min a 100°C y 25 atm usando una RM de 1,5. El único subproducto detectado fue glicerol con un rendimiento de 5% independientemente de las condiciones de operación. Por encima de 100°C el rendimiento disminuyó drásticamente debido a la polimerización del carbonato de glicerol. La presencia de agua tiene una influencia muy negativa sobre el rendimiento. Se propuso un mecanismo de reacción en el que la primera etapa es la formación de un aducto zwitteriónico entre TEA y CO₂, el cual reacciona con la halohidrina mediante una reacción S_N2, dando lugar a un intermedio que evoluciona hacia el producto deseado, bien directamente por reacción de sustitución nucleófila intramolecular, bien a través del glicidol como producto intermedio de reacción. El aislamiento del carbonato de glicerol puede realizarse fácilmente por filtración para separar el hidrocloreuro de trietilamina formado y por evaporación del disolvente contenido en el filtrado, obteniéndose carbonato de glicerol con una pureza equiparable a la comercial (mayor o igual al 92%). La TEA empleada puede regenerarse para su utilización en sucesivas reacciones.

Como línea de trabajo futura se plantea la síntesis directa entre CO₂ y glicerol, reacción estudiada por diferentes grupos de investigación sin resultados hasta el momento satisfactorios. Sin embargo, existen posibilidades de mejora en la producción de carbonato de glicerol, o desarrollando sistemas catalíticos más eficaces, o por ejemplo, a través de nuevos conceptos de proceso fundamentados en el uso de catalizadores que combinen sitios básicos y ácidos.

Finalmente, se ha realizado un estudio comparativo de la viabilidad industrial de diferentes procesos de síntesis de carbonato de glicerol, que incluyen tanto los desarrollados en esta tesis, como los estudiados por otros grupos de investigación.

El análisis se ha basado en criterios tecnológicos y medioambientales. Se concluye que, actualmente, el proceso más apropiado es la transesterificación de glicerol con carbonatos orgánicos tales como DMC, carbonato de etilo o carbonato de etileno. Asimismo, el proceso a partir de 3-cloro-1,2-propanodiol y CO₂ en condiciones subcríticas y en presencia de TEA tiene gran potencialidad debido al alto rendimiento obtenido (90%), facilidad de separación y al hecho de que aún no está optimizado.

1. INTRODUCCIÓN

Los siglos XIX y XX se caracterizaron por un desarrollo económico industrial sin precedentes auspiciado por la abundancia de recursos y la explotación masiva de fuentes de energía de origen fósil. Estos prósperos años, que abarcan desde la revolución industrial hasta la reciente era tecnológica, fueron posibles gracias a la disponibilidad de energía barata y eficiente, base del desarrollo de grandes infraestructuras productivas, las cuales dotaron a la sociedad de una capacidad de consumo sin igual en la historia.

El carbón, quien fuera el sustituto de la madera en los primeros años de desarrollo, fue paulatinamente desplazado por el petróleo. De este último se han obtenido tanto combustibles como materias químicas base, a partir de las cuales se producen un sinnúmero de productos que han conformando nuestro mundo cotidiano.

La introducción del petróleo en el mundo industrial permitió primeramente el abaratamiento del coste de los bienes de consumo. Multitud de artículos que tradicionalmente se fabricaban a partir de materiales como madera, vidrio o papel fueron sustituidos por análogos derivados de polietileno, polipropileno u otros petro-polímeros, más resistentes, ligeros y sobre todo, más baratos. Comenzó la era del plástico, de los materiales desechables y de las posibilidades de adquirir lo apetecible, no sólo lo necesario.

Si el nivel de vida actual que ostentan las economías industrializadas es fruto del consumo del petróleo y sus derivados, también lo han sido algunos de los problemas económicos y medioambientales que han surgido durante este último siglo. Comenzando por la debilidad económica de los países petro-dependientes ante las fluctuaciones en el suministro y precio del petróleo, hasta problemas como el calentamiento global provocado por la acumulación de CO₂ en la atmósfera, o la contaminación terrestre y acuática, y la acumulación en la naturaleza de petro-derivados de muy difícil degradación. Si a esto se añade el hecho de que el petróleo es un recurso finito, se llega a la conclusión de que es el momento de iniciar la búsqueda hacia un cambio en el modelo productivo.

Este cambio, impulsado por los principales agentes sociales, económicos y políticos internacionales, se orienta hacia la utilización de nuevas formas de energía y de productos químicos con una característica común, su origen renovable. Se pretende que en un futuro cercano estos recursos complementen al petróleo, sentando las bases de un desarrollo económico más sostenible que el actual.

La Industria Química no es ajena a este proceso ya que en la actualidad la mayoría de los productos comerciales se obtienen a partir de fuentes fósiles relacionadas con el petróleo. Entre los petro-derivados se encuentran algunas moléculas fundamentales para la síntesis de gran número de compuestos, que están vinculadas desde hace años a riesgos de toxicidad, seguridad y contaminación. Por tanto, la Industria Química debe también evolucionar hacia el uso de nuevas materias primas derivadas de biomasa, y a ello se ha comprometido mediante iniciativas tales como SUSCHEM (European Technology Platform for Sustainable Chemistry).

Los procesos productivos se evalúan en la actualidad desde la óptica del análisis del ciclo de vida, en el que se considera desde la viabilidad técnico-económica de los mismos, hasta la influencia de sus impactos en el medioambiente y en la seguridad. Conceptos como biodegradabilidad y ecotoxicidad se configuran como parámetros fundamentales en un nuevo modelo de producción que se define bajo el concepto de *Química Verde*, donde se pretende encontrar soluciones perdurables en el tiempo, que reduzcan el riesgo de peligrosidad y contaminación en la Industria Química.

En este trabajo se estudian las posibilidades de utilización de dos materias primas de gran actualidad y provenientes de fuentes alternativas a las fósiles, como son **glicerol** y **CO₂**, para sintetizar un compuesto químico base, **carbonato de glicerol**, del que pueden obtenerse numerosos derivados de interés comercial.

1.1.- LA PROBLEMÁTICA DEL CO₂ Y GLICEROL

1.1.1.- La problemática del CO₂: el efecto invernadero

Alrededor de la Tierra existe una atmósfera que actúa como manto protector atrapando el calor de las radiaciones solares que llegan al planeta. La temperatura media de la tierra es de 15°C, pero si no existiera dicha atmósfera descendería por debajo de -20°C. El efecto de calentamiento sobre la tierra se denomina *efecto invernadero*. Es muy positivo, ya que posibilita que exista vida en condiciones confortables¹. Se encuentra influenciado en gran parte por la presencia de diferentes proporciones de gases, tales como dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua, etc., que absorben grandes cantidades de la radiación solar impidiendo que se pierda en el espacio.

Este complejo proceso, que responde a un equilibrio de la composición de la atmósfera, puede verse alterado si la concentración de alguno de los gases que la componen varía. A este respecto, la comunidad científica internacional ha reconocido una relación entre el aumento del calentamiento global y las crecientes concentraciones de CO₂ en la atmósfera, consecuencia en parte del continuo incremento de las actividades antropogénicas (en particular centrales térmicas, industrias como la del cemento, consumo de combustibles etc.), junto con el proceso de deforestación que sufre el planeta a nivel global desde los tiempos de la revolución industrial.

En el año 2008, la concentración de gases de efecto invernadero (o GEIs, principalmente CO₂, metano, óxidos nitrosos, hidrofluorocarbonos y perfluorocarbonos) en la atmósfera era de 455 ppm, de los cuales 380 ppm correspondían a CO₂ frente a los 280 ppm de la era preindustrial. Si se mantuviera el ritmo actual de emisiones se llegaría a 550 ppm en el año 2050².

En la Figura 1 se muestran varias tendencias que predicen la relación entre diferentes evoluciones en las emisiones de CO₂ para los próximos años y el incremento asociado de la temperatura global terrestre.

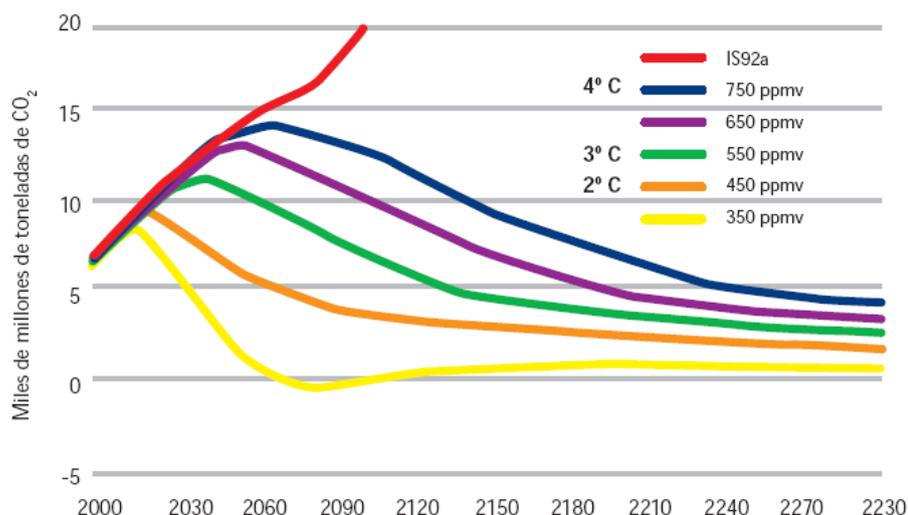


Figura 1. Trayectorias futuras de las emisiones de CO₂. (Año 2005=380 ppmv)³.

Entre las principales causas del aumento de las emisiones de CO₂ de origen antropogénico destacan:

La Combustión de fuentes de energía de origen fósil y la deforestación: lideran las emisiones de dióxido de carbono. En particular el proceso de deforestación en los trópicos se considera como responsable de un tercio de las emisiones anuales de CO₂ de origen antropogénico⁴.

La producción mundial de energía primaria para el año 2008 se estimó en 11295 Mt de petróleo equivalente⁵. Los combustibles fósiles sumaron el 88% del consumo primario de energía distribuido en un 35% para derivados del petróleo, 29% para carbón y 24% para gas natural.

El transporte, que sigue siendo el sector de mayor consumo de energía final 39,3%, seguido de la industria. En el periodo 1990-2007, el crecimiento del consumo de energía final de todos los modos de transporte fue 103,1%, que se corresponde con aumentos de 95,9% para el tramo nacional y de 147,6% del internacional. Dado que el sector del transporte depende en gran medida del consumo de combustibles fósiles no renovables, es una de las principales fuentes de emisión de contaminantes a la atmósfera. Estas emisiones se caracterizan por un incremento de las de gases de efecto invernadero, y por un descenso de las de sustancias acidificantes, de los precursores de ozono (con un descenso del 0,2%), y de los precursores del ozono troposférico, que se redujeron un 28,7%⁶.

Tabla 1. Evolución de las emisiones de GEI procedentes del transporte en las últimas dos décadas.⁶

EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO DE SUSTANCIAS ACIDIFICANTES Y DE PRECURSORES DE OZONO EMITIDAS A LA ATMÓSFERA PROCEDENTE DEL SECTOR TRANSPORTE										
(ÍNDICE; 1990=100)										
AÑO	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Gases efecto invernadero	100,0	103,8	110,1	108,9	113,8	115,5	132,2	124,3	135,8	143,7
Sustancias acidificantes	100,0	104,3	109,4	108,5	111,7	106,1	108,0	98,0	101,0	104,6
Precursores ozono	100,0	104,3	109,9	104,3	105,8	99,5	101,6	96,3	97,4	94,7
AÑO	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Gases efecto invernadero	143,7	148,1	115,0	158,6	166,3	173,1	178,7	183,7	195,3	180,4
Sustancias acidificantes	104,6	101,6	101,9	101,6	101,7	101,1	97,0	94,6	99,8	82,0
Precursores ozono	94,7	89,5	87,4	83,4	78,9	78,9	75,3	71,3	71,3	53,8

Por otra parte, casi un tercio del consumo de energía del mundo y el 36% de dióxido de carbono (CO₂) producido son atribuibles a las industrias manufactureras. Las grandes industrias de fabricación de productos químicos, petroquímicos, hierro y acero, cemento, papel y celulosa, otros minerales y metales, representan más de dos tercios de esta cantidad.

La producción de clínker, el principal componente del cemento, emite CO₂ en la calcinación de la caliza. También se usa combustible y electricidad para moler las materias primas y tratar el producto final. Las emisiones medias totales de CO₂ a nivel mundial para el año 2003 se estimaron en 1587 Mt de CO₂, aproximadamente el 5% de las emisiones totales de este compuesto.

Otros grandes emisores de CO₂ debido al consumo de combustibles fósiles son las centrales térmicas, cuya demanda energética se prevé aumentará en un 60% en 2030, copando entonces el 85% del mercado energético⁷. La combustión de carbón para producción de electricidad en las centrales térmicas emite enormes cantidades de CO₂ por unidad de electricidad generada (1020 kg/kWh)⁸. Otras industrias que producen CO₂ en grandes cantidades son las plantas de producción de hidrógeno, diferentes procesos fermentativos, descomposición de CaCO₃ en la fabricación de CaO, fabricación de fosfato de sodio, etc.

En la Figura 2 se observa la evolución de la acumulación de CO₂ en la atmósfera en el pasado reciente.

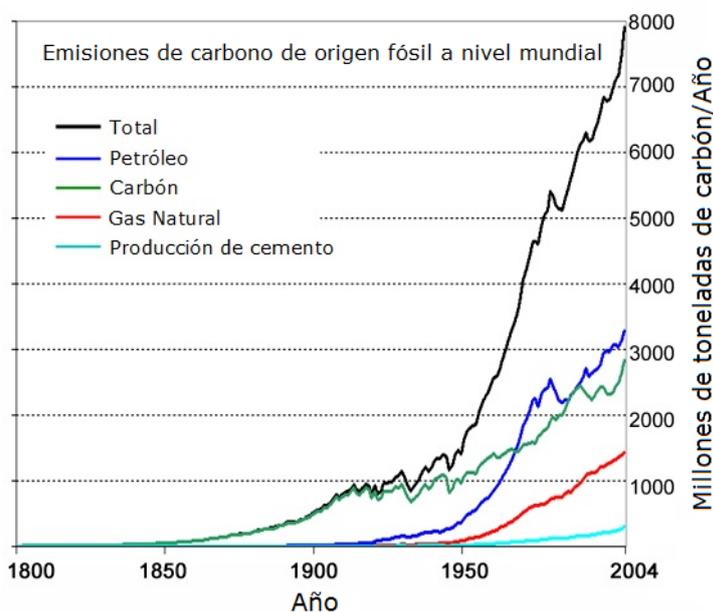


Figura 2. Distribución de las emisiones de CO₂⁹.

Entre las medidas adoptadas para controlar esta situación, destacan las aprobadas en el *Protocolo de Kioto* (1998) que demandaban una reducción del 5,2% en las emisiones mundiales de GEIs, y más recientemente las establecidas en el Consejo Europeo, donde se fijaron una serie de metas energéticas para reducir las emisiones de GEIs un 20% para el año 2020. En línea con la propuesta del Parlamento Europeo se propuso alcanzar un 20% de energías renovables, mejorar la eficiencia energética para lograr un ahorro del 20% del consumo energético, y utilizar de manera obligatoria un 10% de biocarburantes en el sector de transportes para 2020¹⁰.

Medidas de esta índole han provocado un rápido incremento del consumo de biocombustibles líquidos en el sector transporte en los últimos años. Entre ellos, los biocombustibles denominados de primera generación dominan el mercado actual, ya que se trata de tecnologías maduras y plenamente desarrolladas para su explotación. De éstos, los más utilizados son el biodiésel y el bioetanol, que pueden sustituir al diesel y a la gasolina, respectivamente, en los vehículos sin necesidad de realizar modificaciones mecánicas. Se producen a partir de biomasa y contribuyen a disminuir las emisiones de CO₂ en comparación con los combustibles de origen fósil.

Tabla 2. Capacidad de producción europea de biodiésel en el año 2009¹¹.

País	Miles de Toneladas (Mt)
Austria	707
Bélgica	705
Bulgaria	435
Chipre	20
República Checa	325
Dinamarca	140
Estonia	135
Finlandia	340
Francia	2505
Alemania	5200
Grecia	715
Hungría	186
Irlanda	80
Italia	1910
Latvia	136
Lituania	147
Malta	8
Holanda	1036
Polonia	580
Portugal	468
Rumania	307
Eslovaquia	247
Eslovenia	100
España	3656
Suecia	212
Reino Unido	609
TOTAL	20909

Cálculos basados en 330 días laborables por año y por planta.

El biodiésel se produce a partir de aceites vegetales (tanto de consumo alimentario como no comestibles), aceites usados y grasas animales. El potencial de negocio en el España para el año 2009 se estimó en torno a los de 3656 Mt, pronosticándose un crecimiento sostenido hasta el año 2050¹¹. En Europa (Tabla 2), la producción de biodiésel es líder en el sector biocombustible, y se espera siga aumentando progresivamente en un futuro próximo. La producción de biodiésel lleva asociada la de glicerol convirtiéndose éste último en un producto de rigurosa actualidad.

1.1.2.- La problemática del glicerol

Este polirol, de gran aplicación industrial, se puede obtener preferentemente por las siguientes vías:

1. Saponificación de grasas animales, como subproducto en la industria de fabricación de jabones¹².
2. A partir de alcohol alílico por dos procesos principales: a) clorohidrinación seguida de la hidrólisis básica del intermedio (epiclorhidrina) y b) hidroxilación con peróxido de hidrógeno¹³.

Ambos procesos han constituido el modo tradicional de obtención de glicerol durante muchos años. Resultan costosos e implican dificultades en el refinado de glicerol para obtener un producto de calidad comercial. Por estas razones, las aplicaciones del glicerol en el pasado se limitaron al desarrollo de productos de alto valor añadido, principalmente dirigidos a industrias como la farmacéutica, alimentaria, o cosmética, Como subproducto de la producción del biodiésel.

A raíz del impulso sufrido por la industria de biocombustibles, en particular de biodiésel, fomentado en gran parte por la adopción de medidas reguladoras para controlar las emisiones de CO₂, el glicerol ha experimentado también un crecimiento exponencial en los últimos años. De media, por cada 100 toneladas de biodiésel que se producen se generan 10 de glicerol, consecuencia de la reacción de transesterificación de los triglicéridos contenidos en aceites vegetales para formar los correspondientes ésteres metílicos (biodiésel). De esta forma, la producción de glicerol se ha triplicado en la década 1996-2006, lo que lógicamente ha provocado una caída de precios desde 1500 €/t hasta 330 €/t¹⁴ al final de este periodo.

La tendencia alcista en la producción de biodiésel indica que los excedentes de glicerol seguirán aumentando en la próxima década. De hecho, la directiva 2003/30 sobre el fomento del uso de biocombustibles supone un claro empuje hacia la producción de biodiésel y, a su vez de glicerol. Esta directiva ha sido modificada, e incluso derogada por la Directiva de la Energía Renovable 2009/28/EC (de 23 de abril de 2009), también conocida como "RED", la cual establece un valor objetivo de producción de energía renovable equivalente al 10% de la utilizada en el sector del transporte. Se

pretende que los biocombustibles contribuyan de forma considerable a la energía renovable utilizada en el sector del transporte. Así, cada Estado Miembro tiene fijado un objetivo relativo a la cuota de energía obtenida de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía para el año 2020. Este objetivo se ajusta al "20-20-20" de la Comunidad Europea. La directiva tiene en cuenta la energía generada a partir de biocarburantes y biolíquidos. Para que estos últimos puedan ser tomados en consideración, deberán contribuir a reducir al menos en un 35% las emisiones de gases de efecto invernadero. A partir del 1 de enero de 2017, su contribución a la reducción de emisiones deberá alcanzar el 50%.

Atrás quedaron los tiempos en que el glicerol se producía a partir de derivados del petróleo como el propileno, a través de la epiclorhidrina. Estas plantas han sido sustituidas por otras en las que se revierte parte del proceso¹⁵ y la materia prima para obtención de epiclorhidrina es el propio glicerol.

El glicerol obtenido como subproducto de la industria del biodiésel es relativamente barato debido, por una parte, a que se ha saturado su mercado tradicional, y, por otra, a las impurezas que contiene, derivadas del propio proceso productivo de biodiésel (sales inorgánicas del catalizador principalmente). El refinado del glicerol consiste en sucesivas etapas de filtración, tratamiento químico y destilación a vacío, obteniéndose así distintos niveles de pureza. Además, si el glicerol se destina para uso alimentario, cosmético o para formulaciones farmacéuticas, es necesario realizar tratamientos adicionales de blanqueamiento, desodorización y eliminación de compuestos traza mediante técnicas de intercambio iónico. Estas limitaciones contribuyen a que el excedente de glicerol generado en la industria del biodiésel no se aproveche adecuadamente y constituya, en muchos casos, un residuo sin un fin concreto.

Sin embargo, la principal causa de este hecho es que el glicerol nunca ha sido considerado como una molécula plataforma o "building block" para síntesis de productos químicos y energía, hasta que el exceso productivo derivado de la producción de biocombustibles ha propiciado una coyuntura económica (abaratamiento de precios) favorable para ello.

1.2.-OPORTUNIDADES: CO₂ Y GLICEROL COMO MATERIAS PRIMAS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA

El empleo de ambos compuestos a nivel industrial no es nuevo, ya que han representado un papel notable en numerosos procesos químicos explotados desde hace décadas a nivel comercial. Sin embargo, las circunstancias actuales permiten que se les considere desde una nueva perspectiva, como *building blocks* o moléculas base en una nueva era de la Química.

1.2.1.- El CO₂ como materia prima en síntesis orgánica

1.2.1.1.- Usos tradicionales

El dióxido de carbono es un gas inocuo si se encuentra en la atmósfera en concentraciones inferiores al 10% en volumen, inodoro, incoloro y de naturaleza débilmente ácida. Es necesario en la naturaleza ya que forma parte de la fotosíntesis de las plantas, quienes a partir de esta molécula básica son capaces de sintetizar azúcares más complejos. Más allá, también se emplea en la industria en diferentes procesos, y aunque los mercados no son muy amplios, su uso se expande hacia nuevas aplicaciones que probablemente le otorguen un papel relevante como fuente de recursos en un futuro cercano.

El CO₂ se emplea en la industria alimentaria, química y refinería¹⁶, especialmente cuando se requiere un gas a presión, barato y no inflamable. Además, es un disolvente natural que puede reemplazar al agua y a otros disolventes orgánicos, especialmente si se utiliza en estado supercrítico. De esta forma, el CO₂ se comercializó ya en la década de los 70 como agente extractante supercrítico en procesos de descafeinado del café, té, o industrias de especias. También se ha empleado como sustituto de disolventes tales como diclorometano o dicloruro de etileno¹⁷.

Actualmente, aproximadamente 150 Mt/año de CO₂ se transforman en productos químicos¹⁸. Por ejemplo, en la síntesis de urea se emplean 110 Mt por año, en la fabricación de carbonatos inorgánicos y pigmentos se consumen 30 Mt anuales, como aditivo del CO en la síntesis de metanol ,6 Mt/año, y en la producción de ácido salicílico ,20 kt/año¹⁹. Pero también se utiliza gran cantidad de CO₂ en otros procesos comunes como son la producción de bebidas carbonatadas, en presurización neumática, en extinción de incendios y como disolvente de

compuestos lipófilos. Se ha usado durante décadas para congelar alimentos y para controlar el pH en industrias como la textil o la papelera²⁰. En el año 1997, la compañía de automóviles Ford sustituyó en parte de sus procesos de lacado los disolventes orgánicos, tóxicos y perjudiciales, por una alternativa basada en CO₂²¹. Otro ejemplo más reciente lo constituye la empresa DuPont, que ha construido una planta para producción de Teflón y fluoropolímeros usando CO₂²².

La producción de carbonatos inorgánicos ocupa un lugar relevante en el aprovechamiento de CO₂ para fines industriales. El carbonato de sodio, o ceniza de soda, y su forma bicarbonatada se emplea tanto en la industria del vidrio, jabones y detergentes, como en la fabricación de papel. Son los carbonatos inorgánicos más importantes obtenidos indirectamente a partir de CO₂ (habitualmente en forma de CaCO₃, proceso Solvay)²³. La producción mundial de carbonato y bicarbonato de sodio se estimó en alrededor de 35-40 Mt en 2003, correspondiendo el 15% a bicarbonato de sodio²⁴.

El carbonato de calcio es una sustancia muy abundante en la naturaleza que se encuentra en forma de rocas, conchas y caparazones de muchos animales. Es un compuesto ampliamente utilizado en construcción y producción de vidrio, cemento o papel²⁵. Se obtiene mediante la siguiente reacción:



El carbonato de calcio supone además una de las opciones más versátiles de almacenamiento de CO₂ con objeto de disminuir su presencia en la atmósfera. Este proceso comprende la reacción de CO₂ con minerales no carbonatados, principalmente silicatos de calcio o magnesio, para formar uno o más componentes carbonatados sólidos. Los productos así formados son termodinámicamente estables y por lo tanto el secuestro del CO₂ es permanente y seguro. Además, la capacidad del secuestro es grande porque los depósitos de silicatos son muy abundantes en la naturaleza²⁶.

Pero si se considera la utilización o recuperación de CO₂ proveniente de la combustión industrial, hay que tener en cuenta que esto implica primero aislarlo de las fuentes de emisión. Esto se realiza mediante diversas tecnologías de captura entre las que destaca la absorción con disolventes líquidos mediante procesos reactivos y no reactivos. El medio de absorción puede ser agua, disoluciones acuosas de carbonato de sodio, de hidróxido de sodio, aminas, otros disolventes no reactivos como metanol, N-metilpirrolidona o carbonato de propileno, u otros

disolventes químicamente activos como amoníaco, etc. La captura de CO₂ por absorción también puede llevarse a cabo empleando sólidos tales como zeolitas, tamices moleculares o carbón activado. No obstante, también puede separarse CO₂ selectivamente¹ por otros procesos, aprovechando las diferencias en las velocidades de difusión de los diferentes gases a través de una membrana. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la captura de CO₂ es a su vez un proceso energéticamente intensivo en el que por cada tonelada de CO₂ gestionado se consume una cantidad relevante de energía y se generan entre 0,4-0,5 t de CO₂ adicional²⁷.

Otros carbonatos de interés industrial obtenidos a partir de CO₂, son el carbonato y bicarbonato de potasio, ampliamente utilizados para aumentar la dureza del cristal, fabricación de plásticos, baterías, catalizadores o productos alimentarios. El carbonato de potasio se obtiene por carbonatación de KOH, el cual se produce por electrolisis de KCl, según las siguientes reacciones químicas²³.



El Mercado mundial de estos compuestos es de 0,1-0,2 Mt anuales (el 5% corresponde a bicarbonato). Esto implica una fijación de CO₂ en torno a 0,03-0,06 Mt/año²⁸.

1.2.1.2.- Nuevos usos

El interés del CO₂ como nueva fuente de recursos ha surgido a raíz de la problemática ocasionada por la acumulación progresiva de esta sustancia en la atmósfera. La concienciación sobre el calentamiento global ha estimulado la investigación relacionada con los usos y aplicaciones del CO₂. Hay que considerar que el dióxido de carbono forma parte de numerosas rutas de síntesis de carbonatos orgánicos y de forma general, constituye una materia prima de muy amplia disponibilidad y bajo precio. De esta forma, se están desarrollando nuevos procesos físicos, químicos y biológicos que plantean su futura explotación a nivel industrial. El desarrollo de métodos catalíticos que permitan la transformación del CO₂ en compuestos químicos útiles se configura como un punto crítico para la síntesis orgánica, y también para la nueva *Química Verde* (Figura 3).

y CO, se están desarrollando nuevas rutas que evitan la utilización de éste último, tóxico y peligroso. Entre éstas destaca la producción de DMC a partir de metanol y CO₂ supercrítico³². Sin embargo, hay que tener en cuenta que para llevar a cabo todas estas reacciones se precisa de un aporte importante de energía si los reactivos implicados no poseen un elevado contenido de energía libre, razón por la cual el desarrollo de catalizadores apropiados es clave para tener éxito.

El CO₂ también se usa en la síntesis y fabricación de polímeros. La producción anual de policarbonatos (PC) fue 0,15 Mt en 1979, 1 Mt en 1996 y 2,6 Mt en 2002³³. Inicialmente se obtenían por reacción entre fosgeno y fenol para dar carbonato de difenilo, que posteriormente reaccionaba con bisfenol A para formar policarbonatos. Los procesos actuales implican la polimerización interfacial entre sales alcalinas de bisfenol A y fosgeno. La toxicidad de éste último, y el coste económico de convertir el cloro del fosgeno en cloruro de sodio condujo al desarrollo de una ruta alternativa en la que se produce carbonato de difenilo a partir de fenol y DMC³¹. A partir de entonces, los policarbonatos se obtienen por transesterificación del carbonato de difenilo con bisfenol-A en dos etapas.

Entre las principales aplicaciones del CO₂ destaca la síntesis de **carbonatos cíclicos** mediante su ciclo-adición a epóxidos, reacción descrita en primer lugar por Yano et al.³⁴, que hicieron reaccionar durante 12 h óxido de estireno con CO₂ en DMF a 20 kg·cm⁻² y 135°C empleando MgO calcinado a 400°C como catalizador. El rendimiento de carbonato de estireno fue 60%. La misma reacción con óxido de propileno (Figura 4), dio carbonato de propileno con un rendimiento del 41%. Como catalizadores se usaron haluros metálicos, aminas cuaternarias, éteres corona, etc.

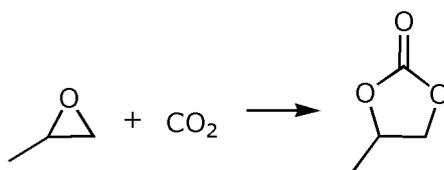


Figura 4. Síntesis de carbonato de propileno a partir de su correspondiente epóxido.

También se han estudiado otros sistemas catalíticos con diferente éxito, por ejemplo líquidos iónicos, catalizadores bifuncionales multicomponentes, o polioxometalatos, entre otros. Uno de los principales inconvenientes del sistema es la separación del catalizador del medio, que se ha intentado solventar mediante el desarrollo de nuevas estructuras sólidas heterogéneas basadas en la naturaleza CO₂-fílica del soporte, de manera que éste se disuelva durante la reacción, pero

precipite cuantitativamente en la etapa de separación. Los parámetros más habituales para inducir la precipitación son la temperatura, el disolvente, la polaridad, y el pH³⁵.

Otros procesos usan un catalizador de transferencia de fase que transporta iones de una fase a otra de diferente naturaleza, y realiza el proceso inverso con los productos de reacción³⁶. Nishikubo³⁷ sintetizó carbonatos cíclicos por inserción de dióxido de carbono en epóxidos empleando como catalizador una sal de amonio o de fosfonio cuaternario a presión atmosférica tal y como se muestra en la Figura 5.

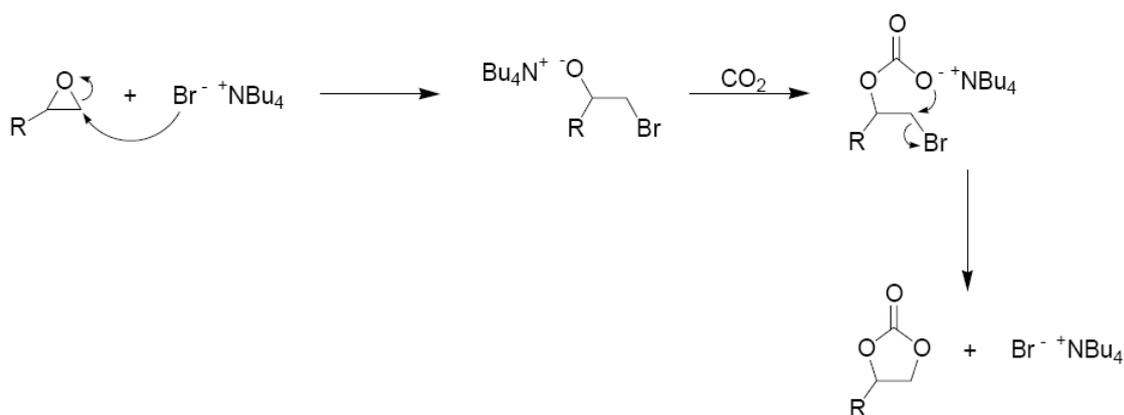


Figura 5. Síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos empleando como catalizadores sales de amonio cuaternario.

Peng y Deng en 2001, emplearon sales de imidazolio y piridinio, en particular tetrafluorato de imidazolio³⁸. La reacción se efectuó durante 6h a temperatura ambiente, aunque es preciso trabajar a mayores temperaturas para obtener rendimientos próximos al 100%. El producto puede aislarse por destilación a presión reducida y es posible reutilizar el electrólito sin mayores problemas. Calo et al., también propusieron la utilización de halogenuros (bromuro y yoduro) de tetrabutilamonio³⁹. La reacción tuvo lugar a 120°C con bromuro y a 60°C con ioduro a presión atmosférica. Los productos fueron aislados por destilación o extracción con acetato de etilo. Con esta metodología es posible obtener carbonatos cíclicos de cinco átomos de carbono a partir de numerosos epóxidos y con rendimientos superiores al 80% tras varias horas de reacción.

La utilización de catalizadores sólidos en CO₂ supercrítico también supone un campo de gran interés científico. Entre las sustancias sólidas estudiadas destacan sales de amonio cuaternario soportadas en quitosano, o sustancias que contienen sales de amonio o grupos aminos soportados en resinas macroporosas. El rendimiento de reacción en la síntesis de carbonato de propileno a partir de su correspondiente

epóxido es de 99%³⁵. La opción de CO₂ supercrítico puede ser muy interesante ya que éste se emplea simultáneamente como reactivo y disolvente. La reacción se lleva a cabo a 80-120°C a elevadas presiones⁴⁰. Xiao⁴¹ estudió la producción de carbonato de propileno a partir de una mezcla de CO₂/óxido de propileno en presencia de una mezcla de cloruro de ftalocianina-aluminio/bromuro de tetrabutilamonio como catalizador.

La reacción también puede ser catalizada por una amplia gama de sustancias como ácidos de Lewis, complejos de transición organometálicos, o haluros metálicos soportados sobre polímeros a elevadas presiones⁴². Lu mostró otro ejemplo de síntesis de carbonato de propileno en condiciones supercríticas⁴³. La desventaja de estos métodos radica en el empleo de grandes presiones de CO₂ para conseguir que esta molécula reaccione. Un esquema de este proceso se muestra en la Figura 6. Otros estudios emplean distintas materias primas para sintetizar 1,3-dioxolan-2-onas^{44,45}.

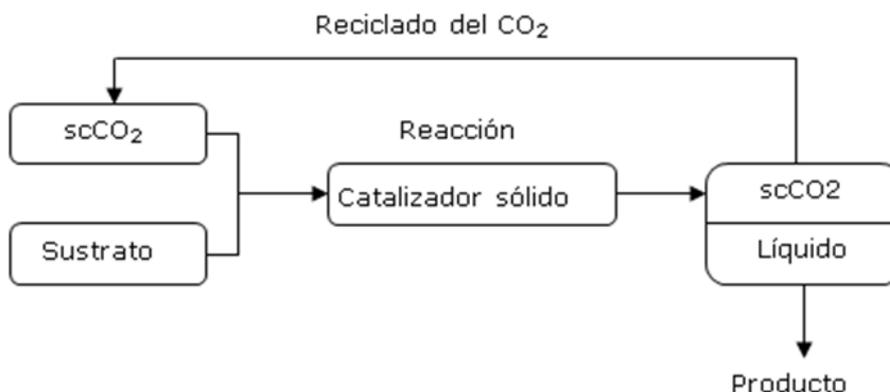


Figura 6. Formación de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos en sc-CO₂.

Entre los ejemplos más recientes de producción de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y CO₂, destacan los estudios realizados por Aresta et al.,²⁹ basados en el desarrollo de catalizadores heterogéneos, o los de Sun et al.,⁴⁶ que emplean líquidos iónicos hidroxil funcionalizados para mejorar la reactividad.

En todos estos procesos es preciso destacar que el material de partida (epóxido) es el mayor responsable del coste de producción de los carbonatos cíclicos, especialmente en el caso del carbonato de propileno, el cual se sintetiza por oxidación de propileno con agua oxigenada⁴⁷.

Otra metodología de fijación química de CO₂ que ha suscitado un interés destacable en los últimos años es la denominada carboxilación oxidativa "one pot", que consiste en la conversión directa de olefinas en carbonatos cíclicos. Se produce en el mismo reactor la reacción de formación del epóxido a partir de la olefina y la síntesis del carbonato cíclico, sin separar el epóxido intermedio (Figura 7).

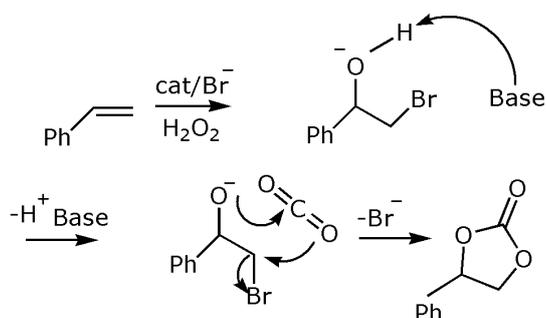


Figura 7. Síntesis de carbonato de estireno a partir de estireno y CO₂ por oxobromación.

Aresta et al.,⁴⁸ describieron un proceso "one pot" de síntesis de carbonato de estireno a partir de estireno y CO₂ con oxígeno molecular como agente oxidante y un complejo homogéneo de rodio como catalizador, el cual sin embargo demostró bajos rendimientos de carbonato (Figura 8).

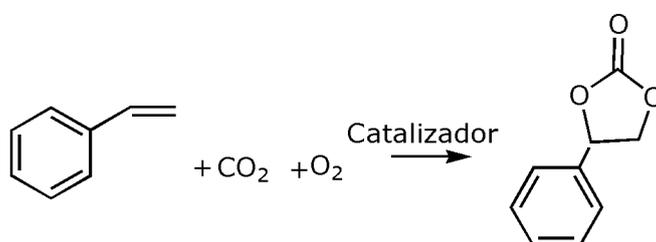


Figura 8. Carboxilación oxidativa de estireno para formar carbonato de estireno.

Los autores emplearon varios óxidos metálicos como catalizadores, demostrando que el rendimiento de carbonato dependía del catalizador utilizado. Los mayores rendimientos (inferiores a 5% al cabo de 360 min) se obtuvieron con óxido de niobio⁴⁹, produciéndose además una cantidad considerable de subproductos como benzaldehído o ácido benzoico.

A su vez, Srivastava empleó como catalizadores titanosilicatos, y H₂O₂ o hidróxido de terc-butilo (TBHP) para epoxidar estireno⁵⁰. Sun et al.,⁵¹ sintetizaron carbonato de estireno en presencia de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) y (TBHP) como agente oxidante, mediante dos reacciones secuenciales de epoxidación y

cicloaddición en un proceso "one-pot". Entre todos los parámetros que influían en el sistema, la presión de CO₂ resultó ser el más decisivo, lográndose un rendimiento a carbonato de estireno del 38% con una presión de 1 MPa de CO₂.

Como se ha expuesto anteriormente, el CO₂ puede ser considerado como sustituto de compuestos altamente tóxicos tales como el **fosgeno** o el **monóxido de carbono** en numerosas reacciones orgánicas. A escala industrial el fosgeno supone la fuente de carbonilo más ampliamente utilizada, en particular para la obtención de carbonatos orgánicos⁵². Sin embargo, el fosgeno a temperatura ambiente (21°C) es un gas venenoso, y aunque no es inflamable, puede originar que otras sustancias a su alrededor lo sean. Es, por tanto, un compuesto muy peligroso que hay que manipular con mucha precaución (exposición máxima permisible <0,1 ppm)⁵³. Otro inconveniente destacable en la fabricación de fosgeno radica en el propio proceso productivo, que es muy contaminante.

El monóxido de carbono (CO) es un gas incoloro, inodoro, inflamable y altamente tóxico. Sin embargo, se usa en la síntesis de carbonatos orgánicos por carbonilación oxidativa. En un principio, la generación de agua limitaba considerablemente la eficacia catalítica de esta reacción, aunque el proceso ha sido mejorado en los últimos años hasta sustituir a la fosgenación para la fabricación de carbonatos, como por ejemplo el carbonato de dimetilo (DMC)⁵⁴.

El mismo DMC se ha convertido en una alternativa al fosgeno y CO en numerosos procesos de síntesis química, aunque en un principio se obtuviera a partir de fosgeno, a su vez obtenido de CO (Figura 9). El DMC puede utilizarse para multitud de aplicaciones y se caracteriza por su baja toxicidad, ausencia de efectos irritantes o mutagénicos, y elevada biodegradabilidad⁵⁵. Hoy día es considerado como una materia prima acorde con los requerimientos de la Química Verde.

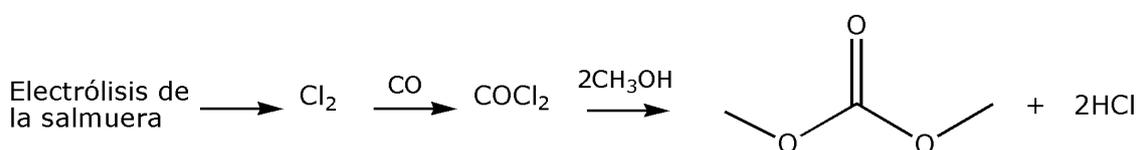


Figura 9. El ciclo de cloruro para la síntesis de DMC, vía la ruta de fosgeno.

Aunque inicialmente el DMC se produjo a partir de fosgeno, su obtención por carbonilación oxidativa del metanol (ec. 4 y 5) fue introducida a escala industrial durante la década de 1980 por la empresa EniChem^{56, 57}. En el proceso se empleaba cloruro de cobre como catalizador y se operaba en condiciones más o menos

moderadas (100-130°C y 2-3 MPa) con una selectividad hacia el DMC del 95%, siendo los principales productos secundarios cloruro de metilo, dimetil éter, y CO₂. En este proceso, la conversión por paso era limitada, principalmente debido a la desactivación del catalizador por el agua producida. A esto habría que sumar la generación de cloruros, que precisaba reactores resistentes a la corrosión.



A partir de entonces, durante la década de 1990, Ube Industries Ltd (Japón) desarrolló una tecnología basada en reactores en fase gas empleando un catalizador heterogéneo de PdCl₂ soportado sobre carbón activado⁵⁸. Se trata de un proceso continuo en dos etapas en el que, en la primera etapa, se hace reaccionar metanol con NO a 50°C para producir nitrito de metilo el cual, en la segunda etapa, se transforma en DMC y NO por adición de CO (110-150°C, 0,1-2 MPa). Seguidamente, el NO se recicla al primer reactor. La selectividad a DMC es 90-95%. Aunque en este proceso se elimina la desactivación del catalizador por agua, aún se manipulan sustancias tóxicas y peligrosas.

Actualmente se usa una tecnología introducida por Asahi Kasei al principio de los años 2000⁵⁹, que consiste en la transesterificación de carbonato de etileno con metanol (Figura 10). La reacción se lleva a cabo con destilación en continuo a 60-80°C usando una resina de intercambio iónico como catalizador. La conversión de carbonato de etileno es 100% y la selectividad de DMC de 99,5%. Otros procesos similares no implementados a escala industrial se fundamentan en la transesterificación de, por ejemplo, carbonato de propileno con metanol, en presencia de CO₂ supercrítico, empleando una base (MgO o K₂CO₃) como catalizador⁶⁰. La selectividad empleando K₂CO₃ es del 51,7% a 100-140°C y 30 MPa de CO₂. Esta elevada presión limita significativamente las reacciones indeseadas, mejorando la selectividad. Otros ejemplos han sido descritos por Bhanage et al.,⁶¹ o Aresta et al.⁶²

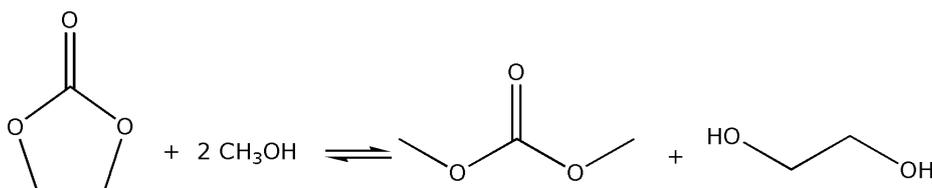


Figura 10. Síntesis de DMC a partir de carbonato de etileno.

1.2.2.- El glicerol, plataforma para obtención de compuestos y energía

El glicerol (C₃H₈O₃, 1,2,3-propanotriol) fue descubierto en 1783 por el químico sueco Carl Wilhem Scheele cuando aisló un líquido viscoso de sabor dulce mientras trabajaba en reacciones entre aceites y compuestos alcalinos⁶³. El nombre de glicerol procede del griego "glicos" (dulce) y le fue atribuido por el químico Michel Eugene Chevreul⁶⁴. Es una de las moléculas más versátiles que existen en la naturaleza⁶⁵. En su estado puro y anhidro, posee una densidad específica de 1,216 g/mL, un punto de fusión de 18,2°C y un punto de ebullición de 290°C a presión atmosférica. Posee una combinación única de propiedades físicas y químicas de la que se derivan sus numerosas aplicaciones. Contiene tres grupos hidroxilo, responsables de su solubilidad en agua y de su naturaleza higroscópica, así como de su capacidad de formación de puentes de hidrógeno tanto intra como intermoleculares. Su gran reactividad se debe también a los grupos -OH, que le permite participar en un gran número de reacciones químicas con la consiguiente obtención de multitud de derivados de interés industrial.

Originariamente, el glicerol se obtenía como un subproducto de la saponificación de las grasas en la obtención de jabones. Ya en 1975 la mitad del glicerol producido en EE.UU. era de procedencia petroquímica. El mayor fabricante es la empresa Shell, con unas 70.000 t/año. Los primeros procesos de síntesis de glicerol fueron puestos en marcha por IG-Farben en 1943 y por la misma Shell en 1948. Como materia prima se usaba epiclorhidrina (Figura 11). En la actualidad, todavía gran mayoría de los productores de glicerol emplean epiclorhidrina como producto de partida.

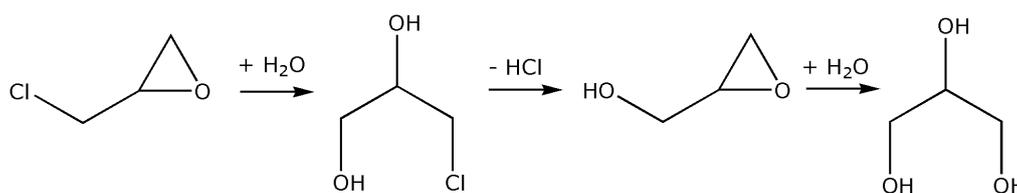


Figura 11. Síntesis de glicerol a partir de epiclorhidrina.

La epiclorhidrina se hidroliza gradualmente con sosa cáustica diluida (10%) a elevada presión y temperaturas de 100-200°C. La disolución acuosa que se obtiene contiene glicerol y NaCl. Tras purificar por separación de NaCl y destilación se obtiene glicerol con una pureza de 98%⁶⁶.

1.2.2.1.- Usos tradicionales

La utilización de glicerol en la industria química no es nueva, de hecho se lleva empleando durante más de 200 años. Su primer uso conocido como reactivo data de 1866, en la síntesis de nitroglicerol⁶⁷, componente básico de la dinamita. A lo largo del siglo XIX la utilización de glicerol y sus derivados fue generalizándose y hoy día posee más de 1500 usos conocidos. En la Figura 12 se muestran sus principales sectores de aplicación.

Los usos tradicionales del glicerol, considerado como materia prima o como aditivo, se encuadran dentro de la industria alimentaria, del tabaco, como aditivo en productos cosméticos, o en síntesis de resinas alquídicas y poliuretanos¹².

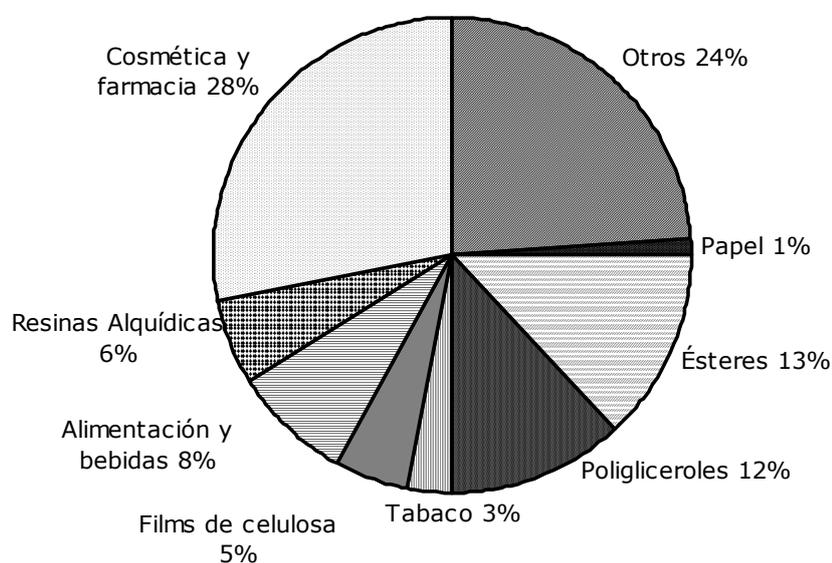


Figura 12. Distribución de los usos tradicionales del glicerol en el año 1995⁶⁸.

En el año 2007, las aplicaciones técnicas del glicerol consumían aproximadamente 160 kt de este compuesto, con una tasa de crecimiento cercana al 3%. El mercado se distribuye en la actualidad de la siguiente forma: 28% para cosmética y pastas dentífricas, 3% en la fabricación de tabaco y 8% en aplicaciones alimentarias. La fabricación de uretanos consume el 6%, y el resto corresponde a la fabricación de adhesivos, pinturas y lacas, plásticos sintéticos, explosivos y otros usos industriales varios⁶⁹.

1.2.2.2.- Nuevos usos

La coyuntura actual derivada de la producción de biodiésel ha provocado en el mercado del glicerol cambios radicales, reflejados en un abaratamiento de precios. Este hecho ha sido el detonante para que las potenciales aplicaciones de este compuesto vayan más allá de los usos tradicionales y se consideren nuevas posibilidades (Figura 13), que confieren al glicerol el protagonismo de una plataforma básica para síntesis química, alternativa a las basadas en derivados de petróleo, dentro de un esquema de biorrefinería. Hay que tener presente que el glicerol es estructuralmente análogo a los azúcares, por lo que los procesos de conversión desarrollados para el glicerol pueden luego aplicarse también a glucosa, xilosa, y otros productos, y viceversa. Este hecho resulta de gran relevancia y contribuye a diversificar y facilitar las aplicaciones del glicerol.

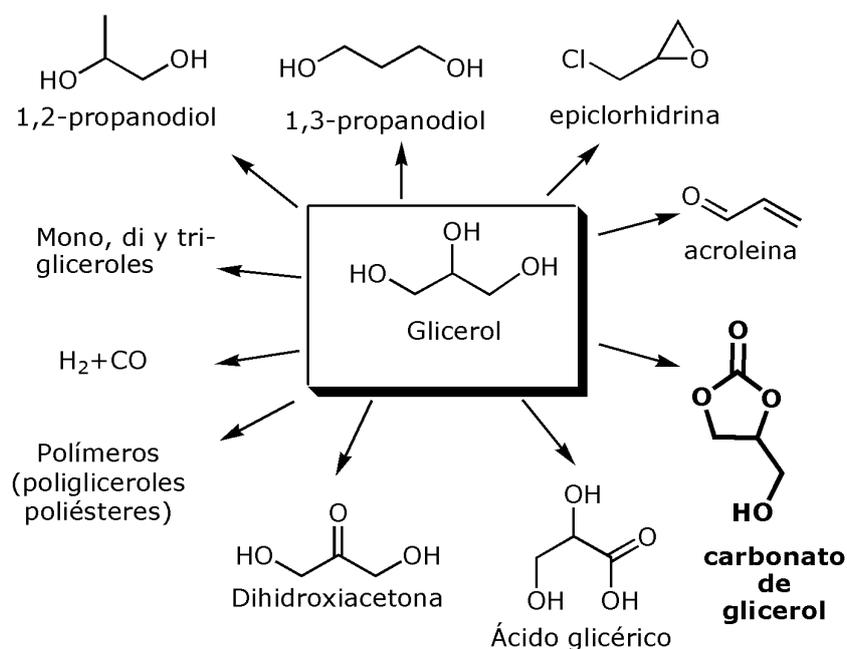


Figura 13. Nuevas aplicaciones del glicerol¹⁴.

En la actualidad numerosos grupos científicos se encuentran desarrollando procesos de síntesis de compuestos derivados del glicerol. Basándose en el tipo de reacción, los nuevos usos del glicerol pueden clasificarse en los siguientes:

Oxidación selectiva

Todos los derivados oxidados del glicerol tienen interés práctico. Sin embargo, la oxigenación selectiva de la molécula, que presenta tres grupos hidroxilo con similar reactividad, es complicada. La oxidación del grupo hidroxilo primario origina

gliceraldehído, y secuencialmente, ácido glicérico. El proceso consiste en una reacción catalítica de glicerol en medio acuoso con borboteo de oxígeno en presencia de catalizadores de Au/C o Pt/C.

La oxidación del grupo hidroxilo secundario origina la formación de dihidroxicetona, un compuesto con claro interés comercial como ingrediente de productos para bronceado, entre otras aplicaciones. Se obtiene por fermentación microbiana, o procesos químicos que emplean catalizadores orgánicos del tipo TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil). Por último, la oxidación de los tres hidroxilos produce ácido cetomalónico¹².

Eterificación

Debido a su tendencia a polimerizar a elevadas temperaturas, el glicerol no puede emplearse directamente como combustible. Sin embargo, si se eterifica para obtener gliceril terc-butyl éter (GTBE) se consigue un aditivo con muy buenas prestaciones para la formulación del diesel. La reacción se lleva a cabo con isobutileno en presencia de un catalizador ácido. Con este compuesto se pretende sustituir al MTBE, que es tóxico⁶⁵.

Hidrogenolisis

El producto de hidrogenolisis del glicerol es el 1,2-propanodiol (propilenglicol). Se obtiene con catalizadores de cobre a 200°C y presiones elevadas. Por su parte el 1,3-propanodiol se obtiene preferiblemente por rutas fermentativas⁷⁰, aunque también se han desarrollado procesos químicos catalíticos a través de intermedios como acroleína⁷¹.

Tanto el 1,2-propanodiol como el 1,3-propanodiol son productos finales, pero también materias primas para la síntesis de polímeros. El consumo de propilenglicol en el año 2003 fue de 1,2 millones de toneladas. Los líderes del mercado son Dow y Lyondell con 35% y 25% de la producción mundial, respectivamente. El 1,3-propanodiol es un compuesto muy importante en la producción de poliésteres, policarbonatos, y poliuretanos. Entre los ejemplos más reseñables destaca la fabricación de la fibra SORONA por la empresa DuPont^{12, 63}.

Deshidratación

En este caso se obtiene acroleína, de gran interés en la industria química para la síntesis de ésteres acrílicos. La reacción se lleva a cabo con catalizadores muy ácidos, en medio acuoso, a temperaturas elevadas y presión autógena¹².

Epoxidación

Hace años, el glicerol se sintetizaba a partir de epiclorhidrina, pero en la actualidad el proceso más rentable es el contrario. Solvay ha desarrollado un proceso (Epicerol®) para obtener epiclorhidrina haciendo reaccionar glicerol con cloruro de hidrógeno anhidro a 110°C para obtener 1,3-dicloro-2-propanol, el cual se convierte en epiclorhidrina por reacción con hidróxido de sodio⁷².

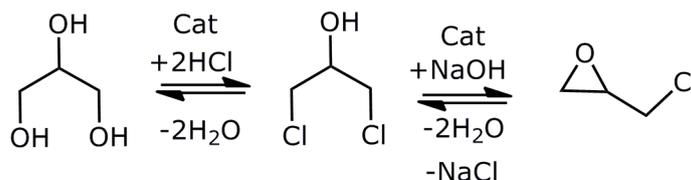


Figura 14. Síntesis de epiclorhidrina a partir de glicerol. Proceso Epicerol® de Solvay.

Recientemente, Santacesaria et al.,⁷³ presentaron un estudio con diferentes catalizadores (ácidos carboxílicos) para llevar a cabo la cloración del glicerol con HCl gaseoso y obtener 1,3-dicloropropanol y posteriormente epiclorhidrina por reacción de la diclorhidrina con una base.

Reformado a gas de síntesis

Consiste en un proceso potencialmente muy atractivo para la obtención de hidrógeno e hidrocarburos de bajo peso molecular⁷⁴. El glicerol se convierte en monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) a 225-400°C con un catalizador de platino. Aunque la formación de gas de síntesis es una reacción muy endotérmica que precisa importante aporte de energía, la siguiente conversión del gas de síntesis en alcanos es muy exotérmica, por lo que el balance de energía global se compensa¹².

Gasificación con agua supercrítica

Nueva tecnología para producir hidrógeno y gas de síntesis a partir de biomasa, la cual puede aplicarse también con el glicerol como materia prima. Aunque la reacción puede llevarse a cabo en ausencia de catalizador, los resultados mejoran considerablemente si se emplean catalizadores basados en metales de transición a temperaturas de 450-700°C⁷⁵.

Esterificación con ácidos carboxílicos

Si se realiza una esterificación entre glicerol y ácidos carboxílicos, se obtienen monoésteres (monoglicéridos), los cuales pueden emplearse como emulsionantes en la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica. Barrault et al., desarrollaron un proceso para obtener estos compuestos con guanidinas como catalizadores a 110°C y tiempos de reacción de hasta 8 h⁷⁶.

Oligomerización y polimerización

Los oligogliceroles son compuestos de creciente interés en cosmética, aditivos alimentarios y lubricantes⁷⁵. Las unidades de glicerol se unen por sus extremos hidroxilo, formándose gran variedad de posibles enlaces entre las moléculas. La reacción es catalizada, entre otros, por Na₂CO₃. Experimentos a 260°C y 8 h de reacción con 2% de catalizador mostraron que es posible obtener una conversión del 80% y un producto que contenía dímeros y oligómeros de glicerol, mayoritariamente lineales⁶³. Entre los oligómeros más importantes destacan los ésteres de oligoglicerol, que se sintetizan por transesterificación con ésteres metílicos de ácidos carboxílicos⁷⁵.

Acetales de glicerol

Pueden ser empleados como aceleradores de la ignición y aditivos en sistemas de combustión, agentes aromatizantes, y base de tensioactivos. Pueden formarse por reacción con aldehídos y cetonas formando ciclos de cinco o seis miembros. Un ejemplo es la reacción de glicerol con acetona en diclorometano a 40°C en presencia de un catalizador ácido para dar solketal, compuesto cíclico con un anillo de cinco carbonos que ha sido ampliamente utilizado en la síntesis de mono, di y triglicéridos por formación de un enlace éster⁷⁷.

1.2.3.- ¿Por qué carbonato de glicerol?

La primera pregunta que inevitablemente surge es: ¿por qué se ha seleccionado el carbonato de glicerol como objetivo de este trabajo?

Las respuestas convergen en el hecho de que se trata de un producto **nuevo** que en los últimos años ha suscitado gran relevancia internacional, (prueba es el número de publicaciones internacionales y patentes recientemente presentadas referidas a carbonato de glicerol y sus derivados).

El gran interés tanto científico como industrial por el carbonato de glicerol, se fundamenta en las siguientes razones:

Sus **propiedades físico-químicas**: es un compuesto biodegradable y no tóxico que puede ser potencialmente obtenido a partir de materias primas alternativas a los derivados del petróleo, y hoy día baratas (glicerol y CO₂).

Entre las propiedades del carbonato de glicerol destacan: posee baja toxicidad y elevado punto de ebullición, baja inflamabilidad, y elevada capacidad de hidratación⁷⁸. Su multifuncionalidad (hidroxilo terminal, carbonilo, los átomos de carbono del anillo) le convierte en una molécula muy interesante como intermedio en síntesis química.

Gracias a estas propiedades es posible encontrar una **amplia variedad de aplicaciones**⁷⁹. Así pues, el carbonato de glicerol es un producto químico con importantes usos directos: puede usarse como aditivo para detergentes⁸⁰, como agente hidratante para piel y cabello⁸¹ y como antiarrugas para textiles⁸². Se emplea también como disolvente polar debido a su alto punto de ebullición. Es precursor de composiciones biomédicas, ofrece aplicaciones útiles como componente novedoso de las membranas de separación de gases⁷⁸, así como electrólito no acuoso en baterías de litio⁸³. Esta última aplicación en particular presenta un mercado que se ha triplicado en los últimos años⁸⁴. Las propiedades del carbonato de glicerol que aportan valor para este uso son: constante dieléctrica elevada, mayor viscosidad que los carbonatos lineales, así como mayor estabilidad frente a los materiales electrónicos⁸⁵.

El carbonato de glicerol se considera en si mismo también como un *building block*, ya que puede usarse como materia prima para sintetizar una gran variedad de productos de alto valor añadido. Gracias a sus centros activos, es un importante intermedio de reacción para la síntesis de polímeros como policarbonatos, poliuretanos y otros. A partir de él se puede obtener glicidol, un compuesto químico muy interesante, que a su vez es intermedio de polímeros como poligliceroles y resinas epoxi. Dado que el precio del glicidol es elevado, la posibilidad de conseguir carbonato de glicerol a unos costes razonables (las materias primas son baratas), convertiría a éste último en fuente potencial para síntesis de glicidol, multiplicando así su uso final. Todas estas aplicaciones se resumen en la siguiente Figura.

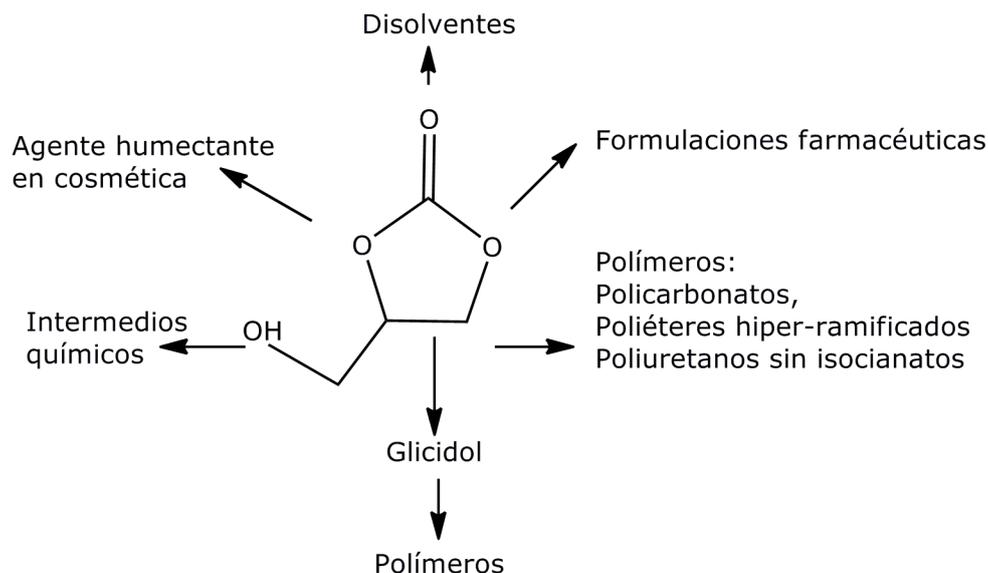


Figura 15. Principales aplicaciones del carbonato de glicerol.

La **síntesis** de carbonato de glicerol se ha llevado a cabo principalmente a través de procedimientos indirectos en los que se hace reaccionar una molécula de glicerol con fuentes de carbonilo tales como fosgeno (Figura 16, ya abandonado), carbonatos de dialquilo, urea o carbonatos de alquileo^{86, 87}. La fosgenación se lleva a cabo en un disolvente a temperaturas suaves en presencia de una base como catalizador⁸⁸. Sin embargo, la toxicidad del fosgeno junto con la problemática de su manipulación y almacenamiento han dado lugar a su sustitución por otras materias primas⁸⁹.

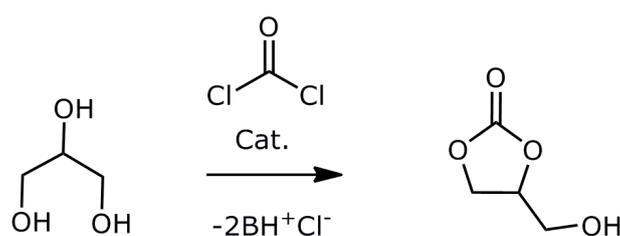


Figura 16. Síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y fosgeno.

En la actualidad, la producción industrial de carbonato de glicerol se realiza a partir de óxido de etileno e implica dos etapas tal y como se describe en la Figura 17.

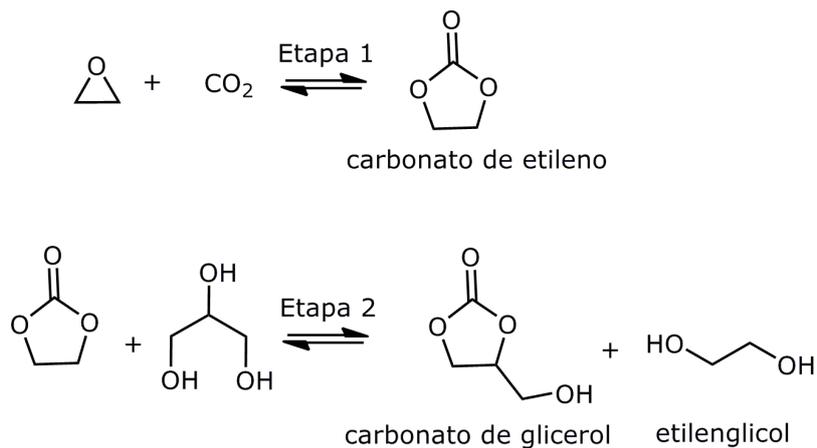


Figura 17. Síntesis industrial de carbonato de glicerol.

En la primera, el óxido de etileno reacciona con dióxido de carbono para dar carbonato de etileno, quien se hace reaccionar con glicerol para dar carbonato de glicerol y etilenglicol. La empresa Huntsman Corporation⁷⁹ es el mayor fabricante mundial de carbonato de glicerol. Con una capacidad de producción 30.000 t/año, es líder del mercado desde 1950. Como se ha puesto de manifiesto, el potencial de este compuesto invita a profundizar en la investigación sobre sus posibilidades de obtención, especialmente a partir de fuentes diferentes a los derivados del petróleo.

2. OBJETIVOS

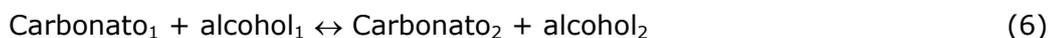
1. Explorar nuevas rutas sintéticas para producir carbonato de glicerol a partir de dos materias primas alternativas a las fuentes fósiles como son el glicerol y CO_2 . Dado que la reacción directa entre ambos compuestos químicos ha resultado hasta el momento insatisfactoria, en esta tesis se plantea la obtención de carbonato de glicerol a través de rutas sintéticas indirectas partiendo de derivados de glicerol, CO_2 , o ambos, mucho más reactivos y fácilmente sintetizables. Como intermedio del glicerol se ha escogido 3-cloro-1,2-propanodiol, y por parte del CO_2 se consideran carbonato de dimetilo y carbonato/bicarbonato de potasio.
2. Mejorar el conocimiento científico relativo a la química basada en glicerol y CO_2 como building blocks.

3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

3.1.- RUTAS DE SÍNTESIS DE CARBONATO DE GLICEROL

3.1.1.- Transesterificación

En efecto, la transesterificación es una de las rutas industriales para obtener carbonato de glicerol (segunda etapa del proceso, Figura 17) a partir de óxido de etileno y CO₂. En general, este tipo de reacciones se caracteriza por un intercambio de grupos funcionales entre un carbonato orgánico y un alcohol o polialcohol. Es catalizada tanto por bases como por ácidos, siendo las primeras las que dan mayores velocidades de reacción y rendimientos. Con catalizadores básicos, la conversión de un carbonato en otro resulta del ataque nucleófilo del alcóxido formado por reacción entre el alcohol y el catalizador básico, al átomo de carbono del grupo oxo del carbonato materia prima según la siguiente ecuación general:



La reacción de intercambio obedece a dos reglas básicas^{90, 91}. Primera: el intercambio se produce si el alcohol atacante es más nucleófilo que el alcohol saliente. Segunda: cuando la nucleofilia de los alcoholes involucrados es similar, el intercambio se produce si el alcohol saliente es más volátil que el alcohol atacante, tal que el equilibrio se desplaza hacia la derecha destilando en continuo el primero. Las reacciones son reversibles, y la utilización de sistemas catalíticos permite suavizar las condiciones de operación necesarias para alcanzar elevados rendimientos.

La transesterificación es el método más estudiado para sintetizar carbonato de glicerol. En la Figura 18 puede verse un esquema de la misma usando carbonato de dimetilo (DMC). En una primera etapa, el glicerol reacciona con DMC dando lugar a la formación de metanol y de un carbonato lineal como intermedio. Este último sufre una reacción de transesterificación intramolecular que da lugar a la formación de carbonato de glicerol.

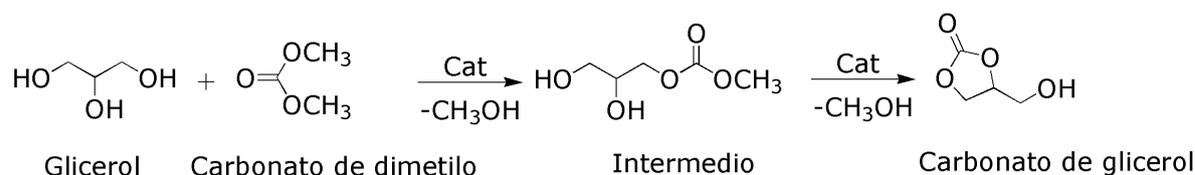


Figura 18. Transesterificación de glicerol con DMC.

Uno de los primeros ejemplos de reacciones de transesterificación se realizó en fase homogénea entre glicerol y carbonato de etileno, con Na₂CO₃ como catalizador en una concentración inferior al 1% en peso con respecto al glicerol, a una temperatura de 125-135°C⁹², (valores superiores dan lugar a una pérdida de rendimiento por descomposición del producto de interés). En estas condiciones, la reacción da lugar a una mezcla formada por parte de los reactivos de partida, más carbonato de glicerol, etilenglicol y la base empleada como catalizador. El principal inconveniente de este proceso consiste en la separación del carbonato de glicerol del medio, que exige una neutralización de la base con un ácido y una destilación a baja presión (50 mm de Hg) para separar el glicerol y el etilenglicol del carbonato de glicerol, ambos de elevado punto de ebullición. No obstante, el rendimiento de la reacción supera el 90%.

Otros autores han estudiado como solventar parte de estos inconvenientes, principalmente mediante el desarrollo de catalizadores heterogéneos que simplifiquen la purificación del carbonato de glicerol, evitando así la etapa de neutralización con un ácido, y mejoren los rendimientos. En esta línea, Sugita et al.,⁹³ llevaron a cabo la reacción en presencia de óxido de aluminio como catalizador a 135°C y vacío para eliminar progresivamente el etilenglicol formado, logrando un rendimiento de 99%. Sin embargo, las condiciones de operación empleadas constituyen un inconveniente considerable para la implantación industrial del proceso debido a la dificultad de destilar en continuo los co-productos formados. En la misma línea, Mouloungui et al.,⁹⁴ propusieron la utilización como catalizadores heterogéneos de resinas macroporosas aniónicas, tales como Amberlyst A26OH, y zeolitas básicas (tipos X, Y, Z). En este caso, cuando la reacción se llevó a cabo a 80°C en presencia de la zeolita básica KX y con una relación molar carbonato de etileno/glicerol de 2, el rendimiento fue del 81% en 2 h de reacción. Destilando continuamente el etilenglicol, el rendimiento de carbonato de glicerol aumentaba hasta 99%. Climent et al.,⁹⁵ usaron hidrotalcitas y óxidos mixtos calcinados como catalizadores. Obtuvieron una selectividad de 98% en el caso de un sistema CaCO₃+Al(OH)₃, y una conversión del 89%. Las reacciones se llevaron a cabo en ausencia de disolvente, bajo atmósfera inerte, con una relación molar carbonato de etileno/glicerol igual a 2, y temperatura de 50°C para evitar la formación de subproductos.

También se han propuesto sistemas equivalentes, pero cambiando la fuente de carbonato. Ohno et al.,⁹⁶ describieron un método de transesterificación con un carbonato alicíclico (DMC) y un diol (propilenglicol) para la obtención de un

carbonato cíclico (carbonato de propileno). En este caso se producían también productos secundarios (monocarbonatos del diol y bicarbonato del diol) por lo que la masa de reacción era una mezcla de productos y reactivos de partida de difícil separación, inconveniente al que también hay que sumar el largo tiempo de reacción (20 horas) y la baja conversión (53%). Otro proceso de síntesis fue estudiado por Rokicki et al.⁹⁷ Estos autores llevaron a cabo la reacción en fase homogénea usando K_2CO_3 como catalizador, produciendo tanto carbonato de glicerol como bicarbonato de glicerol y tricarbonato de glicerol, en función de la temperatura, de la cantidad de DMC añadido y del modo de operación.

Kim et al.,⁹⁸ estudiaron la misma reacción usando una enzima como catalizador, concretamente la lipasa comercial Novozyme 435, y tetrahidrofurano como codisolvente del medio formado por DMC y glicerol. La eliminación en continuo del metanol generado en el proceso aumentaba el rendimiento de la reacción. Como co-productos de la reacción encontraron bicarbonato de glicerol y tricarbonato de triglicerol. El rendimiento fue de 90% pero con un tiempo de reacción excesivamente largo (25 h) para que el proceso tenga interés industrial. Seong et al.,⁹⁹ propusieron la síntesis simultánea de biodiésel y carbonato de glicerol a partir de aceites vegetales y DMC empleando como enzima Novozyme 435 en *tert*-butanol como disolvente. La reacción se llevó a cabo a 60°C durante 48 h y se obtuvieron unos rendimientos del 84,9% de biodiésel y 92,0% de carbonato de glicerol.

Álvarez et al.,¹⁰⁰ estudiaron la síntesis de carbonato de glicerol por transesterificación de carbonato de dietilo y glicerol (Figura 19), empleando hidrotalcitas como catalizadores, cuya actividad es máxima si están hidratadas. Aunque se obtuvieron rendimientos superiores al 95%, el tiempo de reacción fue mayor que 10 h. Cho et al.,¹⁰¹ llevaron a cabo la síntesis de carbonato de glicerol por transesterificación de carbonato de etileno con glicerol usando líquidos iónicos inmovilizados en un aluminosilicato mesoporoso MCM41, con lo que pretendían combinar las ventajas de los catalizadores homogéneos y de los heterogéneos. Las reacciones se realizaron en un reactor agitado a 80°C durante 90 min, alcanzándose una conversión del 90% y una selectividad de 80%. Aparte de etilenglicol, los autores también detectaron pequeñas cantidades de glicidol.

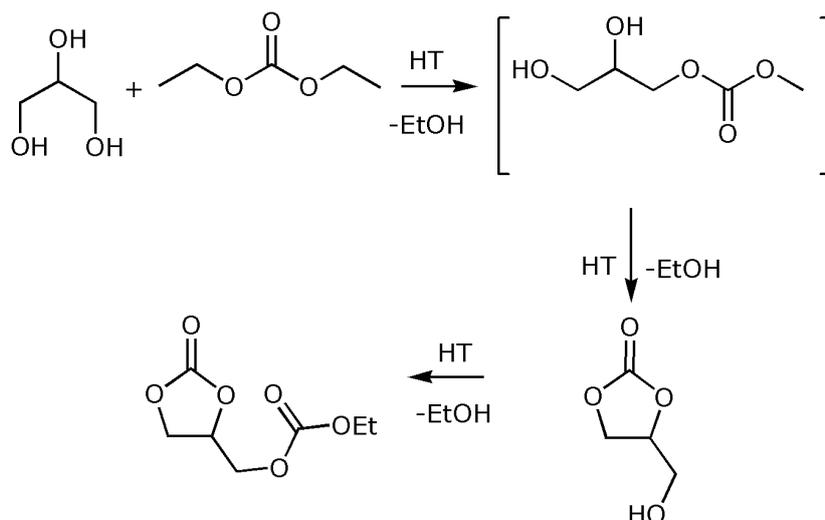


Figura 19. Transesterificación de glicerol con carbonato de dietilo.

Finalmente, a raíz de los resultados de nuestro trabajo¹⁰², se han publicado estudios relacionados con la utilización de catalizadores básicos tales como CaO, metóxido de Ca, o digliceróxido de Ca en la síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y DMC. Simanjuntak et al.,¹⁰³ estudiaron la reacción de transesterificación de glicerol y DMC a 75°C con CaO calcinado a 900°C y analizaron las diferentes especies de Ca presentes en el medio de reacción, concluyendo que cuando la relación molar DMC/glicerol era inferior a 2 la reacción transcurría en fase homogénea, mientras que para relaciones molares superiores predominaba la reacción en fase heterogénea. Asimismo, se observó que la presencia de DMC impedía la formación de digliceróxido de Ca, el cual sólo se sintetiza a partir de glicerol en presencia de metanol.

En la misma línea, Li y Wang¹⁰⁴ estudiaron la síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y DMC, empleando también CaO como catalizador, en un sistema que combinaba reacción y destilación azeotrópica. El objetivo era eliminar continuamente el metanol generado del medio de reacción y desplazar así el equilibrio hacia la formación de productos, pudiendo de este modo trabajar con relaciones equimolares de DMC/glicerol. El rendimiento de carbonato de glicerol fue 98% a 85°C para una relación molar DMC/glicerol 1:1 empleando benceno como agente azeotrópico.

Li y Wang¹⁰⁵ también estudiaron la desactivación de varios catalizadores alcalinos (CaO, hidróxido de Ca, metóxido de Ca) en la reacción de transesterificación de glicerol con DMC. Propusieron que los catalizadores se convertían parcialmente en carbonato de calcio (Ca_x(OH)_y(CO₃)_z) siendo ésta la principal causa de su

desactivación. Como alternativa plantearon la utilización de digliceróxido de Ca, el cual mantenía su actividad catalítica en sucesivos reciclados. Las condiciones de operación utilizadas fueron 60°C, 3h y relación molar de DMC/glicerol 2,5:1 alcanzándose un rendimiento del 95%.

3.1.2.- Carbonilación oxidativa

Teles et al.,¹⁰⁶ describieron un método basado en la carbonilación oxidativa (CO + O₂) del glicerol para producir carbonato de glicerol, empleando catalizadores basados en metales de los grupos Ib, IIb, o VIIIb, temperaturas de 100-180°C y presiones de 2-2,5 bar. Obtuvieron rendimientos del 96%, pero con el inconveniente de que el tiempo de reacción era excesivamente largo (20 h).

3.1.3.- Glicerolisis con urea

La urea está relacionada con la síntesis de carbonatos cíclicos a través de su reacción con alcoholes que origina carbamatos (Figura 20). Esta reacción fue descubierta por Paquin¹⁰⁷, y si se mantiene un tiempo suficiente, el alcohol reacciona con el carbamato y origina carbonatos¹⁰⁸. En realidad son dos reacciones independientes que transcurren ambas con elevados rendimientos, superiores al 90%¹⁰⁹. Los catalizadores son bases, (tales como sales nitrogenadas, óxidos e hidróxidos metálicos o alcóxidos metálicos), o ácidos de Lewis. Los catalizadores deben seleccionarse cuidadosamente con el objetivo de evitar la descomposición de los carbamatos en ácido isocianico¹¹⁰, ya que según el sistema catalítico seleccionado varían las condiciones de operación y el tiempo necesario para obtener el producto.

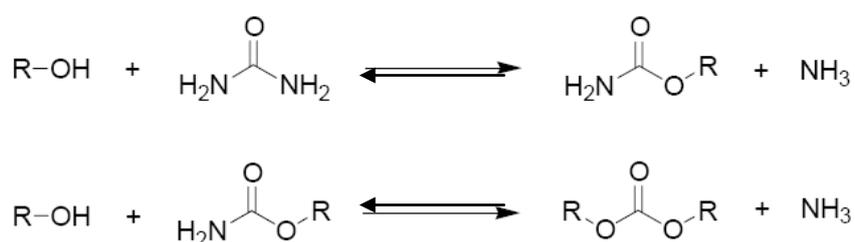


Figura 20. Síntesis de carbonatos por alcoholisis de urea.

Este proceso ha sido aplicado con éxito en la síntesis de carbonato de glicerol por Claude et al.,⁸⁷ quienes propusieron un método para sintetizar carbonato de glicerol a partir de urea y glicerol a una temperatura entre 90-220°C en presencia de un catalizador ácido de Lewis tipo sal metálica u organometálica. Los mejores resultados (rendimiento de 80%) se obtuvieron con ZnSO₄ como catalizador y relación equimolar de glicerol: urea, a 150°C y 40 mbar (necesaria para eliminar en continuo el amoníaco formado y desplazar el equilibrio hacia la derecha).

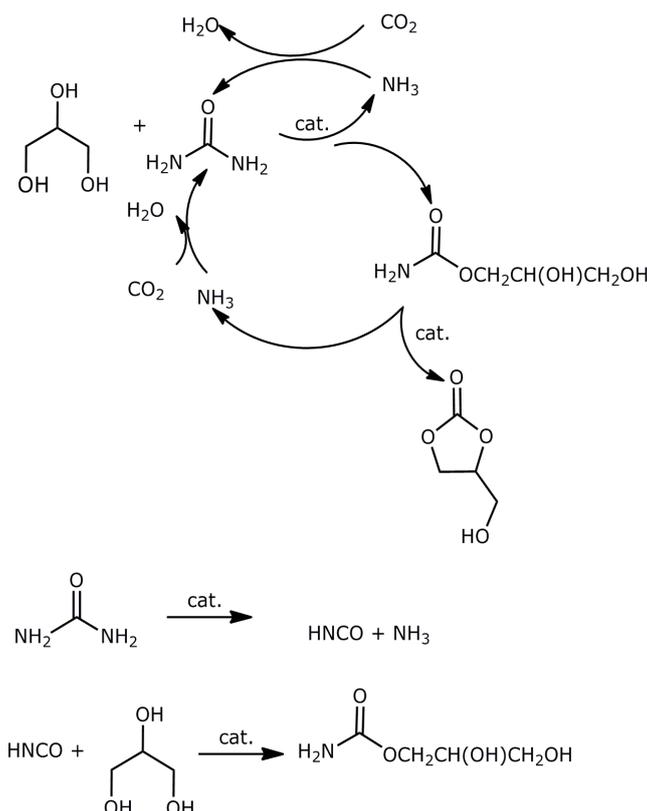


Figura 21. Síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y urea.

Okutsu et al.,¹¹¹ patentaron un procedimiento para preparar carbonato de glicerol a partir de urea y glicerol en presencia de ZnO como catalizador y un agente deshidratante. La reacción se realizó a presión reducida (13,3-101 KPa) y 110-120°C. Tras 6 h, la conversión de glicerol fue 65% y la selectividad 92%. Si se emplea ZnSO₄ como catalizador, el rendimiento es 90% a 130°C y 10 h de reacción¹¹².

Aresta et al.,⁶² estudiaron la reacción con diferentes catalizadores heterogéneos, entre los que el γ -Zr-fosfato calcinado condujo a conversiones próximas a 80% a 145°C en 3 h de reacción con relación equimolar de reactivos y presión de 20 KPa. Los autores proponen que la reacción transcurre a través del mecanismo

representado en la Figura 21, ya descrito previamente en la bibliografía¹¹³. En la primera etapa de reacción, la urea se descompone dando ácido isocianico (HNCO) con la consiguiente pérdida de una molécula de NH₃. A continuación, el ácido isocianico reacciona con el glicerol para dar el carbamato intermedio, que posteriormente cicla por sustitución nucleófila intramolecular formando carbonato de glicerol y una nueva molécula de amoniaco. La etapa de ciclación es más lenta que la primera, aunque ambas se realizan en condiciones de vacío para desplazar el equilibrio eliminando el amoniaco gaseoso. El agua formada se retira del medio mediante compuestos que reaccionan con ella (sulfato de magnesio entre otros).

Los estudios de transesterificación desarrollados por Climent et al.,⁹⁵ fueron completados con un estudio de sobre la carbonilación del glicerol con urea, empleando para ello diferentes catalizadores sólidos. Estos debían presentar un equilibrio adecuado entre centros ácidos y básicos de Lewis, tal que los centros débilmente ácidos activen el grupo carbonilo de la urea mientras que los centros básicamente ácidos activen al grupo hidroxilo del glicerol, favoreciendo así el ataque de éste al grupo carbonilo de la urea.

3.1.4.- Reacción entre glicerol y CO₂. Carbonatación directa

La carbonatación directa del glicerol empleando dióxido de carbono (Figura 22) podría considerarse como una ruta novedosa muy interesante tanto por su nulo o muy bajo impacto ambiental (ambos compuestos proceden de la biomasa) como por la amplia disponibilidad de los mismos.

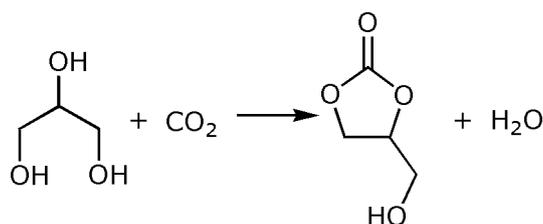


Figura 22. Síntesis directa de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO₂.

La reacción ha sido estudiado por Vieville et al.,⁸⁶ empleando zeolitas y resinas fuertemente básicas como catalizadores, con resultados negativos. La presencia de un carbonato orgánico, como es el carbonato de etileno, en el medio de reacción aumenta notablemente el rendimiento de reacción, que aún así no es elevado (30%) trabajando a 13 MPa, 174°C y 1 h.

La idea de obtener un carbonato cíclico a partir de CO₂, un 1,2-diol y un 2-aminoalcohol ha sido tratada también por otros autores. Así, Du et al.,¹¹⁴ la estudiaron empleando óxidos metálicos como catalizadores. Huang et al.,¹¹⁵ probaron superbases orgánicas tales como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN). Tomishige et al.,¹¹⁶ prepararon carbonatos cíclicos a partir de catalizadores basados en cerio.

Aresta et al.,¹¹⁷ estudiaron ampliamente la reacción entre glicerol y CO₂ (5 MPa) a 177°C en ausencia de disolventes y con catalizadores de Sn tales como n-Bu₂Sn(OCH₃)₂, n-Bu₂SnO, y Sn(OCH₃)₂. De entre las distintas especies catalíticas, la más activa resultó la primera. Aún así, los resultados fueron muy pobres reflejados por una productividad específica (*Turnover Number* (TON), nº de moles producidos por mol de catalizador) entre 0,21 y 1,14 en 6 h a 180°C y 5 MPa, y rendimientos inferiores al 10%. Los autores apuntaron que la inestabilidad del complejo formado entre glicerol y (n-Bu₂Sn(OMe)₂) era la principal causa de los bajos rendimientos, pues dicho complejo terminaba convirtiéndose tras unos pocos ciclos de reacción en un material oligomérico de reducida actividad catalítica. Otra posible causa pudiera ser la baja solubilidad del glicerol y de los complejos formados en el medio de reacción.

George et al.,¹¹⁸ extendieron las conclusiones extraídas para otros carbonatos cíclicos en condiciones supercríticas a la síntesis de carbonato de glicerol, modificando el procedimiento propuesto por Aresta et al.,¹¹⁷ mediante la introducción de metanol y de un absorbente de agua que permitiera eliminar las moléculas de este compuesto formadas en la reacción catalítica.

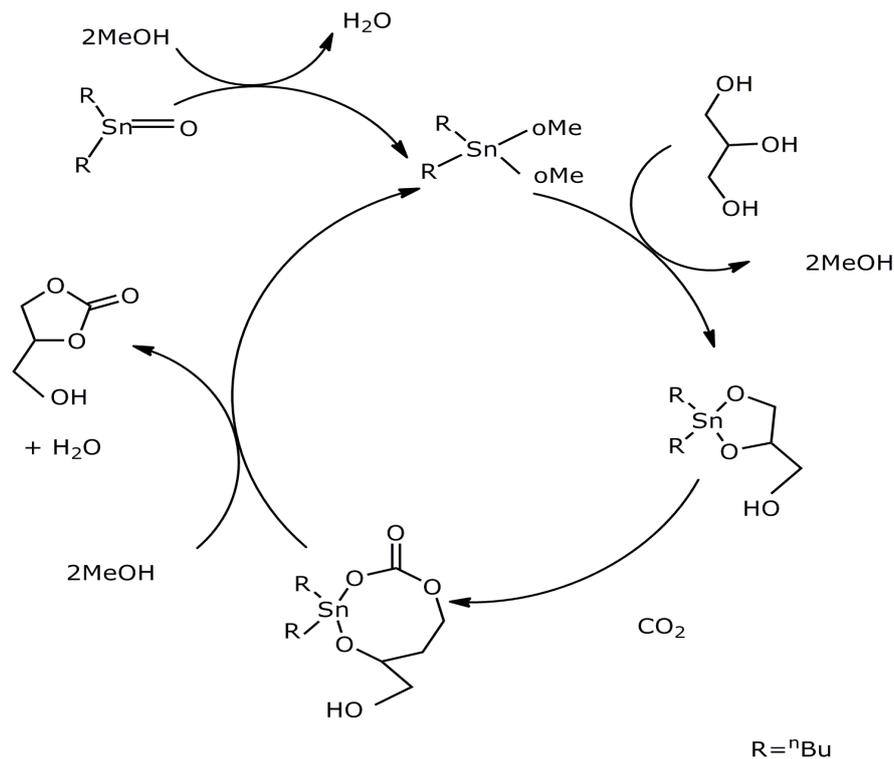


Figura 23. Posible mecanismo de reacción propuesto por George et al., para la síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO_2 en presencia de Bu_2SnO como catalizador¹¹⁸.

Los autores realizaron la reacción en presencia de una zeolita 13X como absorbente de agua, a 120°C y $13,8\text{ MPa}$ de presión de CO_2 , 1% molar de Bu_2SnO respecto al glicerol, una relación molar metanol/glicerol de 11 y un tiempo de reacción de 4 h, condiciones en las que el rendimiento fue 35%. Dado que la utilización de otros alcoholes no dio resultados satisfactorios, los autores propusieron que el metanol no sólo actuaba como disolvente del medio, sino que participaba activamente en el mecanismo de reacción (Figura 23) a través de la formación de un complejo dimetoxi- Bu_2SnO que reaccionaba con el glicerol para dar un intermedio cíclico en el que se insertaba la molécula de CO_2 , originando a su vez un complejo carbonato de glicerol-estaño. El ciclo se completaba con el intercambio de una molécula de metanol y reorganización de la molécula resultante, que formaba el producto deseado: carbonato de glicerol. En las sucesivas etapas del ciclo de reacción, los autores no encontraron la presencia de DMC en el medio, por lo que descartaron un mecanismo de reacción basado en la carbonatación de metanol para formar DMC y posterior transesterificación de éste con glicerol para formar carbonato de glicerol. El proceso necesita la eliminación continua de agua para resultar eficaz. Sin embargo, sus esperanzadores resultados no han sido confirmados por Dibenedetto et al¹¹⁹.

3.1.5.- Uso de polietilenglicol (PEG) como medio para la síntesis de carbonatos cíclicos

Una nueva posibilidad de síntesis de carbonatos cíclicos que podría aplicarse al carbonato de glicerol consiste en el uso de polietilenglicol (PEG) como medio de reacción, ya que se aprovechan las propiedades como disolvente del PEG y sus características como agente de transferencia de fase en síntesis orgánica. El coste del PEG, su baja toxicidad y biodegradabilidad, también contribuyen a que pueda ser considerado como una opción interesante para la síntesis de carbonato de glicerol.

De hecho, el PEG H-(O-CH₂-CH₂)_n-OH, se encuentra disponible en multitud de pesos moleculares, desde 200 hasta varias decenas de miles de unidades. A temperatura ambiente se trata de un polímero miscible en agua, incoloro, viscoso, o incluso sólido, si el número de monómeros supera las 800 unidades¹²⁰.

En esta línea, Wang et al., describieron la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de dióxido de carbono y halohidrinas vicinales¹²¹. Los autores aprovecharon la abundancia y bajo coste de los reactivos para la síntesis de diferentes carbonatos cíclicos (carbonato de estireno entre otros). Así, presentaron la ciclación de halohidrinas vicinales en carbonatos cíclicos en presencia de K₂CO₃, utilizando PEG-400 como disolvente bajo condiciones de operación suaves. A modo de ejemplo emplearon 2-bromo-2-feniletanol y K₂CO₃/CO₂ para dar carbonato de estireno a temperaturas en torno a 50°C y 2 MPa de CO₂. Como co-productos no obtuvieron más que los respectivos epóxidos. La función del PEG-400 podría estar también relacionada con el aumento de basicidad del ion carbonato producido por la coordinación del catión potasio, de forma equivalente a cómo actúa un éter corona.

Sin embargo, no hemos considerado conveniente el uso de PEG como disolvente para la síntesis de carbonato de glicerol (PEG 200 a PEG 600 serían los más adecuados) pues ambos compuestos son de muy elevado punto de ebullición y su separación del producto principal resultaría muy costosa. Por otra parte, en alguno de los procedimientos, por ejemplo en la transesterificación con DMC, el PEG también reaccionaría a través de sus grupos -OH terminales.

3.1.6.- Reacciones a partir de carbonatos inorgánicos

Los carbonatos inorgánicos pueden emplearse para producir carbonatos orgánicos. Sin embargo, esta transformación ha sido relativamente poco estudiada, describiéndose sólo algunas reacciones a partir de carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y de plata⁸⁹. Aunque en la bibliografía no se encuentran referencias directas de aplicación de este proceso para síntesis de carbonato de glicerol, se incluye este apartado como base para justificación del posterior trabajo de investigación que aquí se presenta.

En este tipo de reacciones, una de las principales limitaciones reside en alcanzar un íntimo contacto entre los reactivos implicados, ya que el carbonato inorgánico es, habitualmente, muy poco soluble en el medio, lo que se traduce en bajas velocidades de reacción y largos tiempos operacionales para lograr rendimientos aceptables. Para ello, a menudo se recurre a la utilización de agentes de transferencia de fase tales como los éteres corona¹²². Éstos complejan al metal del carbonato inorgánico y así el anión puede reaccionar con el alcohol para dar el carbonato cíclico o lineal. También se pueden emplear derivados organoestánicos que actúan igualmente como agentes de transferencia de fase sólido-líquido¹²³. El catalizador reacciona con el ion carbonato y forma un intermedio orgánico soluble en el disolvente orgánico, intermedio que reacciona vía sustitución nucleófila con un haluro de alquilo, generalmente un bromuro.

En este sentido, una de las reacciones más importantes relacionada con carbonatos inorgánicos implica la alquilación de los carbonatos metálicos con haluros de alquilo a elevadas temperaturas y presiones en disolventes polares apróticos en presencia de diversos catalizadores^{124, 125, 126}.

Lissel y Dehmlow¹²⁷ sintetizaron carbonatos de dialquilo no cíclicos a partir de haluros primarios con una mezcla de bicarbonato y carbonato potásico en una reacción de transferencia de fase. Dependiendo del haluro, los rendimientos estuvieron comprendidos entre 67 y 80%. Fujinami¹²⁸ sintetizó carbonatos de dialquilo por reacción de carbonato de potasio con bromuros de alquilo en dimetilformamida y un derivado orgánico de estaño como catalizador, con rendimientos que oscilaron entre 19 y 89% tras 10 h de reacción.

Rokicki et al.,¹²² estudiaron la formación de diferentes carbonatos orgánicos por reacción entre carbonato de potasio y los correspondientes haluros orgánicos (haluros bencílicos, de alquilo y alílicos principalmente) en presencia de agentes

activantes como éteres corona, poliglimas o poliamida (Figura 24). Los autores estudiaron el efecto del tipo de carbonato inorgánico sobre la reacción, sustituyendo K₂CO₃ por Na₂CO₃, BaCO₃, CaCO₃, sin obtener rendimientos apreciables.

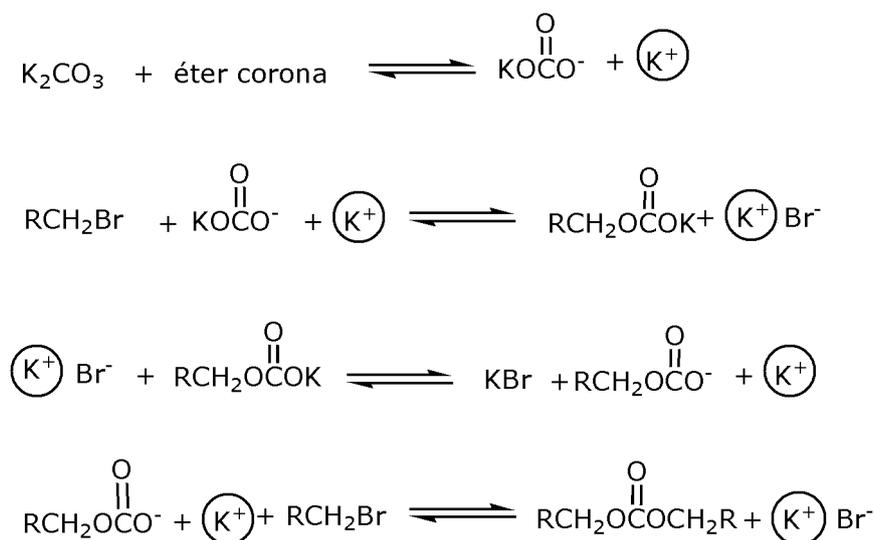


Figura 24. Síntesis de carbonatos de alquilo por reacción con K₂CO₃ en presencia de éteres corona: mecanismo de reacción propuesto por Rokicki et al.¹²².

3.1.7.- Preparación de carbonatos cíclicos a partir de halohidrinás

Apenas se encuentran en la bibliografía referencias específicas a la síntesis de carbonato de glicerol a partir de halohidrinás; sin embargo, dado que éste será un punto importante en este trabajo de investigación, se incluye aquí un breve apartado relativo a la obtención de carbonatos cíclicos a partir de estos compuestos.

Existe un proceso no comercial para sintetizar carbonatos cíclicos por reacción de halohidrinás vicinales con hidrógeno-carbonato de tetrametilamonio disuelto en acetonitrilo¹²⁹. Este método precisa la destilación a vacío (55 mm de Hg) del carbonato cíclico (carbonato de etileno con un rendimiento del 82%).

Ya en 1933, en la patente US 1.907.891¹³⁰ se describió un proceso para la síntesis de carbonatos cíclicos, como carbonato de etileno, a partir de bicarbonato de sodio y etilenclorohidrina. La reacción se llevó a cabo a 60-70°C durante varias horas mientras se destilaba en continuo el agua producida, alcanzando finalmente un rendimiento del 80%, especialmente si la reacción se llevaba a cabo bajo presión y temperatura elevada. Venturello et al.,¹³¹ determinaron que la reacción entre una

halohidrina e hidrógeno-carbonato de tetrametilamonio en acetonitrilo, transcurría preferencialmente bajo atmósfera de CO_2 (Figura 25). A su vez, Kawanami e Ikushima¹³² estudiaron la síntesis de carbonatos orgánicos a partir de halohidrinás vicinales y CO_2 en presencia de hidróxido de sodio, empleando líquidos iónicos como medio de reacción a 120°C y 20 MPa de CO_2 .

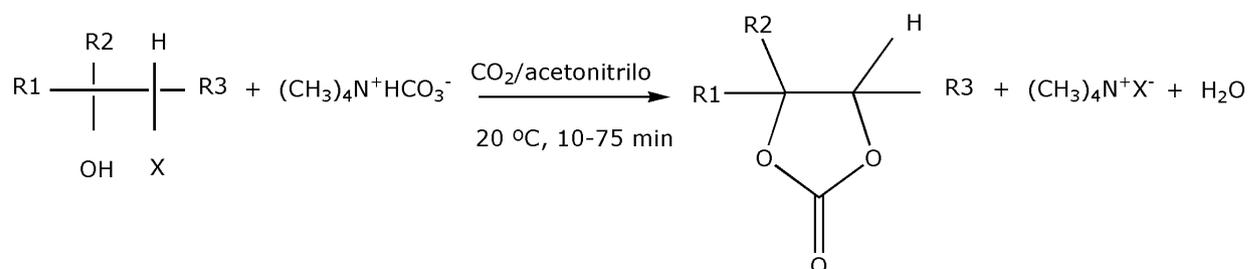


Figura 25. Síntesis de carbonatos cíclicos a partir de halohidrinás, con acetonitrilo como disolvente.

Al añadir a las halohidrinás disoluciones que contengan los aniones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} o HCO_3^- en presencia de cationes de tetra-alquilamonio, es posible obtener carbonatos cíclicos con elevados rendimientos⁵⁵. De cualquier manera, la formación de carbonatos cíclicos requiere la presencia de un grupo saliente adecuado en posición α con respecto al grupo hidroxilo de la halohidrina¹³³. También se ha demostrado que una epihalohidrina puede reaccionar con K_2CO_3 para formar el correspondiente carbonato cíclico de cinco miembros en presencia de éteres corona, obteniéndose buenos rendimientos. Rokicki et al.,¹³⁴ presentaron la reacción entre epiclorhidrina y bicarbonato de potasio para obtener carbonato de glicerol (Figura 26). Obtuvieron un rendimiento del 41% a 80°C tras 36h de reacción.

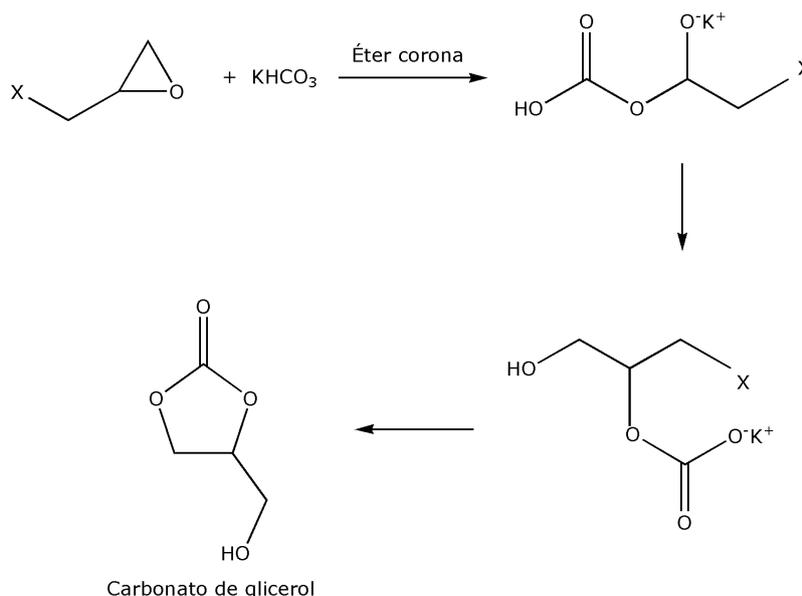


Figura 26. Síntesis de carbonato de glicerol a partir de epihalohidrinás y KHCO_3 en presencia de éteres corona.

Srinivas et al.,¹³⁵ hicieron reaccionar epiclorhidrina con dióxido de carbono (0,6 MPa) a 120°C en presencia de catalizadores sólidos básicos basados en zeolitas TS-1 para obtener rendimientos superiores a 90%.

Los carbonatos alicíclicos pueden prepararse en condiciones de operación moderadas y cortos tiempos de reacción simplemente por agitación de la correspondiente halohidrina vicinal con carbonato de tetrametilamonio disuelto en acetonitrilo¹³¹. En este tipo de reacción, las bromohidrinas reaccionan más rápidamente que las clorohidrinas debido a la diferente electronegatividad entre los átomos de Br y Cl. La reacción se lleva a cabo en atmósfera de CO₂ y los rendimientos alcanzados son elevados, en torno al 95%, en cortos periodos de operación. El inconveniente de este procedimiento es el alto coste de las sales de amonio cuaternario.

Wu¹³⁶ describió la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de halohidrinas (1-cloro-2-propanol y 2-cloro-1-propanol) y CO₂, en benceno como disolvente y en presencia de diferentes aminas. Se obtuvieron conversiones de 85-98% con selectividades de 80-95% a 13-27 atm y 70-130°C.

Egbhali et al.,¹³⁷ estudiaron la síntesis de carbonatos cíclicos por reacción de sc-CO₂ con un alqueno en presencia de una base orgánica fuerte y de una fuente de bromo (N-bromosuccinimida o Bu₄NBr/H₂O₂, 60°C). Postularon que la reacción transcurría en dos etapas: en la primera se sintetizaba la correspondiente bromohidrina a partir de la olefina inicial por bromación del doble enlace, y seguidamente la bromohidrina reaccionaba con sc-CO₂ en presencia de una base fuerte, necesaria para neutralizar el HBr generado durante la reacción, y así formar el carbonato cíclico.

3.1.8.- Purificación del carbonato de glicerol

Por último conviene destacar que en la mayoría de los procesos de reacción descritos en los anteriores apartados, es preciso purificar el carbonato de glicerol ya que aparece mezclado con otros subproductos (alcoholes y oligómeros principalmente) y restos de reactivos (glicerol). Aunque el método más habitual consiste en destilar el producto de reacción, en ocasiones este proceso es dificultoso debido a los elevados puntos de ebullición de los compuestos implicados. Hérault et al.,¹³⁸ patentaron un proceso para purificar carbonato de glicerol bruto constituido por carbonato de glicerol (90%), glicerol (5%) y oligómeros de carbonato de glicerol (3,7%). El proceso consistía en tratar el producto impuro con bases muy fuertes (en proporción 1-10% en masa respecto al carbonato de glicerol), exentas de agua, a 21°C durante una hora. Una vez filtrado, el producto resultante se trataba con ácido fosfórico y se filtraba de nuevo dando lugar a carbonato de glicerol con una pureza del 95%.

3.2.- DERIVADOS DEL CARBONATO DE GLICEROL Y OTROS CARBONATOS CÍCLICOS

Como ya se ha mencionado, la reactividad del carbonato de glicerol no se encuentra exclusivamente en el anillo, sino que también en el grupo hidroxilo colgante. Según esto, el carbonato de glicerol puede experimentar tanto las reacciones típicas de los carbonatos cíclicos como las de los alcoholes. Puede actuar tanto como nucleófilo a través del grupo hidroxilo como electrófilo a través de los átomos de carbonos del anillo. En la Figura 27 se muestran algunos ejemplos en los cuales el carbonato de glicerol puede actuar como nucleófilo a través de su grupo hidroxilo.

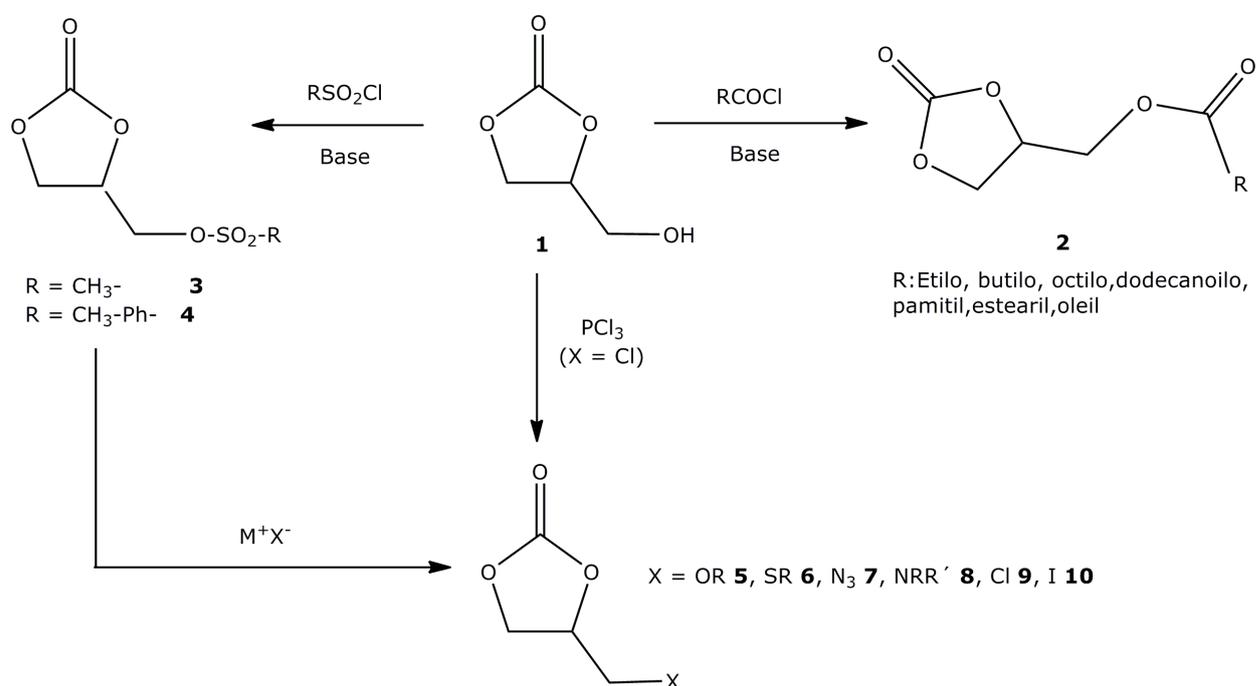


Figura 27. Potenciales aplicaciones del carbonato de glicerol debido a la reactividad de la fracción hidroxilo.

Moulongui y Pelet¹³⁹ sintetizaron ésteres de carbonato de glicerol **2** por acilación del carbonato de glicerol con cloruros de acilo alifáticos en presencia de TEA como agente secuestrante de HCl empleando diclorometano como disolvente. Aunque no se dan rendimientos, en este tipo de reacciones suelen ser superiores a 90%. Los ésteres obtenidos son térmicamente muy estables hacia la oxidación y algunos de ellos mostraron propiedades como tensioactivos. (Octanoato, dodecanoato, oleato).

Simão et al.,¹⁴⁰ y Rousseau et al.,¹⁴¹ sintetizaron mesil carbonato de glicerol **3** y tosil carbonato de glicerol **4** con rendimientos de 92-99% por reacción entre el carbonato de glicerol y cloruros de mesilo y tosilo, respectivamente, a temperaturas

entre -10°C y la ambiente, en diclorometano con TEA o piridina como agentes secuestrantes del HCl formado. Los compuestos **3** y **4** son sintones multielectrófilos en los que los átomos de carbono procedentes de la fracción de carbonato de glicerol se encuentran activados, y en consecuencia, son proclives a experimentar sustituciones nucleófilas por reacción con una diversidad de moléculas que contengan nucleófilos con átomos de oxígeno, nitrógeno, o sulfuro. De esta forma, se consiguió sintetizar una variedad de éteres tanto cíclicos como alicíclicos, aromáticos y alifáticos **5**, tioéteres **6**, azidas **7** y aminas **8**. Todas estas sustancias tienen aplicaciones como disolventes, como vehículos energéticos (en el caso de los derivados de azida), o herbicidas, por ejemplo^{140, 141}.

Los compuestos 4-clorometil-1,3-dioxolan-2-ona **9** y 4-yodometil-1,3-dioxolan-2-ona **10** fueron sintetizados por Dibenedetto et al.,¹¹⁹ y Ochoa-Gómez et al.,¹⁴² respectivamente. Ambos compuestos son buenos intermedios en síntesis química. Especialmente, el átomo de yodo de **10** es muy buen grupo saliente para introducir restos nucleófilos en el grupo hidroximetilo del carbonato de glicerol mediante reacciones S_N2. Ambos compuestos han sido propuestos como disolventes para electrolitos de gel en baterías sólidas¹⁴³. Una aplicación de **10** todavía sin explorar podría encontrarse en la fabricación de nuevos derivados de yodo hidrosolubles que puedan ser utilizados como marcadores radiológicos.

Por otra parte, un compuesto muy interesante que puede obtenerse a partir de carbonato de glicerol es el glicidol. Se emplea como materia prima para síntesis de poligliceroles, ésteres de poliglicerol, glicidil éteres, matrices energéticas para propelentes sólidos, compuestos farmacéuticos, así como perfumes y cosmética. Se utiliza también en detergentes, fármacos, pinturas, agentes de curado UV para semiconductores, estabilizadores para aceites y polímeros de vinilo, desemulsionantes y agente para distribuir uniformemente los tintes. En la actualidad es un compuesto químico con alto valor comercial (18 €/kg)¹⁴⁴ que podría considerarse para todavía más aplicaciones si su producción pudiera llevarse a cabo a través de rutas de síntesis más económicas. Una opción podría ser la descarboxilación del carbonato de glicerol (Figura 28), reacción que puede llevarse a cabo destilando continuamente el glicidol a vacío a temperaturas entre 180-200°C, en presencia de catalizadores como sulfato de sodio anhidro¹⁴⁵ o zeolitas¹⁴⁶, obteniéndose rendimientos de 70-85%.

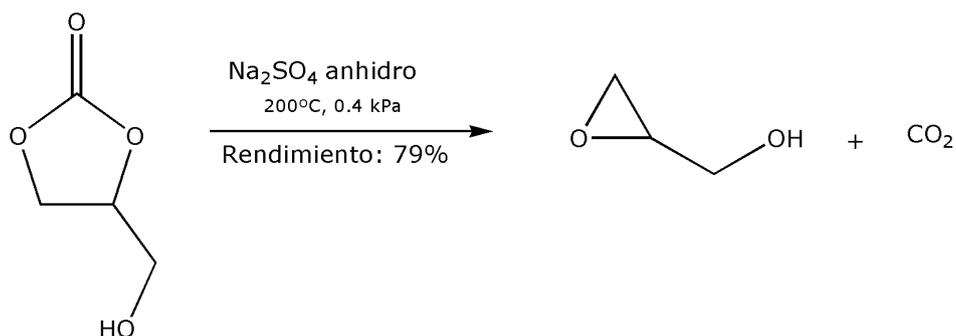


Figura 28. Síntesis de glicidol a partir de carbonato de glicerol¹⁴⁵.

Una de las aplicaciones más prometedoras del carbonato de glicerol es como intermedio en la fabricación de polímeros. Bevinakatti et al.,¹⁴⁷ obtuvieron nuevos ésteres de poliglicerol (Figura 29) por reacción de ácidos carboxílicos C₆-C₂₂ con carbonato de glicerol o compuestos similares, en presencia de catalizadores básicos como NaOH, KOH, K₂CO₃ o DBU. Los ésteres de poliglicerol son de gran utilidad en una amplia variedad de aplicaciones en sectores como alimentaria y cosmética. Pueden actuar como emulsionantes, agentes solubilizantes, dispersantes y modificadores de las propiedades reológicas.

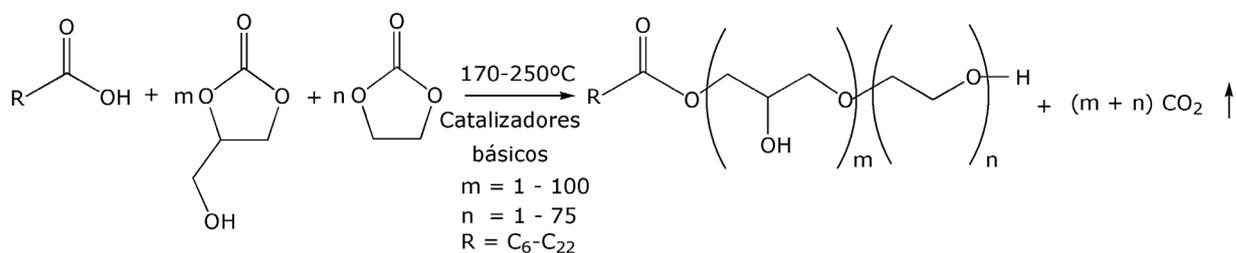


Figura 29. Síntesis de ésteres de poliglicerol derivados de ácidos grasos C₆-C₂₂.

Rokicki et al.,⁹⁷ describieron la polimerización del carbonato de glicerol por apertura de anillo utilizando trimetilpropano parcialmente desprotonado como iniciador. La polimerización evolucionó hacia poliéteres alifáticos hiperramificados (Figura 30), los cuales se considera que son intermedios muy útiles para la síntesis de nuevos materiales para, por ejemplo, nuevas aplicaciones biomédicas.

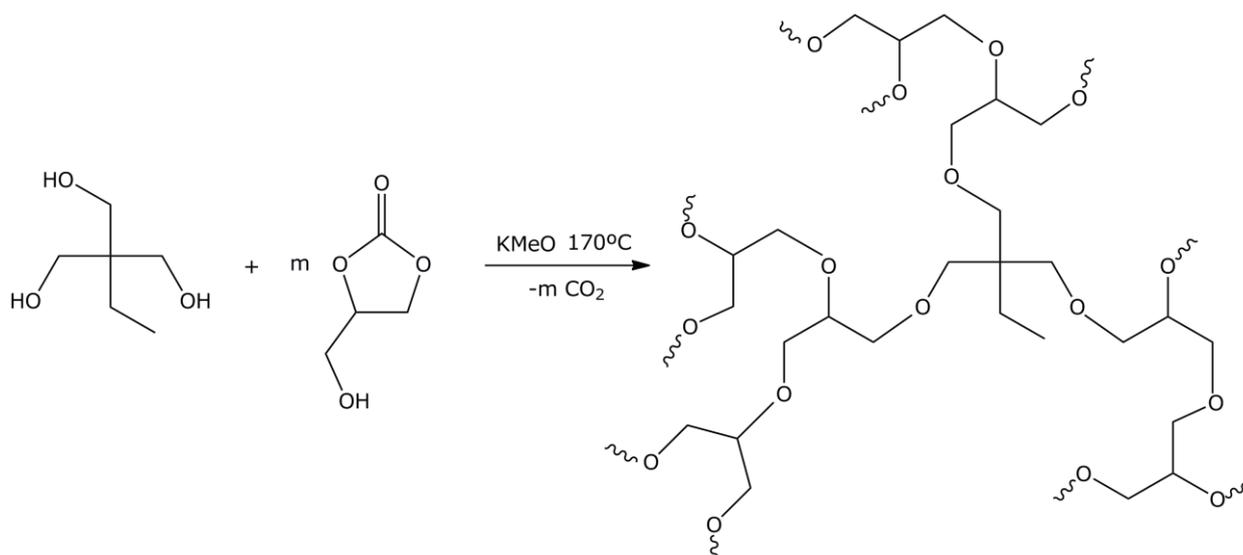


Figura 30. Síntesis de nuevos poliéteres alifáticos hiperramificados a partir de carbonato de glicerol.

Debido a la toxicidad asociada a la manipulación de isocianatos, se están buscando nuevas rutas para producir poliuretanos que eviten incluir a los primeros. Los poliuretanos sin isocianatos (NIPUs)¹⁴⁸ atraen en la actualidad gran interés, debido a que presentan propiedades mejoradas con respecto a los poliuretanos convencionales y también porque se pueden obtener a partir de bis-carbonatos orgánicos y diaminas, evitando el uso de isocianatos. De esta forma, haciendo reaccionar derivados del carbonato de glicerol tales como los que se muestran en la Figura 31, con diaminas, pueden obtenerse NIPUs con grupos hidroxilos primarios y secundarios que los convierten en poliuretanos reactivos. En algunas aplicaciones, los grupos hidroxilo colgantes pueden mejorar la adhesión de los recubrimientos o usarse como sitios para introducir injertos. Cambiando las estructuras de los grupos R^1 y R^2 , las propiedades de los NIPUs obtenidos pueden ajustarse específicamente a la aplicación deseada. La obtención de estos NIPUs exige obviamente obtener los correspondientes monómeros bis-carbonato. Algunos métodos para sintetizarlos han sido desarrollados por Guan et al¹⁴⁸.

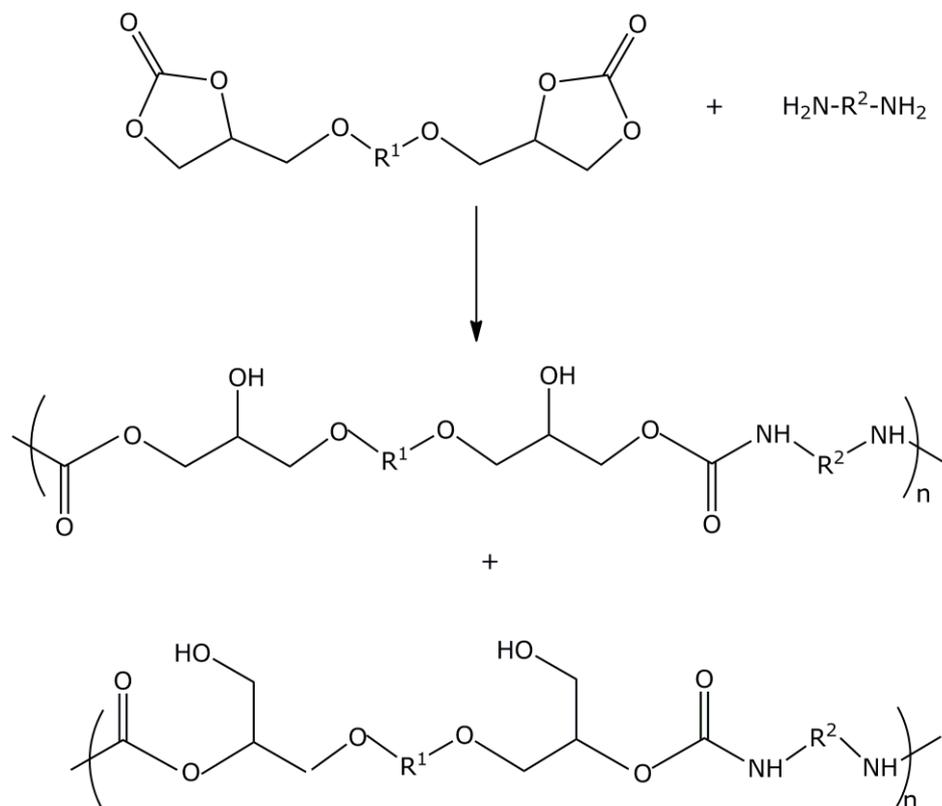


Figura 31. Síntesis de NIPUs a partir de di(glicerol carbonato)s y diaminas.

Por último, el carbonato de glicerol puede ser empleado en la fabricación de policarbonatos con grupos hidroxilo colgantes útiles para fabricar composiciones con aplicaciones en lubricantes industriales y para vehículos de motor, aditivos para lubricantes, agentes antiadherentes el moldeo de polímeros, productos para el tratamiento de la madera y aditivos para detergentes, lodos de perforación, farmacia, cosméticos y otros¹⁴⁹.

3.3.- GLICIDOL

El glicidol (2,3-epoxi-1-propanol, $C_3H_6O_2$, CAS 57044-25-4), un producto de alto valor añadido cuyo precio supera 18 €/kg¹⁴⁴, es un líquido ligeramente viscoso que presenta variedad de aplicaciones industriales. Químicamente se trata de un epóxido. En general, este tipo de compuestos se caracteriza por una elevada tensión angular, lo que le confiere alta reactividad por apertura del anillo. Aún más, el glicidol combina en su estructura dos grupos funcionales importantes, a saber: un grupo epoxi y otro hidroxilo. Por esta razón favorece las transiciones primarias y secundarias de los centros activos alcóxidos, así como la transferencia intermolecular durante la polimerización iniciada por bases¹⁴⁶. Es insoluble en hidrocarburos alifáticos, soluble en agua y acetona, THF, tolueno y la mayoría de los disolventes orgánicos. En su almacenamiento conviene guardarlo en nevera para evitar su auto policondensación.

3.3.1.- Síntesis industrial de glicidol

Fisher et al.,¹⁵⁰ desarrollaron un proceso para sintetizar glicidol, y si se desea también glicerol, por epoxidación de alcohol alílico por debajo de 100°C, utilizando una disolución de ácido peracético. Una vez sintetizado, puede ser hidrolizado a glicerol a 20-180°C. En esta reacción se basa su proceso de síntesis industrial desde la década de 1970, empleándose en este caso peróxido de hidrógeno en presencia de catalizadores basados en óxido de wolframio. El defecto básico de este método consiste en su considerable número de etapas: una de síntesis más numerosas de extracción y purificación del glicidol del medio de reacción homogéneo, que contiene el reactivo, así como glicerol, acroleína, beta-hidroxi-propionaldehído, éter alílico de glicerol y productos de descomposición del catalizador¹⁵¹.

Otro método de síntesis implica la hidrólisis del grupo epoxi de la epíclorhidrina, seguido por la deshidrocloración del 3-cloro-1,2-propanodiol en medio básico. En este método se emplean tanto propileno (derivado del petróleo) como cloro (tóxico)¹⁵².

3.3.2.- Otros procesos de síntesis de glicidol

Como se ha comentado en el apartado correspondiente a la Introducción, según el escenario de precios y disponibilidad de recursos del siglo pasado, la mayoría de los compuestos químicos se obtenían preferencialmente a partir de derivados del petróleo, lo que en el caso del glicerol o del glicidol se traducía en costosas rutas de síntesis que limitaban sus aplicaciones a mercados de alto valor añadido. El marco actual ha posibilitado reconsiderar esta situación para poder plantear, por ejemplo, rutas de síntesis de glicidol a partir de compuestos tales como glicerol o carbonato de glicerol.

De esta forma, en la bibliografía se describen otros métodos de preparación de glicidol a partir de glicerol, carbonato de etileno y propileno, cuyos rendimientos se encuentran, en general, en torno al 60%¹⁵³. También es posible sintetizarlo por descarboxilación de carbonato de glicerol¹⁵⁴ en presencia de una base en cantidades inferiores al 1% en peso respecto al carbonato de glicerol. La reacción transcurre entre 175 y 225°C a vacío (presión de 1 a 100 mm de Hg) para destilar en continuo el glicidol formado. En esta misma línea, Yoo et al.,¹⁵⁵ describieron un proceso para preparar glicidol a partir de carbonato de glicerol en un sistema bifásico sólido-líquido en presencia de un polioliol y de un catalizador heterogéneo tipo zeolita A o gamma-alúmina, a $3 \cdot 10^3$ - $10 \cdot 10^3$ Pa y 170-210°C. Los rendimientos obtenidos varían entre el 40-70%.

Lee¹⁵⁶ describió un método de síntesis de glicidol a partir de una disolución de 3-cloro-1,2-propanodiol en un disolvente orgánico en presencia de una base fuerte. Los mejores resultados se obtuvieron empleando un fosfato alcalino, se alcanzó un rendimiento del 91% tras mantener la reacción a reflujo durante 3 h. Marple¹⁵⁷ sintetizó glicidol a partir de monohalohidrinas de glicerol por reacción con un compuesto básico, como un hidróxido o un carbonato, en condiciones tales que favorezcan la formación de glicidol. La halohidrina sufre una reacción S_N2 intramolecular para formar el epóxido. Alcanzó rendimientos del orden del 94%.

3.3.3.- Reacciones del glicidol

La estructura del glicidol le confiere una gran reactividad, útil en multitud de reacciones. Por ejemplo, la adición de agua al glicidol produce glicerol. La misma reacción se produce con otros compuestos nucleófilos como alcoholes o ácidos carboxílicos dando éteres o ésteres. Se obtienen muy buenos rendimientos con catalizadores ácidos o básicos.

Por otra parte, el glicidol puede polimerizar con catalizadores del tipo aniónico, catiónico y de coordinación. Se puede polimerizar incluso a temperatura ambiente utilizando diferentes bases como NaOH, LiOH, NaCH₃O, NaH₃, Et₃N, piridina, CaCl₂. Los productos obtenidos (Figura 32) presentan en general viscosidades muy bajas, índice de su bajo peso molecular.

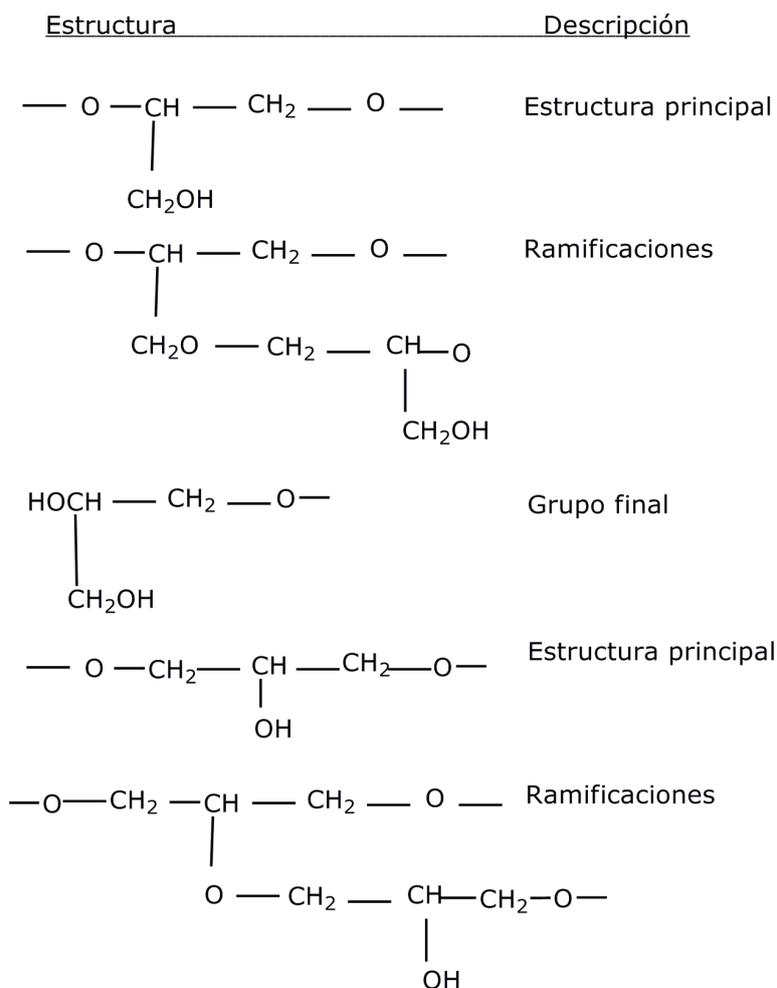


Figura 32. Productos de polimerización de glicidol.

La polimerización aniónica o catiónica del glicidol produce polímeros muy ramificados. El poliglicidol obtenido pertenece a la familia de polímeros solubles en agua, así como en metanol, piridina y disolventes polares, pero insoluble en acetona, acetonitrilo, dioxanos, cloroformo y disolventes apolares (tolueno, hexano etc....). Para obtener polímeros lineales es preciso proteger el grupo -OH.

4. ESTRATEGIA DE SÍNTESIS

La síntesis directa de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO_2 sería un logro muy deseable pues supondría la obtención de un producto de alto valor a partir de dos materias primas baratas, abundantes y no tóxicas. Sin embargo, en la actualidad no es posible debido a la baja reactividad del CO_2 . Los intentos hasta ahora realizados^{86,117,118} han sido infructuosos dado que los rendimientos obtenidos han sido inferiores a 10% trabajando en condiciones extremas (supercríticas).

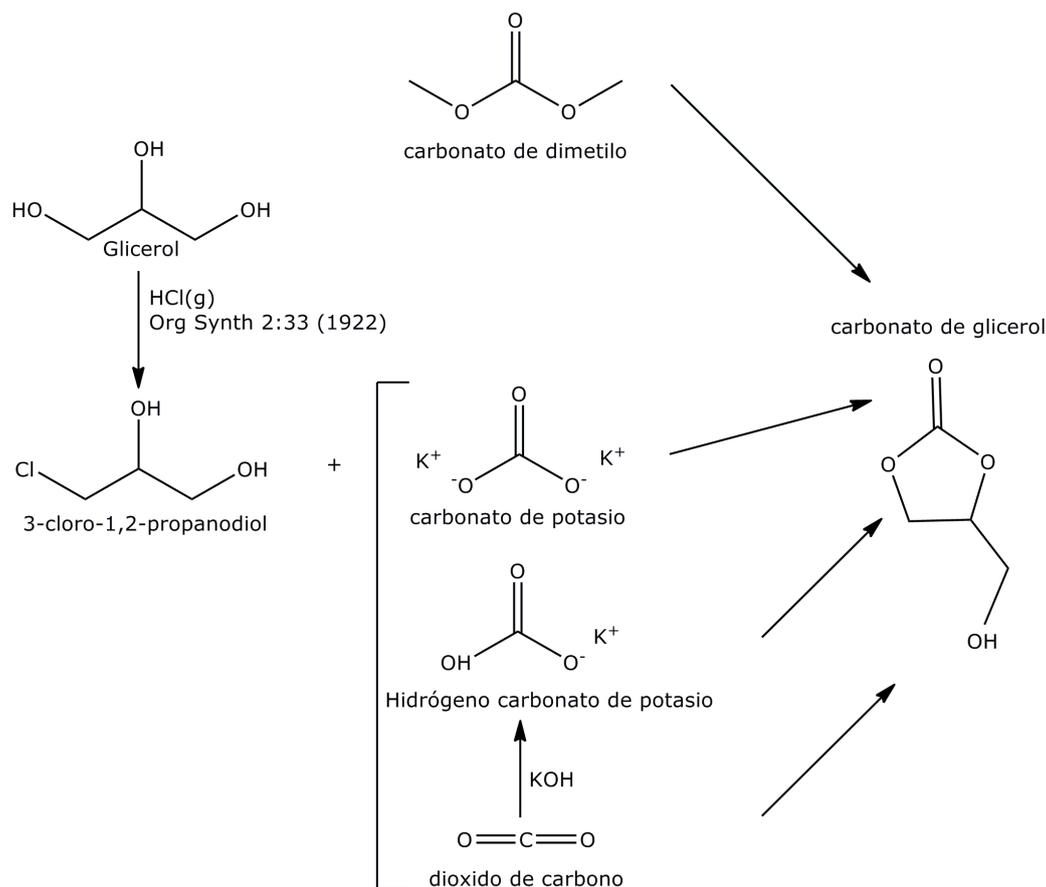


Figura 33. Combinación de materias primas para la síntesis indirecta de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO_2 a través de derivados de los mismos fácilmente sintetizables.

Por tanto, en esta tesis se ha estudiado principalmente la síntesis de carbonato de glicerol mediante una estrategia indirecta partiendo de derivados de glicerol y CO_2 fácilmente sintetizables, lo que conduce a dos combinaciones básicas de materias primas tal y como se refleja en la Figura 33: a) Glicerol, que se hace reaccionar con DMC; y b) 3-Cloro-1,2-propanodiol, un derivado de glicerol fácilmente sintetizable cuya síntesis se conoce desde 1922, que se hace reaccionar con CO_2 o con $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$ (derivados de CO_2 que se obtienen fácilmente por absorción de este último en disoluciones de KOH).

Por otra parte, la estrategia de síntesis seleccionada se ha supeditado al cumplimiento de una serie de criterios imprescindibles tanto para su viabilidad económica, como para su alineamiento con los principios de *Ingeniería Química Verde* para el desarrollo de procesos químicos sostenibles: uso de materias primas alternativas a las fuentes fósiles; minimización de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación) para simplificar las operaciones de separación y purificación; uso de catalizadores, si la ruta es catalítica, baratos y fácilmente separables/reciclables; elevada conversión y selectividad a bajos tiempos de reacción, para aumentar la productividad y facilitar asimismo las operaciones de separación.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1.- REACCIONES

5.1.1.- Transesterificación entre glicerol y DMC

El estudio se dividió en dos partes: (a) estudio exploratorio de diferentes catalizadores para seleccionar el más adecuado para la síntesis de carbonato de glicerol, y (b) optimización de la reacción con el catalizador seleccionado para definir un proceso atractivo desde una perspectiva industrial.

En ambos casos, las reacciones se realizaron siguiendo el siguiente procedimiento: se mezclaron DMC (Aldrich, grado de síntesis) y glicerol (Aldrich, grado de síntesis) en las cantidades especificadas para cada ensayo (ver apartado 6.1) en un reactor encamisado de tres bocas de 250 mL de capacidad, equipado con agitador mecánico, condensador de reflujo, sistema de toma de muestras y sonda de temperatura. La mezcla se calentó con agitación (1000 rpm) hasta la temperatura deseada, momento en el que se añadió la cantidad de catalizador establecida, considerándose como el de inicio de la reacción. Transcurrido el tiempo de reacción deseado, el catalizador se separó por filtración a vacío y se lavó con 3 x 100 mL de metanol. Los filtrados combinados se destilaron a vacío para separar el metanol y el DMC sin reaccionar. El residuo se analizó para determinar la conversión de glicerol y el rendimiento de carbonato de glicerol según los métodos analíticos descritos en el apartado 5.2 de este capítulo.

En las reacciones realizadas a temperaturas por encima del punto de ebullición del DMC (90 °C), el procedimiento operativo fue el mismo salvo que se realizaron en un reactor de acero inoxidable de 300 mL (modelo 4560 Bench Top Mini Reactor, Parr Instrument Company, Illinois, USA), bajo presión autógena. El reactor estaba provisto de agitación mecánica, calentamiento eléctrico, sonda de presión y control automatizado de temperatura.

5.1.1.1.- Preparación de los catalizadores

Se emplearon diferentes catalizadores sólidos de origen comercial, algunos de los cuales sufrieron un pretratamiento previo a su utilización.

El CaO y el MgO se emplearon tanto directamente como tras ser calcinados durante una noche a 900°C. También se utilizó CaO obtenido por calcinación de CaCO₃ durante una noche a 600 y 900°C. Otros catalizadores empleados fueron: ácido p-toluensulfónico, CaCO₃, K₂CO₃, KOH, NaOH y H₂SO₄, todos suministrados por

Aldrich (grado de síntesis). De éstos, los sólidos se secaron durante una noche a 110°C antes de su uso.

También se utilizaron resinas de intercambio iónico fuertemente básicas o ácidas, tales como Amberlyst A26OH (resina aniónica, base fuerte, tipo 1, sólido polimérico macrorreticular basado en un copolímero de estireno y divinilbenceno que contiene grupos amonio cuaternarios con el ion hidróxido como contra ion), resina Amberjet 4400OH (resina aniónica, fuertemente básica, tipo 1, formada por copolímero de estireno y divinilbenceno que contiene grupos amonio cuaternario, suministrada como gel en forma de hidróxido), Amberlyst 131Wet (resina fuertemente ácida en forma de gel) y Amberlyst 39W (resina sulfónica macrorreticular, fuertemente ácida con bajo grado de entrecruzamiento), cedidas por Rohm and Haas®, a quien expresamos nuestro agradecimiento. Todas las resinas de intercambio iónico se lavaron con acetona antes de ser usadas para eliminar el agua que pudieran contener en su interior. En la Tabla 3 se dan las propiedades físico-químicas más relevantes de las mismas.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de las resinas empleadas como catalizadores (Información suministrada por el fabricante).

RESINA	TIPO	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO (MEQ H ⁺ U OH ⁻ /G)	ÁREA ESPECÍFICA BET(M ² /G)	VOL POROS (mL/G)	TAMAÑO DE PORO (Å)	TEMPERATURA LÍMITE DE USO (°C)
Amberlyst A26OH	Base fuerte tipo 1, macrorreticular	≥ 1,18	30	0,2	290	60
Amberjet 4400OH	Base fuerte tipo 1, gel	≥ 1,93	-	-	-	45
Amberlyst 131Wet	Ácido fuerte, gel	≥ 4,80	-	-	-	130
Amberlyst 39Wet	Ácido fuerte, macrorreticular	≥ 5,0	32	0,2	230	130

5.1.2.- Transesterificación entre glicerol y DMC con TEA como catalizador

5.1.2.1.- Procedimiento de reacción

Se mezclaron DMC (Aldrich, grado de síntesis) y glicerol (Aldrich, grado de síntesis) en las cantidades especificadas para cada experimento en un autoclave de acero inoxidable de 100 mL (Iberfluid). Se añadió la cantidad correspondiente de TEA (Aldrich, 99% pureza) y la mezcla se precalentó bajo agitación (400 rpm) hasta la temperatura deseada, momento que se consideró como el inicio de la reacción. La mezcla se mantuvo en las mismas condiciones bajo presión autógena durante el tiempo que duró cada experimento, tras el cual, el sistema se enfrió y se separaron el DMC y la TEA por evaporación a vacío (40°C, 50 mbar). El producto resultante se analizó por cromatografía de gases según el procedimiento descrito en el apartado 5.2.1.2.

5.1.3.- Reacción entre 3-cloro-1,2-propanodiol y carbonato o bicarbonato de potasio

5.1.3.1.- Materiales

3-cloro-1,2-propanodiol ($\geq 98\%$), glicerol (99%), carbonato de glicerol (93,5%), glicidol (99%), KHCO_3 (99,5%), K_2CO_3 (99%), todos ellos adquiridos en Sigma-Aldrich (Madrid, España).

5.1.3.2.- Procedimiento de reacción

Las reacciones se llevaron cabo en un reactor encamisado de 3 bocas de 250 mL, equipado con un agitador magnético, un condensador de reflujo y un termómetro. La temperatura se mantuvo constante gracias a un baño termostático (± 1 °C). Se precalentó la cantidad especificada de 3-cloro-1,2-propanodiol (HAL) para conseguir la relación HAL/ K_2CO_3 indicada en el apartado 6.3 de Resultados y Discusión, a la que se añadió 0,15 mol de K_2CO_3 o KHCO_3 una vez alcanzada la temperatura deseada. La mezcla de reacción se agitó hasta obtenerse una buena mezcla y se mantuvo a una determinada temperatura el tiempo especificado. (Ver sección 6.3 de Resultados y Discusión). Una vez finalizada la reacción, el producto se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con acetona para facilitar la filtración.

Seguidamente, el filtrado se evaporó a vacío para eliminar la acetona, y el residuo se analizó por cromatografía de gases para cuantificar el contenido de HAL, carbonato de glicerol, glicidol y glicerol respectivamente. En estos ensayos se utilizó una relación molar entre HAL:K₂CO₃ o KHCO₃ igual a 3 porque valores inferiores conducen a una mezcla pastosa difícil de agitar.

5.1.3.3.-Cálculos

El rendimiento de carbonato de glicerol se calculó de acuerdo a la ecuación (7), teniendo en cuenta la estequiometría de las reacciones (16) y (17), y el hecho de que la fuente de carbonatación (K₂CO₃ o KHCO₃) fue el reactivo limitante en todos los casos.

$$R=N_{CG}100/N_K \quad (7)$$

En la que N_{CG} es el número de moles de carbonato de glicerol y N_K es el número inicial de moles de K₂CO₃ o KHCO₃. Dado que, junto con carbonato de glicerol, se pueden obtener simultáneamente glicidol y glicerol y a través de diferentes reacciones secundarias, los resultados de estos compuestos no se dan como rendimientos sino como reacciones molares (RM) con respecto al número de moles de carbonato de glicerol, según la Ecuación (8).

$$RM=N_p/N_{CG} \quad (8)$$

En la que N_p es el número de moles bien de glicerol o glicidol formados, y N_{CG} es el número de moles sintetizados de carbonato de glicerol. De manera similar, dado que debido a dichas reacciones secundarias la conversión sería en muchos casos superior a 100% con respecto al reactivo limitante, la conversión de HAL se calcula también como una relación molar con respecto al carbonato de glicerol formado a partir de la ecuación (16) siendo en este caso N_p es el número de moles de HAL reaccionados.

5.1.4.- Reacción entre 3-cloro-1.2-propanodiol y CO₂ usando TEA como agente absorbente-activante de CO₂

5.1.4.1.- Materiales

Todos los compuestos empleados en esta síntesis fueron adquiridos en Sigma-Aldrich (Madrid-España), excepto el CO₂ de 99,5% de pureza fue suministrado por Air Liquide (Madrid, España).

5.1.4.2.- Procedimiento de reacción

Las reacciones se llevaron a cabo en un multirreactor a presión Autoclave Engineers modelo MagneDrive II equipado con cinco reactores de acero inoxidable de 100 mL, los cuales pueden operar simultáneamente en diferentes condiciones de reacción. Se añadió HAL (0,05 mol) y la cantidad correspondiente de TEA para conseguir una relación molar determinada a cada uno de los reactores a presión, los cuales se cerraron y precalentaron hasta alcanzar la temperatura deseada. A continuación, se presurizó cada reactor con dióxido de carbono ajustando la presión de los mismos a la correspondiente de la botella de CO₂ a la que se encontraban directamente conectados. En ese momento, se consideró el inicio de la reacción (tiempo cero). Una vez transcurrido el tiempo especificado en los diferentes ensayos, cada reactor se enfrió hasta temperatura ambiente y luego se despresurizó. Se extrajo la mezcla de reacción, la cual se diluyó meticulosamente con acetona para precipitar todo el hidrocloreto de trietilamina formado. Éste se separó por filtración y la torta obtenida se lavó con más acetona. Seguidamente, se combinaron los distintos filtrados y se evaporaron a vacío con objeto de eliminar la acetona y la TEA, y el residuo se disolvió en agua. Del líquido obtenido se tomó una alícuota, que se disolvió en metanol. La disolución resultante fue analizada por cromatografía de gases para cuantificar el contenido de HAL, carbonato de glicerol, glicidol y glicerol. Los mismos resultados se obtuvieron cuando el residuo fue disuelto en acetonitrilo y seguidamente analizado por cromatografía de gases.

5.2.- MÉTODOS ANALÍTICOS

5.2.1.- Cromatografía de gases

Se emplearon dos métodos diferentes de análisis cromatográfico de los reactivos y productos de reacción. Según referencias bibliográficas^{158,159}, inicialmente se usaron agentes derivatizantes para facilitar la volatilización de los compuestos y su análisis en columnas apolares. Más adelante, se comprobó la eficacia de la utilización de columnas polares empleando agua, metanol o acetonitrilo como disolventes, sin observar que se produjera degradación de los analitos¹⁶⁰. En este último caso se eliminó la necesidad de realizar ninguna derivatización previa, agilizándose así el tiempo de análisis, consumo de reactivos, y disminuyendo la incertidumbre del método analítico al disminuir el número de etapas del mismo.

5.2.1.1.- Con agente derivatizante en columnas apolares

Se pesaron $25 \pm 0,1$ mg de muestra a analizar en tubos de 5 mL provistos de cierre hermético. Se añadieron 2 mL de agente derivatizante (Sylon™ HTP, Sigma-Aldrich mezcla 3:1:9 de hexametildisilazano/trimetilclorosilano/piridina) y la mezcla se agitó durante 5 min, tras los cuales se dejó reposar 30 min para permitir que la reacción de silanización finalizara. El precipitado blanco de cloruro de amonio se separó por centrifugación a 15000 rpm durante 5 min. Se diluyeron 200 μ L de sobrenadante en 700 μ L de hexano y 100 μ L de 1,2,4-butanotriol (analytical Standard) previamente derivatizado según el mismo procedimiento. Esta mezcla se analizó por cromatografía de gases inyectando 1 μ L en un equipo HP 6890, con una relación split/splitless de 30/1, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna CPSIL8CB (relleno dimetilpolisiloxano, Varian) de 30 m, 0,25 μ m de espesor de película y 0,25 mm de diámetro interno. Las temperaturas del inyector y del detector se programaron a 250 y 300°C, respectivamente. La temperatura del horno se incrementó desde 40°C hasta 200 °C a 10°C/min. Como gas portador se usó Helio a un flujo de 1 mL/min. En la Figura 34 se muestra un cromatograma de una muestra de reacción analizada con columnas apolares.

Todos los compuestos químicos obtenidos en las diferentes rutas de síntesis fueron identificados comparando los espectros de masas de sus derivados sililados con los correspondientes de los patrones sililados.

Glicidol (TR 2,86 min; m/z 28, 32, 43, 45, 59, 73, 75, 101, 102, 103, 116, 131, 146); HAL (TR 3,18 min; m/z: 28, 45, 59, 73, 93, 101, 103, 116, 131, 147, 148,

151, 153, 167, 205, 239); glicerol (TR 3,87 min; m/z: 28, 45, 59, 73, 74, 75, 89, 101, 103, 117, 129, 131, 133, 147, 148, 149, 177, 191, 205, 206, 218, 219, 293) carbonato de glicerol (TR 4,89 min; m/z: 28, 32, 43, 45, 59, 73, 75, 87, 101, 102, 103, 104, 131).

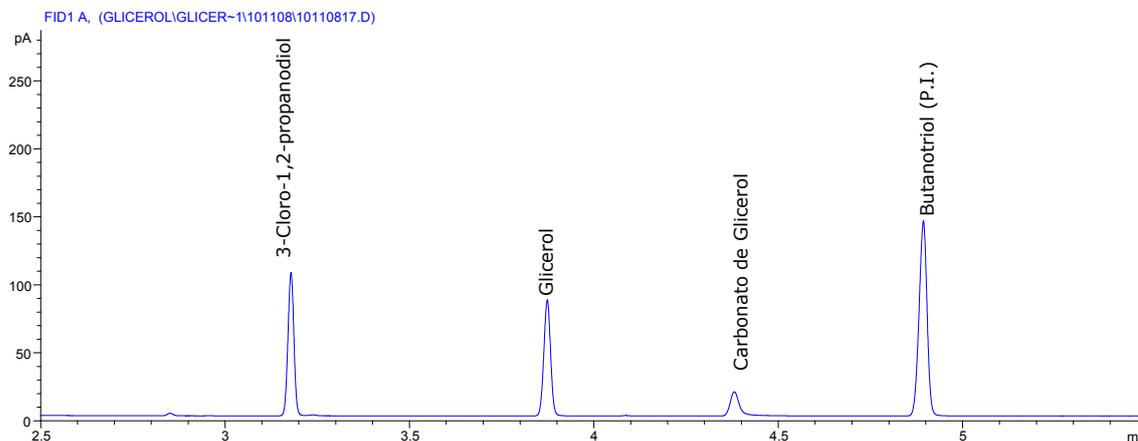


Figura 34. Cromatograma de reacción en columna CPSIL8CB. Condiciones: HAL/K₂CO₃ 3/1; T: 100°C, t: 2 h. Los picos corresponden a los derivados sililados de los compuestos que se indican en la Figura.

5.2.1.2.- Análisis directo en columnas polares

Se realizaron en un aparato de cromatografía de gases Varian 450-GC, equipado con un modo de inyección split-splitless y detector de ionización de llama. La columna fue DBWAX de 30 m de longitud (fase estacionaria de polietilenglicol), 0,25µm de espesor de película y diámetro interno de 0,25 mm.

Las muestras se prepararon diluyendo 40 mg de producto de reacción en 250 mL metanol. Antes de enrasar con metanol, se añadió 625µL de una disolución que contenía 50.000 ppm de patrón interno (etilenglicol 99,5% de pureza) en metanol. Las temperaturas del inyector y detector fueron de 225°C y 250°C respectivamente. La rampa de temperatura del horno se inició a 80°C (2 min) y fue aumentando 15°C/min hasta 260°C, temperatura que se mantuvo durante 5 min. El gas portador utilizado fue Helio (1 mL/min). La relación de Split fue 1:10. El volumen de inyección fue 1 µL.

Tanto las muestras de reacción como las disoluciones estándar se prepararon en agua si las reacciones consistían en mezclas de HAL con carbonato o bicarbonato de potasio, o en metanol si se había hecho reaccionar HAL con TEA y CO₂. En algunas ocasiones se empleó acetonitrilo como disolvente para determinar si los disolventes anteriores influían o no en los resultados analíticos.

Los tiempos de retención fueron los siguientes: glicidol 6,8 min; etilenglicol 8,12 min; HAL 11,2 min; glicerol 12,82 min y carbonato de glicerol 16,35 min.

En cada sesión de análisis se realizaron curvas de calibrado para cuantificar cada compuesto, a la vez que se comprobó la validez de dichas curvas mediante el análisis de patrones de verificación de glicerol, glicidol, HAL y carbonato de glicerol. En la Figura 35 se muestra el cromatograma de una muestra de reacción.

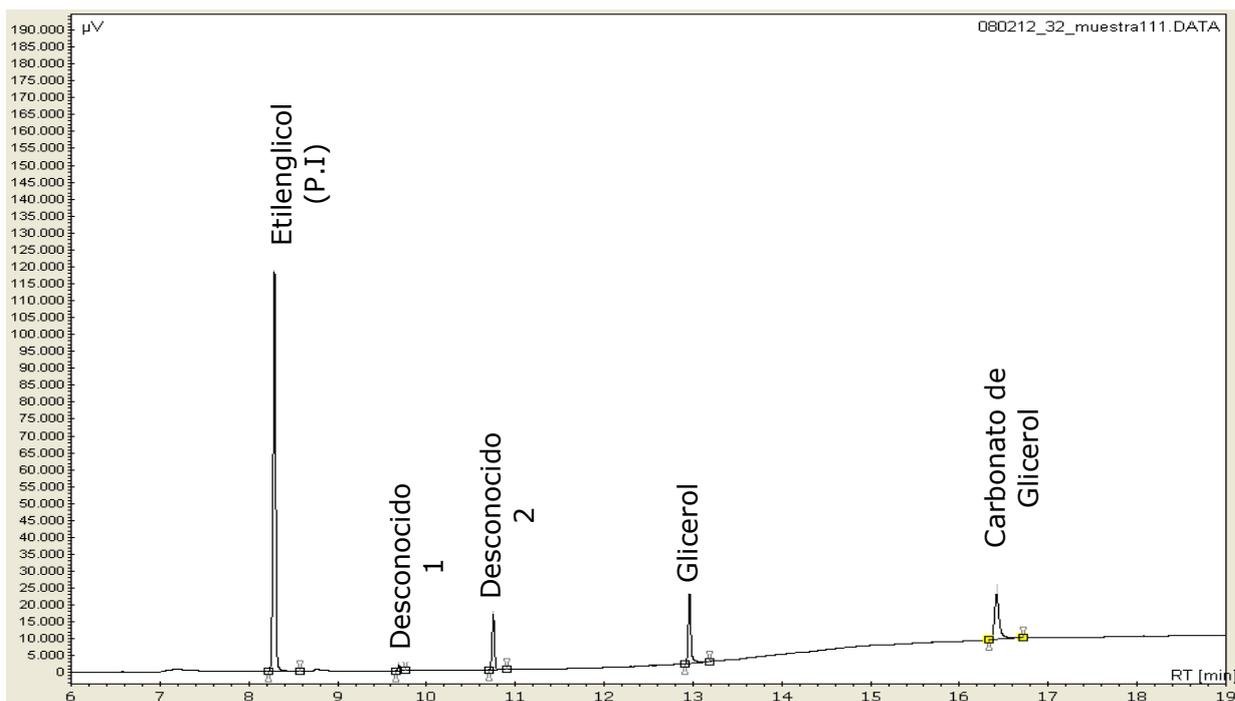


Figura 35. Cromatograma de reacción en columna DBWAX. Condiciones: RM TEA/Glicerol; 0,5, DMC/Glicerol; 6, T: 70°C, t=2 h.

5.2.2.- Medida de viscosidad

La presencia en el producto final de otras sustancias diferentes al compuesto deseado (carbonato de glicerol), especialmente polímeros, altera significativamente la viscosidad de la mezcla con respecto a la del producto buscado. Por tanto, la medida de esta propiedad resulta relevante para determinar indirectamente la existencia de reacciones secundarias de polimerización. Las viscosidades se midieron a 25°C con un equipo Brookfield LVDVII+, utilizando un husillo 18 a 12 rpm.

5.2.3.- Espectroscopia de infrarrojos

Esta técnica analítica se empleó como metodología rápida para detectar la presencia de carbonato de glicerol y su proporción relativa en la masa de reacción. Se empleó exclusivamente en el estudio de síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y carbonato de dimetilo y sólo durante la fase de exploración y selección de catalizadores como técnica de "pasa o no pasa", ya que en este caso los únicos compuestos mayoritariamente presentes en la mezcla de reacción fueron glicerol y carbonato de glicerol.

Lo espectros se obtuvieron tras filtrar la muestra de reacción, extender una película de disolución sobre el soporte y evaporar el disolvente (mezcla de DMC y metanol). El equipo empleado fue un espectrofotómetro FTIR THERMO NICOLET, MagnaIR 760. El accesorio para la realización de los análisis fue un soporte para cristales de HATR, en el que se dispuso una celda de líquidos con una cantidad conocida de muestra en su interior. La concentración de carbonato de glicerol (%) se determinó a partir de una curva de calibrado en la que se relacionó la concentración de carbonato de glicerol con el cociente de las áreas de los picos a 1785 cm^{-1} (grupo carbonilo del carbonato de glicerol) y 923 cm^{-1} (glicerol). Ambos picos se seleccionaron por ser característicos de cada compuesto y no interferir mutuamente en el espectro de la mezcla. La curva de calibrado (Figura 36) realizó analizando mezclas sintéticas de carbonato de glicerol y glicerol (Aldrich, grado de síntesis) de composición conocida. El coeficiente de correlación calculado para la curva fue R^2 : 0,974.

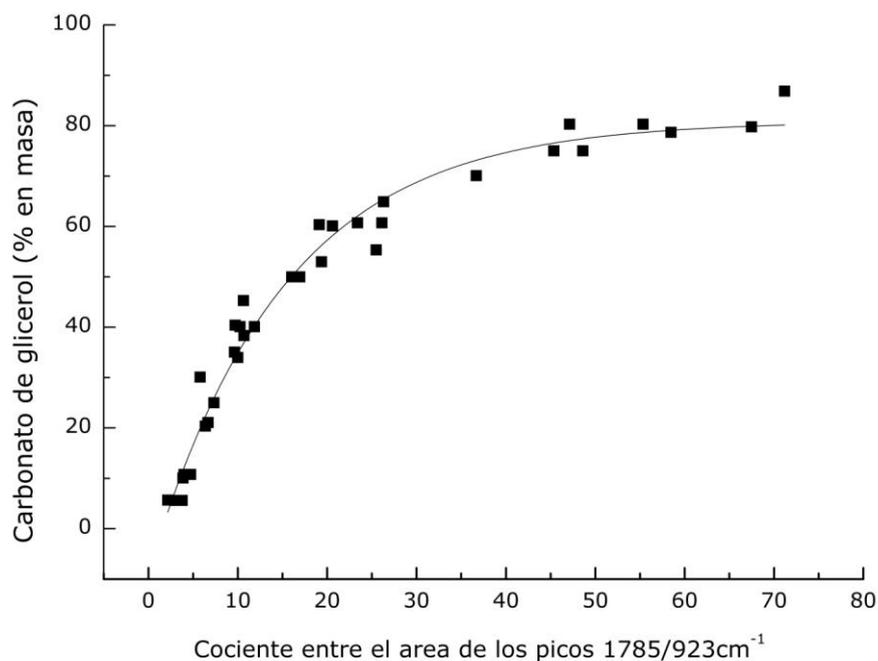


Figura 36. Curva de calibrado para la cuantificación de carbonato de glicerol (%) según FTIR.

A partir del cálculo de la concentración de carbonato de glicerol en una muestra de reacción según la curva de calibrado, se calcularon la conversión (C, %) y el rendimiento de carbonato de glicerol (R, %) según las siguientes ecuaciones:

$$C = \frac{100 \cdot M_{0G} - M \cdot X_G}{M_{0G}} \quad (9)$$

$$R = \frac{M \cdot X_{GC} / MW_{GC}}{M_{0G} / MW_G} \quad (10)$$

En las que M_{0G} es la masa inicial de glicerol (g), M es la masa total de reacción (g) después de los diferentes tratamientos, X_G y X_{CG} son, respectivamente, la concentración en % en masa de glicerol y carbonato de glicerol. Por su parte, MW_G y MW_{CG} son los pesos moleculares de glicerol y carbonato de glicerol, respectivamente.

Tal y como puede verse en la Figura 36, el método sólo es sensible para concentraciones de carbonato de glicerol menores del 70%, suficientes para decidir la efectividad de un catalizador.

En la Figura 37 se muestra el espectro IR obtenido para una mezcla de glicerol/carbonato de glicerol 40/60 en peso, en la que pueden observarse los picos de 1785 cm^{-1} y 923 cm^{-1} correspondientes al carbonato de glicerol y al glicerol, respectivamente.

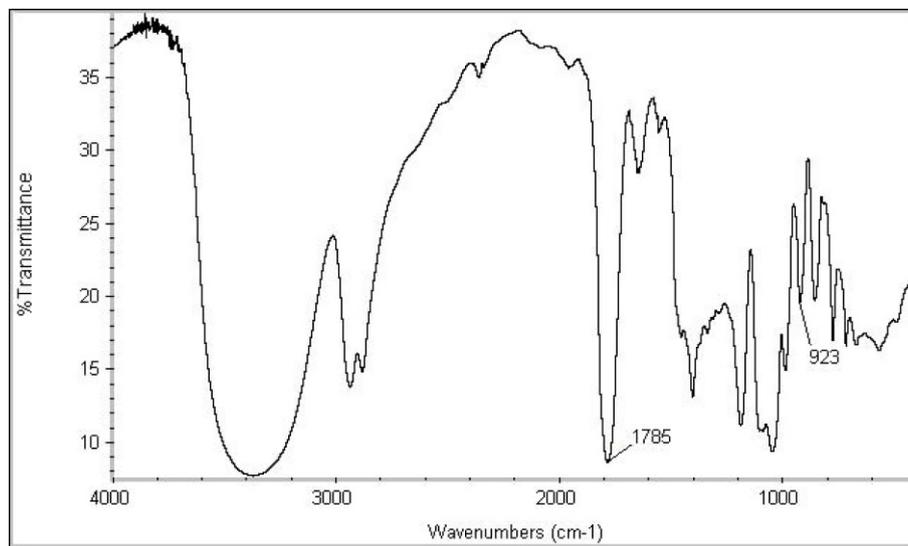


Figura 37. Espectro de absorción FTIR para una muestra sintética de composición 40/60 en peso de carbonato de glicerol/glicerol. El cociente entre las áreas de los picos a 1785 cm^{-1} y 923 cm^{-1} es 11,87, siendo el área del pico $1785\text{ cm}^{-1}=93,86$, y el área del pico $923\text{ cm}^{-1}=7,91$.

5.2.4.- Termogravimetría

Se empleó para la caracterización del catalizador CaO, cuya superficie puede transformarse en CaCO_3 y Ca(OH)_2 . La técnica determinó cambios en el peso de cada sustancia en función de variaciones de temperatura. Los análisis se realizaron en un equipo termogravimétrico T. A. Instruments modelo SDT 2960, en el que muestras de 30-40 mg de sólido se sometieron a calentamiento en un flujo de aire de 120 mL/min. La velocidad de calentamiento fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, desde 25°C hasta 900°C .

Los análisis de las muestras de CaO comercial sin tratar (por calcinación), así como los correspondientes a Ca(OH)_2 y CaCO_3 se muestran en la Figura 38. Como puede apreciarse, se observan equivalencias entre los termogramas de la muestra de CaO sin tratar y los de Ca(OH)_2 y CaCO_3 . Esto es debido a que la superficie del óxido de calcio se ha convertido parcialmente en hidróxido y carbonato por reacción del primero con el agua y el CO_2 de la atmósfera.

La pérdida total de masa determinada en la muestra de CaO sin tratar puede relacionarse con dos intervalos de temperatura: uno hasta 450°C, en el que la pérdida de masa es el 81% del total, y otro a 700°C en el que la pérdida de masa corresponde al 19% del total. La primera variación es debida a la conversión del Ca(OH)₂ en CaO por eliminación de agua, y la segunda a la eliminación de CO₂ por conversión del CaCO₃ en CaO.

En consecuencia, el CaO sin tratar está superficialmente contaminado por proporciones variables de Ca(OH)₂ y CaCO₃, que disminuyen su basicidad y por tanto su actividad catalítica.

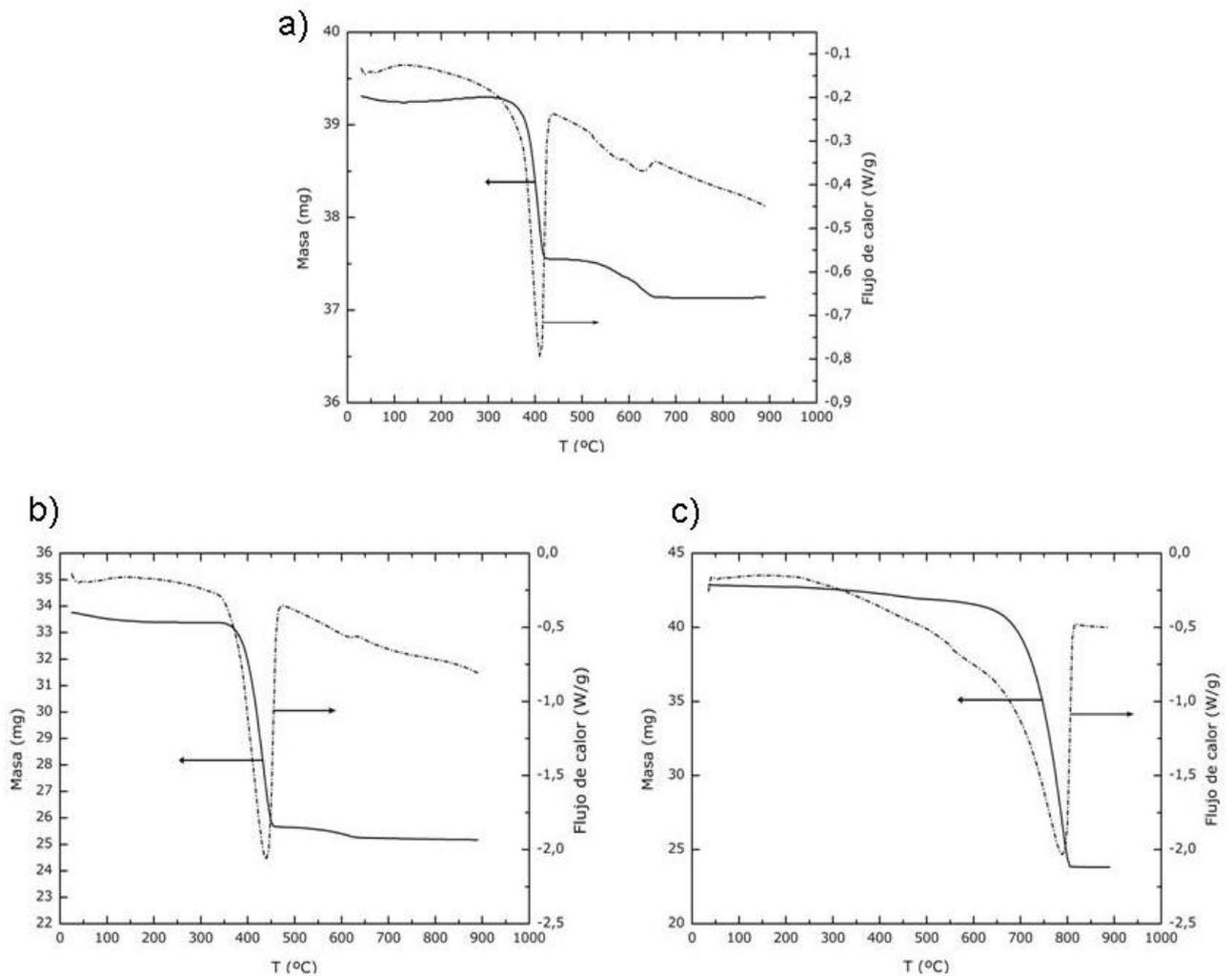


Figura 38. Análisis termogravimétricos en aire de muestras calcinadas de (a) CaO, (b) Ca(OH)₂, (c) CaCO₃, Velocidad de calentamiento: 5°C/min, T final 900°C.

5.2.5.- Análisis por espectroscopia de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-AES)

Se usó para analizar calcio en disolución y para determinar si en la síntesis de carbonato de glicerol por transesterificación de glicerol con DMC se produjo lixiviación del catalizador.

La concentración de calcio en la masa de reacción obtenida tras filtrar el sólido y separar los compuestos orgánicos volátiles por evaporación se analizó mediante un espectrómetro ICP-AES (Thermo Jarrell Ash Irish HR, Echelle Cross Dispersion). Para ello se diluyó 1 mL de producto en 10 mL de una disolución acuosa de HNO₃ al 0,1% en volumen y se sometió a análisis. Las condiciones fueron: potencia 1150 W, presión de Argón 2,14 bar, refrigeración con un flujo de 16 L/min de gas Ar, flujo de gas auxiliar (Ar) 0,5 L/min, aspiración de la muestra 100 rpm. Las muestras se cuantificaron utilizando una recta de calibrado con concentraciones de Ca desde 0 a 100 ppm.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1.- TRANSESTERIFICACIÓN ENTRE GLICEROL Y DMC

El esquema de la reacción catalítica se representa en la Figura 18 (apartado 3.1.1).

El primer paso fue la selección del catalizador apropiado. Para ello, se estudió la influencia en la conversión y el rendimiento de reacción de un conjunto de catalizadores, tanto ácidos como básicos, homogéneos y heterogéneos, teniendo siempre en cuenta que el más apropiado debía adaptarse a los siguientes criterios necesarios para que un proceso tenga viabilidad industrial:

- I. Si se usa un catalizador, que sea barato y fácilmente separable y reciclable.
- II. Utilización de métodos sencillos y económicos de separación y purificación. Se descartó el uso de disolventes, empleando exclusivamente DMC que actúa simultáneamente como reactivo y como disolvente. Como reactivo, el DMC en exceso contribuye a desplazar el equilibrio hacia la formación de productos. Como disolvente se separa fácilmente junto con el metanol del carbonato de glicerol por destilación dada la elevada diferencia entre los puntos de ebullición de los tres compuestos (DMC: 90°C, 1 atm, metanol: 64°C, 1 atm, carbonato de glicerol: 137-140°C/0,5 mmHg).
- III. Conversión de glicerol igual a 100%. De esta manera se elimina la necesidad de separación del glicerol no reaccionado. En caso de no ser así, la destilación sería el medio empleado para separarlo, pero exige un aporte energético elevado dado que ambos compuestos químicos tienen elevados puntos de ebullición (180°C a 2 mmHg para glicerol).
- IV. Tiempo de reacción corto, para asegurar una elevada productividad y minimizar el coste de la inversión.

6.1.1.- Selección de catalizadores. Estudio exploratorio

El objetivo de este estudio fue encontrar un catalizador que se ajustara a los criterios de selección mencionados. Los experimentos se realizaron manteniendo constantes las siguientes variables de reacción:

- a) Relación molar DMC/glicerol=5. Permite trabajar con una concentración igual a 16,8% en peso de glicerol, valor adecuado a escala industrial.
- b) Tiempo de reacción de 90 min (criterio IV).
- c) Uso de DMC como reactivo y disolvente (criterio II).

- d) Relación molar catalizador/glicerol=0,1. Este valor cumple con el criterio I y es suficientemente elevado para garantizar una elevada conversión si el catalizador es activo.

Durante la exploración de catalizadores se estudiaron dos variables:

- a) Naturaleza del catalizador: se evaluaron diferentes tipos de catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos, ácidos y básicos (ver sección 5.1.1.1). Todos los compuestos considerados son de uso común, de fácil adquisición comercial, y cumplen los criterios expuestos en el apartado 6.1 de este capítulo.
- b) Temperatura: se estableció un margen de operación entre 25-75°C porque, como es bien conocido, la velocidad de reacción depende notablemente de la temperatura.

6.1.1.1.- Catalizadores ácidos

Como puede observarse en la Tabla 4, en el caso de catalizadores ácidos, independientemente de si la catálisis es homogénea o heterogénea, los rendimientos fueron muy bajos. En el caso de catalizadores heterogéneos, tales como las resinas macroporosas de intercambio de iones Amberlyst suministradas en forma de esferas, la razón de la escasa actividad catalítica puede deberse a la resistencia a la difusión de los reactivos hidrófilos en el interior de los poros hidrófobos. Sin embargo, se observa que la actividad catalítica es baja incluso para los catalizadores homogéneos (ácido sulfúrico y p-toluensulfónico, exp. 1 y 2, Tabla 4) donde no existen problemas de difusión. Para establecer si la reacción está termodinámica (equilibrio) o cinéticamente controlada, se llevó a cabo una reacción con H₂SO₄ como catalizador en las mismas condiciones experimentales que en el experimento 1 de la Tabla 4, pero durante un tiempo de 24 h. Tal y como puede comprobarse en la Figura 39, se obtuvo una conversión de 94,5% y un rendimiento de 50% y no se alcanzó el equilibrio. Esto demuestra que la reacción catalítica se encuentra cinéticamente controlada.

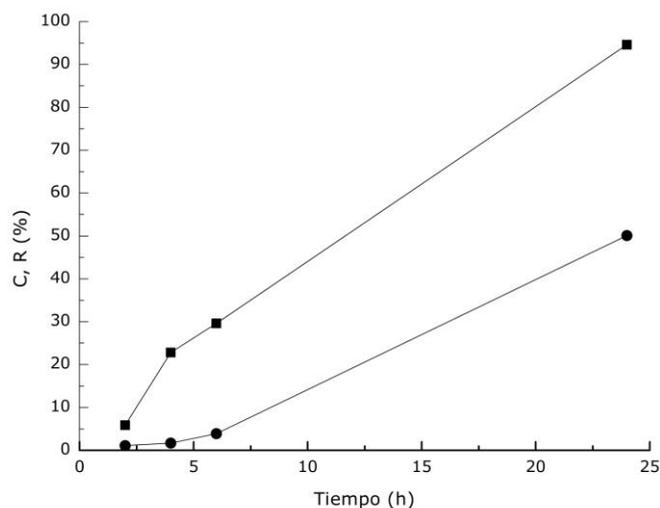


Figura 39. Variación en la conversión (C) (▪) y rendimiento a carbonato de glicerol (R) (•) con el tiempo para una reacción catalizada por H_2SO_4 . Resto de condiciones experimentales iguales a las del experimento 1 de la Tabla 4.

La baja selectividad observada hacia el carbonato de glicerol probablemente sea debida a que el producto mayoritario obtenido sea el intermedio de reacción y que la etapa de reacción más lenta sea la ciclación de este compuesto (Figura 18). Los resultados obtenidos concuerdan con los de la producción de biodiésel a partir de aceites vegetales y metanol¹⁶¹, en la que los procesos catalizados por ácidos son considerablemente más lentos que los catalizados por bases.

Tabla 4. Experimentos con catalizadores ácidos. (C, %) Conversión de glicerol, (R, %) rendimiento de carbonato de glicerol.

EXP. #	CATALIZADOR	T (°C)	C (%)	R (%)	OBSERVACIONES
1	H_2SO_4	75	10,6	3,5	
2	Ácido p-Toluensulfónico	75	19	4,3	
3	Resina Amberlyst 131Wet	75	33,9	<5	
4	Resina Amberlyst 131Wet	75	<5	<5	Secado previamente con acetona
5	Resina Amberlyst 39Wet	75	<5	6, 2	
6	Resina Amberlyst 39Wet	75	<5	5,7	Secado previamente con acetona

Relación molar catalizador/glicerol = 0,1, cantidad inicial de glicerol=0,217 mol, relación molar DMC/glicerol=5, tiempo de reacción: 90 min.

6.1.1.2.- Catalizadores básicos

En la Tabla 5 se muestran las condiciones de reacción y los resultados obtenidos con los catalizadores básicos heterogéneos estudiados, y en la Tabla 6, los correspondientes a los catalizadores homogéneos.

Tabla 5. Experimentos con catalizadores básicos heterogéneos. (C, %) Conversión de glicerol, (R, %) rendimiento de carbonato de glicerol.

EXP. #	CATALIZADOR	T (°C)	C (%)	R (%)	OBSERVACIONES
7	CaO	25	7,3	7,0	No calcinado. Secado a 110°C una noche.
8	CaO	50	50,6	40,5	No calcinado. Secado a 110°C una noche.
9	CaO	75	74,4	64,0	No calcinado. Secado a 110°C una noche.
11	CaO	75	94,1	91,1	Calcinado a 900°C una noche.
12	CaCO ₃	75	<5	<5	No calcinado. Secado a 110°C una noche.
13	CaCO ₃	75	46,1	32,6	Calcinado a 600°C una noche.
14	CaCO ₃	75	91,5	90,6	Calcinado a 900°C una noche.
15	MgO	75	12,0	11,5	No calcinado. Secado a 110°C una noche.
16	MgO	75	12,4	12,1	Calcinado a 900°C una noche.
10	Amberlyst A26OH	60	18,2	<5	Reacción llevada a cabo a la máxima temperatura admisible por la resina.
17	Amberlyst A26OH	60	16,9	5,9	Reacción llevada a cabo a la máxima temperatura admisible por la resina. Resina previamente secada con acetona.
18	Amberjet 4400 OH	45	14,2	5,6	Reacción llevada a cabo a la máxima temperatura admisible por la resina.

Las demás condiciones operacionales son las dadas en la Tabla 4

Tabla 6. Experimentos con catalizadores básicos homogéneos. (C, %) Conversión de glicerol, (R, %) rendimiento de carbonato de glicerol.

EXP. #	CATALIZADOR	T (°C)	C (%)	R (%)
19	KOH	25	<5	13,2
20	KOH	75	100	100
21	NaOH	25	<5	6,4
22	NaOH	75	98,9	98,5
23	K ₂ CO ₃	25	7,9	5,4
24	K ₂ CO ₃	75	100	100

Las demás condiciones operacionales son las dadas en la Tabla 4.

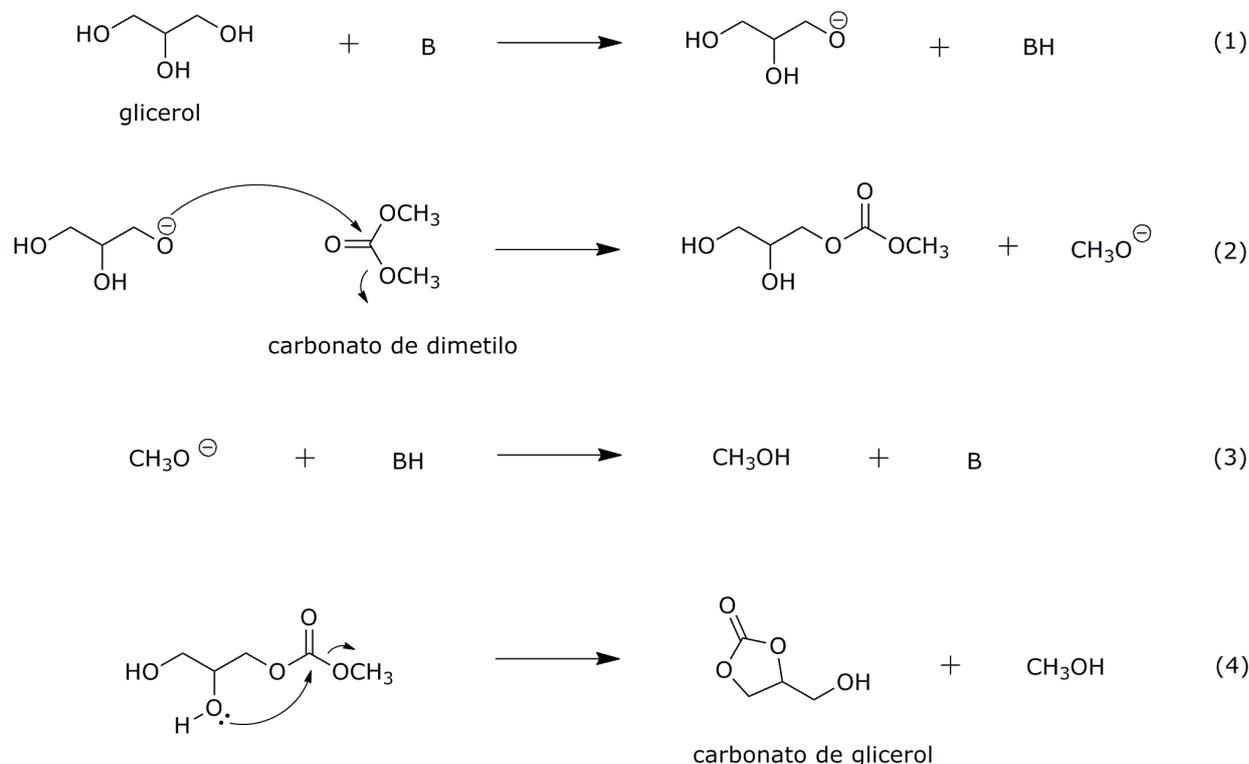
Como era de esperar, la temperatura influye notablemente en la velocidad de reacción para ambos tipos de catalizadores. Cuanto más elevada es la temperatura mayor es la conversión y el rendimiento, de manera que es posible alcanzar una conversión y un rendimiento del 100% a 75°C si se emplean catalizadores homogéneos, y a su vez, es posible obtener un rendimiento mayor que 90% con catalizadores heterogéneos en determinadas condiciones de operación. A temperatura ambiente la reacción es muy lenta (conversión menor que 10%).

De los resultados obtenidos se deduce que los catalizadores básicos dan resultados mucho mejores que los ácidos. Con, por ejemplo, CaO calcinado se obtuvo un rendimiento superior al 90%, y con los catalizadores homogéneos básicos fuertes superior a 98%. Este hecho sugiere que la transesterificación catalizada por bases no es una reacción de equilibrio y que el mecanismo de reacción transcurre a través de la formación un anión alcóxido tal y como se muestra en Esquema 1. La primera etapa consiste en una reacción entre el protón débilmente ácido de uno de los grupos hidroxilo primarios del glicerol y el catalizador básico para formar el correspondiente anión gliceróxido más el ácido conjugado de la base (BH). Teniendo en cuenta la escasa acidez del grupo hidroxilo, se precisa que la base sea fuerte, de ahí los elevados rendimientos obtenidos con este tipo de bases frente a los mucho menores obtenidos con las bases menos fuertes. En una segunda etapa, el anión gliceróxido ataca al carbono del grupo carbonilo de la molécula de DMC, produciendo el intermedio *carbonato de metilo y glicerilo* más un ion metóxido, el cual reacciona con el ácido conjugado de la base (BH) que se había formado en la primera etapa, para formar metanol y regenerar la base (catalizador). Finalmente, el *carbonato de metilo y glicerilo* sufre una ciclación intramolecular por

transesterificación catalizada por la base originando una molécula de carbonato de glicerol más otra de metanol.

Los tres catalizadores básicos homogéneos aquí utilizados dieron conversiones y rendimientos próximos al 100% (exp. 20, 22 y 24 en la Tabla 6) a 75°C. Este hecho sugiere que es posible reducir aún más el tiempo de reacción sin disminuir la conversión y el rendimiento, lo cual es muy positivo desde el punto de vista industrial. Sin embargo, los catalizadores homogéneos tipo hidróxido alcalinos son complicados de separar del medio de reacción. Un inconveniente semejante aparece en la producción de biodiésel, en la que es preciso emplear grandes cantidades de agua para separar el catalizador, a la vez que añadir productos químicos adicionales para neutralizarlo. En el caso particular de la síntesis de carbonato de glicerol, no es conveniente añadir agua debido a que todos los productos de reacción son miscibles en ella, por lo que resulta muy complicada la separación del catalizador disuelto, precisándose para ello una costosa operación mediante resinas de intercambio de iones. Por tanto, resulta preferible evitar la utilización de catalizadores homogéneos.

Esquema 1. Mecanismo de reacción catalizado por una base. B: base



En el caso de los catalizadores heterogéneos (Tabla 5) a 75°C la conversión y rendimiento varían notablemente de unos catalizadores a otros, desde valores inferiores a 20% hasta niveles del orden del 90%, lo que releva la íntima relación que existe entre la basicidad intrínseca del catalizador y la velocidad de transesterificación¹⁶². En la reacción aquí estudiada, la actividad catalítica aumenta en el siguiente orden para el caso de catalizadores no calcinados: $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{CaCO}_3$. Es decir, aumenta con la basicidad del catalizador¹⁶³. Si se comparan estos resultados con los obtenidos en el caso de catalizadores homogéneos básicos, se comprueba que la actividad catalítica es superior en un medio homogéneo.

La reacción exige que primeramente se forme el ion gliceróxido en la etapa 1 para lo cual se precisan dos condiciones importantes: (i) íntimo contacto entre los sitios catalíticos básicos y el glicerol, lo que se consigue fácilmente si no hay limitaciones a la transferencia de materia desde el medio de reacción a los centros catalíticos, y (ii) fuerza básica del catalizador suficientemente elevada para abstraer el protón del grupo hidroxilo del glicerol. Ambas condiciones se cumplen en los ensayos realizados con catalizadores homogéneos (experimentos 14, 16 y 18) en los que prácticamente se alcanza conversión total. Sin embargo, en el caso de los catalizadores heterogéneos no resulta tan sencillo satisfacer las dos condiciones, en especial la primera, ya que la reacción tiene lugar en un sistema bifásico sólido-líquido en la superficie de la partícula de catalizador.

En consecuencia, es preciso que las moléculas de glicerol difundan desde el medio líquido hasta la superficie del catalizador, en la que entran en contacto con sus centros activos, a través de la capa límite que rodea a éste. Vencer la resistencia a la difusión en un sistema bifásico se convierte en la principal limitación de la reacción con catalizadores heterogéneos. Para contrarrestar este inconveniente, la fuerza básica del catalizador debe ser muy elevada. Así se explica como la conversión es tan diferente para dos compuestos tales como K_2CO_3 (catalizador homogéneo, conversión cercana al 100%, exp. 24) y CaCO_3 (catalizador heterogéneo, conversión inferior al 5%, exp. 12). La fuerza básica del CaCO_3 no es suficiente para abstraer un protón del hidroxilo primario del glicerol (etapa 1 en Esquema 1). Esto sólo puede conseguirse con bases como CaO , mucho más fuerte que CaCO_3 . Las limitaciones relacionadas con la resistencia a la transferencia de materia explican también por qué los experimentos realizados con resinas fuertemente básicas como Amberlyst A26OH y Amberjet 4400OH (exp. 10 y 17) a la máxima temperatura de trabajo admisible por ellas (60°C y 45°C

respectivamente) no conducen a buenos resultados en comparación, por ejemplo, con los obtenidos con CaO a 50°C (exp. 8). A pesar de que se trata en ambos casos de bases fuertes, dos características evitan que se lleve a cabo un transporte de materia efectivo desde el glicerol y el DMC a los centros catalíticos. Por un lado, la mayoría de los centros catalíticos se encuentran en el interior de las resinas, y por otro lado, la superficie de ambas resinas es hidrófoba. De esta forma, la difusión de las moléculas hidrófilas de glicerol hacia los centros catalíticos en el interior de la resina se encuentra obstaculizada, lo cual se traduce en una baja velocidad de reacción.

La actividad catalítica del CaCO₃ y CaO depende en gran medida de si estos materiales han sido previamente tratados térmicamente o no. De esta forma, si el CaO se calcina a 900°C durante una noche, la conversión aumenta desde 74,4% (exp. 10, sin calcinar) hasta 94,1% (exp. 11, CaO calcinado), y el rendimiento se incrementa desde 64,0% (exp. 10) a 91,1% (exp. 11). De la misma manera, si se calcina el CaCO₃, la conversión aumenta drásticamente desde valores inferiores al 5% (exp.12, sin calcinar), hasta 46,1% (exp. 13, calcinación a 600°C una noche), y 91,5% (exp. 14, calcinación 900°C una noche). Asimismo, los rendimientos de carbonato de glicerol aumentan desde valores inferiores al 5% (exp. 12), hasta 32,6% (exp. 13) y 90,6% (exp. 14).

Tal y como se ha detallado en el apartado correspondiente al análisis termogravimétrico (5.2.4), el CaO sin calcinar se encuentra impurificado con moléculas de Ca(OH)₂ y CaCO₃ en su superficie. Considerando que la basicidad aumenta según la siguiente secuencia CaO>Ca(OH)₂>CaCO₃, la presencia de Ca(OH)₂ o CaCO₃ en la superficie del catalizador conduce a una reducción considerable de la actividad catalítica. Los resultados termogravimétricos justifican también el gran incremento de la actividad catalítica del CaCO₃ calcinado a 900°C. La Figura 38 (c) (apartado 5.2.4) muestra una pérdida de masa entre 450°C y 820°C igual al 44,4% de la masa inicial de la muestra, lo que coincide con la pérdida de la cantidad correspondiente de un mol de CO₂ por mol de CaCO₃ con un error inferior al 1%. Según esto, la muestra de CaCO₃ calcinada a 600°C (exp. 13) consiste en una mezcla de CaO y CaCO₃, y la muestra de CaCO₃ calcinada a 900°C está constituida exclusivamente por CaO (exp. 14), lo cual explica por qué las conversiones y rendimientos aumentan de los experimentos 12 a 14. Se confirma así que la calcinación es un método efectivo para aumentar la actividad catalítica de catalizadores como el CaO en diferentes reacciones de transesterificación, tal y como ha sido previamente indicado por otros autores en reacciones similares¹⁶⁴.

6.1.2.- Selección del catalizador

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y los criterios que la reacción ha de reunir para su viabilidad industrial, se seleccionó el óxido de calcio sin calcinar como catalizador para llevar a cabo el estudio de optimización que se describe en la siguiente sección. Se eligió CaO ya que demostró una actividad catalítica considerable en el estudio exploratorio. El CaO es un catalizador fácilmente separable de la mezcla de reacción por filtración y potencialmente reutilizable en sucesivos ciclos de operación antes de su desactivación. Por otra parte, es barato y de fácil disponibilidad comercial. Aunque los mejores resultados se obtuvieron con CaO calcinado, el material finalmente seleccionado fue el no calcinado con el fin de evaluar si la modificación de las variables de reacción descrita en la siguiente sección puede contrarrestar la menor actividad del CaO no calcinado. La eliminación de la etapa de calcinación es muy importante desde el punto de vista industrial ya que se trata de un proceso que consume grandes cantidades de energía.

6.1.3.- Estudio de optimización

El estudio de optimización usando CaO sin calcinar se realizó según la metodología de superficie de respuesta¹⁶⁵ usando un diseño factorial de experimentos 2^3 con un punto central. Las variables respuesta seleccionadas fueron la conversión (C, %) y el rendimiento de carbonato de glicerol (R, %). La determinación de los niveles de los factores se realizó teniendo en cuenta tanto los resultados previos del estudio exploratorio como las consideraciones termodinámicas relativas a las reacciones de transesterificación. Como resultado, los factores seleccionados fueron: temperatura (T), relación molar catalizador/glicerol (RMCG) y relación molar DMC/glicerol (RM). Todos los experimentos se realizaron con una cantidad inicial de glicerol de 0,217 moles, a un tiempo de reacción de 90 min y con una agitación de 1000 rpm, valor suficientemente elevado para mantener un íntimo contacto entre las fases y minimizar la resistencia a la transferencia de materia disolución-sólido.

Los niveles de la temperatura fueron 75 y 90°C. El límite inferior se escogió dado que en el estudio exploratorio se comprobó que en él se obtienen buenos rendimientos, mientras que el superior corresponde al punto de ebullición del DMC o máxima temperatura alcanzable a presión atmosférica. Los niveles inferior y superior para RMCG y RM fueron 0,06 y 0,12, y 3,5 y 7, respectivamente. Los valores del punto central fueron: T=82,5°C, RMCG=0,09 y RM=5,25. En la Tabla 7 se muestra la matriz experimental del diseño y los resultados obtenidos. Las

columnas 4 y 5 indican los niveles codificados de los factores en escala adimensional (-1 inferior, 0 central, 1 superior), y las columnas 2 y 3 muestran los niveles reales de los factores. Los experimentos fueron realizados de manera aleatoria con objeto de minimizar posibles errores sistemáticos en su ejecución.

A partir de la matriz generada por los datos experimentales y suponiendo un modelo polinómico, se obtuvieron mediante regresión múltiple las siguientes ecuaciones que relacionan la conversión y el rendimiento con las variables de reacción:

$$C (\%) = -280,9 + 4,35183 \cdot T + 1280,79 \cdot \text{RMCG} + 8,93071 \cdot \text{RM} - 15,65 \cdot T \cdot \text{RMCG} - 0,178762 \cdot T \cdot \text{RM} + 47,1667 \cdot \text{RMCG} \cdot \text{RM} \quad (R^2 = 0,9976) \quad (11)$$

$$R (\%) = 285,526 + 4,3955 \cdot T + 1477,21 \cdot \text{RMCG} + 4,30071 \cdot \text{RM} - 18,7389 \cdot T \cdot \text{RMCG} - 0,129048 \cdot T \cdot \text{RM} + 58,4524 \cdot \text{RMCG} \cdot \text{RM} \quad (R^2 = 0,9992) \quad (12)$$

Tabla 7. Matriz experimental factorial 2³ con un punto central y resultados de la síntesis de carbonato de glicerol con CaO sin calcinar como catalizador.

EXP. #	T(°C)	RMCG	RM	X _T	X _{RMCG}	X _{RM}	C (%)	R (%)
F-1	75	0,06	3,5	-1	-1	-1	45,3	41,6
F-2	82,5	0,09	5,25	0	0	0	69,9	64,5
F-3	90	0,12	3,5	+1	+1	-1	89,3	83,6
F-4	90	0,06	7	+1	-1	+1	71,9	70,6
F-5	75	0,12	3,5	-1	+1	-1	63,1	59,0
F-6	90	0,12	7	+1	+1	+1	85,6	83,3
F-7	90	0,06	3,5	+1	-1	-1	88,6	84,7
F-8	75	0,06	7	-1	-1	+1	41,0	35,8
F-9	75	0,12	7	-1	+1	+1	65,7	63,9

T, temperatura; RMCG, relación molar catalizador/glicerol; RM, relación molar DMC/glicerol; X, valor del nivel codificado; C, conversión; R, rendimiento de carbonato de glicerol; cantidad de glicerol inicial=0,217 moles; tiempo de reacción=90 min; velocidad de agitación=1000 rpm.

Los valores de R² indican una excelente correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo. Los residuos, definidos como la diferencia entre los valores calculados y los experimentales se encuentran aleatoriamente distribuidos en torno a 0, lo que indica que no existen tendencias que distorsionen el análisis. Todos los residuos son inferiores a 1,2% para la conversión y a 1% para el

rendimiento, por lo que el modelo matemático es adecuado para describir la evolución de ambas variables respuesta en el intervalo de operación considerado.

La influencia relativa de un factor sobre la conversión y el rendimiento puede deducirse analizando la variación de ambos parámetros al pasar dicho factor del nivel inferior al superior manteniendo constantes el resto de los factores en el nivel inferior. Los resultados se muestran en la Tabla 8. Como puede observarse, tanto la temperatura como RMCG producen una contribución positiva en la conversión y el rendimiento. La influencia de la temperatura es con mucho la más importante, pues un incremento del 20% en la misma produce un aumento del 90,9% en la conversión y del 101,0% en el rendimiento, mientras que un incremento del 100% en la RMCG sólo causa un aumento del 35,6% en la conversión y del 39,6% en el rendimiento. A RM 3,5 (nivel inferior) RMCG sólo tiene una apreciable y positiva influencia en el nivel inferior de temperatura mientras que, en el superior, su influencia es despreciable. Este resultado permite pensar que a 90°C existe la posibilidad de disminuir aún más RMCG por debajo de 0,06 sin alterar la conversión y el rendimiento. Esto es deseable desde un punto de vista industrial, pues se lograría un importante ahorro en el consumo de materiales.

Tabla 8. Influencia de los factores en la conversión y el rendimiento.

FACTOR	ΔF (%)	C_B (%)	R_B (%)	C (%)	R (%)	ΔC (%)	ΔR (%)
T	20	46,1	41,9	88,0	84,2	90,9	101,0
RMCG	100	46,1	41,9	62,5	58,5	35,6	39,6
RM	100	46,1	41,9	40,4	35,3	-12,4	-15,8

ΔF (%): incremento en el factor entre el nivel superior y el inferior. ΔC (%), ΔR (%): incrementos porcentuales de la conversión y el rendimiento, respectivamente, cuando se modifica un factor del nivel inferior al superior manteniendo los demás constantes en el nivel inferior. C_B (%), R_B (%): conversión y rendimiento, respectivamente, cuando todos los factores se encuentran en el nivel inferior. C (%) y R (%): conversión y rendimiento con el factor analizado en el nivel superior y manteniendo el resto constantes en el nivel inferior.

La influencia de RMCG a RM 3,5 para los dos niveles de temperatura puede explicarse teniendo en cuenta que la velocidad de reacción disminuye al disminuir la temperatura, lo cual conduce a menores conversiones y rendimientos si se mantiene constante el tiempo de reacción, como es el caso. Para contrarrestar este efecto, es preciso incrementar RMCG y así aumentar el número de centros activos disponibles para los reactivos y aumentar la probabilidad de colisiones efectivas, lo cual a su vez se traduce en una reacción más rápida. Por esta razón, a temperaturas bajas, RMCG puede ser una variable crítica. Por el contrario, a

medida que la temperatura aumenta, la velocidad de reacción se acelera llegando a ser tan alta que el efecto de RMCG apenas es perceptible. Sin embargo, a RM 7 (nivel superior), la influencia de RMCG es positiva y apreciable en ambos niveles de temperatura, aunque más significativa en el inferior. Esto es debido a que RM tiene una influencia negativa tanto sobre la conversión como sobre el rendimiento, que es preciso contrarrestar aumentando RMCG. Un incremento del 100% en RM provoca una disminución del 12,4% en la conversión y del 15,8% en el rendimiento. Probablemente, este hecho sea debido a que cuando RM aumenta disminuye la concentración del reactivo limitante dando lugar a una disminución de la velocidad de reacción. La influencia de RM es una evidencia adicional de que esta reacción de transesterificación catalizada por bases no es una reacción controlada por el equilibrio porque, si así fuera, el enorme incremento de RM hubiera desplazado éste fácilmente hacia la derecha dando lugar a un notable aumento de la conversión y del rendimiento, lo cual no se produce.

Con respecto a la contribución de las interacciones entre factores, tanto la interacción T-RMCG, como T-RM presentan una influencia negativa en los resultados, en tanto que la contribución RMCG-RM es positiva. La contribución T-RMCG prácticamente eclipsa el efecto positivo de RMCG, siendo la contribución positiva de RMCG-RM quien finalmente prevalece en los resultados, tal y como se muestra en la Tabla 8. La interacción T-RM tiene influencia negativa en la contribución total de RM, superior a la influencia positiva de RMCG-RM.

En ninguno de los experimentos realizados en el diseño factorial se han alcanzado conversiones superiores al 90%, punto que se precisa mejorar para cumplir los requisitos de viabilidad industrial previamente mencionados (apartado 6.1). Sin embargo, las curvas de las superficies de respuesta (Figura 40) muestran una tendencia continuamente creciente tanto para la conversión como para el rendimiento, lo que indica que existen oportunidades para mejorar ambos resultados.

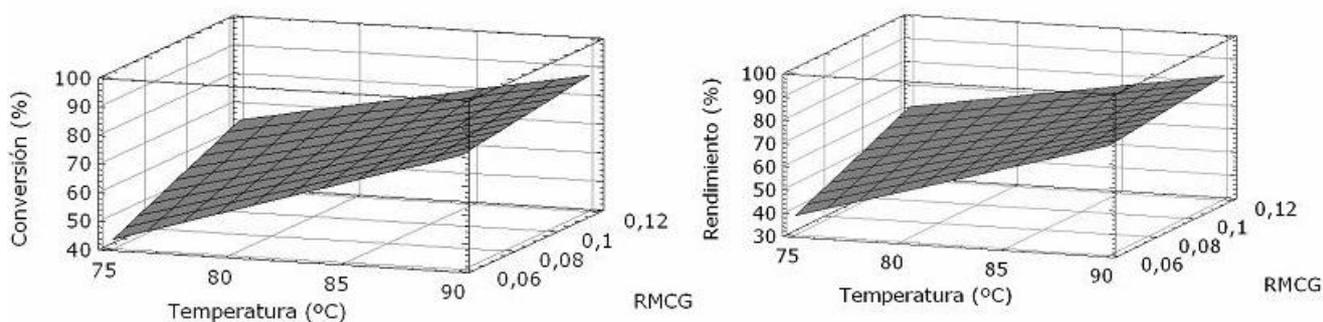


Figura 40. Curvas de superficie de respuesta para (a) conversión y (b) rendimiento de carbonato de glicerol. RM se encuentra fijo en 5,25. Resultados similares se obtienen para otros RM.

Por tanto, se diseñaron experimentos adicionales en las condiciones de operación en las que según el modelo matemático (ecs. 11 y 12) era posible obtener una conversión del 100% y un rendimiento superior al 95%. Las condiciones experimentales de las reacciones realizadas, los resultados obtenidos y los resultados del modelo predictivo se dan en la Tabla 9. Todos los experimentos se realizaron en un reactor cerrado bajo presión autógena para evitar la evaporación del DMC (p. e. 90°C a 1 atm).

Tabla 9. Experimentos diseñados para alcanzar 100% de conversión según ec. (11) y (12).

EXP. #	T (°C)	RMCG	RM	P (bar)	C (%)	C _p (%)	R (%)	R _p (%)
25	95	0,06	3,5	6	99,9	101,9	95,3	101
26	95	0,03	3,5	6	77,8	103,1	67,5	101,1
27	90	0,24	6	5	96,7	105,1	93,1	100,1

C_p y R_p: conversión y rendimiento de carbonato de glicerol calculados según ecuaciones (11) y (12).

Como puede comprobarse, los resultados experimentales concuerdan bien con los valores predictivos del modelo matemático, excepto en el caso del exp. 26 en el que se observa una disminución importante de la conversión y rendimiento con respecto a los valores esperados, probablemente porque el valor de RMCG es la mitad del valor del nivel inferior utilizado en el diseño experimental. Teniendo en cuenta la influencia de RMCG positiva en los resultados, puede concluirse que las ecs. (11 y 12) no son apropiadas para predecir valores para RMCG < 0,06. Por el contrario, los resultados obtenidos en el experimento 27 concuerdan bien con los predichos por las ecs. (11 y 12) a pesar de que el valor de RMCG es 0,24, un 100% superior al valor del nivel superior usado en el diseño experimental, probablemente

porque las conversiones y los rendimientos aumentan con RMCG y, por tanto, es de esperar que un exceso de RMCG no influya en la validez de tales ecuaciones.

El carbonato de glicerol obtenido en el exp. 25 se aisló según el siguiente procedimiento: (a) filtración de la mezcla de reacción para eliminar el óxido de calcio sólido, (b) lavado de la torta con DMC, (c) evaporación a vacío de los filtrados combinados para eliminar la presencia de DMC y metanol. El residuo consistió en 24,5 g de carbonato de glicerol del 95,0% de pureza medido por cromatografía de gases, IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3446,7 (s. O-H), 2931,5 (v. C-H), 1788,9 (v. C=O), 1402,7 (s. CH₂), 1178,8 (s. CH), 1054,5 (s. OH); $n_{20/D}$: 1,4679 (Sigma-Aldrich estándar: 1,4674); MS (m/z) (carbonato de glicerol sililado): 189 (M^+-1), 175 (M^+-CH_3), 131 ($\text{M}^+-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 116 ($\text{M}^+-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$), 101 ($\text{M}^+-\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$), 73 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_3^+$), 59 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$).

Algunos estudios relacionados con la producción de biodiésel ^{166, 167, 168} mencionan que el óxido de calcio es parcialmente soluble en metanol y glicerol, disolviéndose parte en el medio líquido donde actúa como catalizador homogéneo. Para comprobar si sucede este fenómeno en la síntesis de carbonato de glicerol aquí descrita se analizaron muestras de producto aislado de los exps. 25-27 por ICP-AES. En todos los casos la concentración de Ca encontrada fue $\leq 0,01\%$ m/m (valor del blanco $\leq 0,00017\%$). Este resultado revela que la cantidad de óxido de calcio disuelta en el medio de reacción es menor que 0,34% de la masa de catalizador empleada lo que indica que la lixiviación del CaO en la reacción es despreciable. Probablemente, la disolución de CaO en la producción de biodiésel se produce porque en la mezcla de reacción se usa un gran exceso de metanol y la concentración de glicerol en la misma aumenta conforme transcurre la reacción. Sin embargo, en la reacción estudiada en este trabajo, el glicerol desaparece conforme transcurre la reacción y el disolvente es DMC, no metanol.

Por último, para evaluar la posibilidad de reciclar el catalizador se realizaron varias reacciones en las condiciones experimentales del exp. 25 reciclando el CaO sin calcinar, sin realizar ningún tratamiento de lavado o secado tras la separación del catalizador de la mezcla de reacción por filtración. Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Reutilización del catalizador.

EXP. #	CICLO #	C (%)	R (%)
28	0	99,9	95,3
29	1	55,8	55,0
30	2	23,6	23,5
31	3	22,4	17,8

Condiciones experimentales equivalentes a exp. 25 (Tabla 9).

Como puede observarse, tras el primer ciclo de reacción, la actividad catalítica del CaO disminuye drásticamente. Simplemente, la evaluación visual del catalizador demuestra que el sólido se encuentra aglomerado. Por otra parte, Kouzu et al.,¹⁶⁶ en sus estudios relativos a la síntesis de biodiésel con CaO, observaron una notable disminución de la actividad catalítica del CaO debido a reacciones de carbonatación e hidratación de la superficie del sólido como consecuencia de su exposición al aire entre reacciones. Probablemente, la pérdida de actividad en los ensayos de síntesis de carbonato de glicerol sea debido a la combinación de dos factores: desactivación por contacto con la atmósfera y, principalmente, aglomeración de las partículas de catalizador con la consiguiente pérdida de área específica. Este hecho no invalida la aplicabilidad industrial del proceso tanto por el bajo coste del CaO como por la baja cantidad usada (3,7 Kg/100 kg de glicerol). Por otra parte, Li et al.,¹⁰⁵ presentaron recientemente una investigación en la que estudiaron también la síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y carbonato de dimetilo empleando catalizadores sólidos como óxido de calcio, hidróxido de calcio o metóxido de calcio. Los autores propusieron que la desactivación del CaO era en gran parte debida a la interacción química que se producía entre el catalizador, el glicerol y carbonato de glicerol, que conducía a la formación de carbonato de calcio, mucho menos básico que el primero.

Para concluir este apartado, en el diseño experimental no se ha considerado como variable a estudiar el tiempo de reacción, que siempre se ha mantenido en 90 min. Sin embargo, en diferentes ensayos se monitorizó la evolución de la conversión con el tiempo (exp. F-6, F-7 y F-9 de la Tabla 7 del diseño exp.). Los resultados se muestran en la Figura 41 e indican que la reacción finaliza en 45 min, resultado muy positivo para su posterior aplicabilidad industrial.

Concluyendo, se ha identificado un proceso para sintetizar y aislar de forma sencilla y eficiente carbonato de glicerol (conversión próxima a 100% y rendimientos del

95%) en unas condiciones de operación muy adecuadas para su aplicación industrial. El trabajo futuro debe encaminarse hacia mejorar la vida útil del catalizador, ampliar la gama de catalizadores y separar el DMC y metanol presentes en la mezcla de reacción, con objeto de reutilizar el primero y emplear el segundo en otras aplicaciones de interés. Para este último punto, la pervaporación puede ser una técnica adecuada¹⁶⁹ ya que ambos disolventes forman una mezcla azeotrópica a presión atmosférica cuando se encuentran en la relación en peso de 30:70.

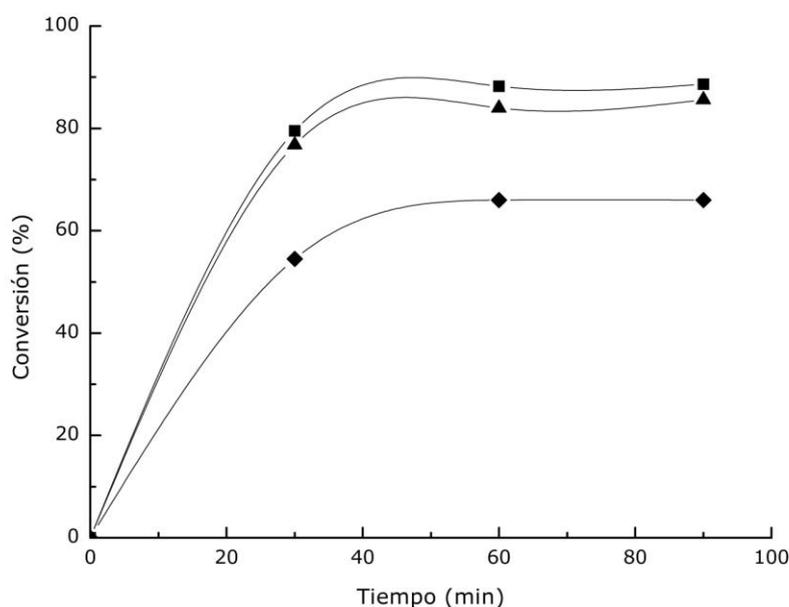


Figura 41. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para diferentes reacciones descritas en la Tabla 7: (■) exp. F-7, (▲) exp. F-6, (◆) exp. F-9.

En otro tipo de reacciones equivalentes (transesterificación de carbonato de propileno con metanol) se han obtenido bajos rendimientos si se usa CaO como catalizador¹⁷⁰. Es posible entonces, que el catalizador no sea en realidad el CaO, sino el digliceróxido de calcio, formado en la reacción entre el glicerol y el CaO, tal y como describen Kouzu et al.,¹⁶³ en la síntesis de biodiésel, lo que sugiere que los grupos hidroxilo del glicerol juegan un papel crucial en la formación de carbonato de glicerol por transesterificación al dar lugar a un catalizador parcialmente soluble, gliceróxido de calcio, en el medio de reacción, lo cual acelera la velocidad de ésta.

Como se ha comentado en el apartado (3.1.1. Transesterificación), a raíz de los resultados presentados en este estudio, han surgido otros relacionados con la utilización de catalizadores básicos alcalinos basados en CaO, Ca(OH)₂, metóxido de calcio, carbonato de calcio, o digliceróxido de Ca, en la síntesis de carbonato de

glicerol a partir de glicerol y DMC. Simanjuntak et al.,¹⁰³ corroboran que para una RM DMC/glicerol superior a 3 el comportamiento del catalizador es básicamente heterogéneo. Li et al.,¹⁰⁵ por su parte, estudiaron la reacción de transesterificación de glicerol con DMC utilizando entre otros catalizadores digliceróxido de calcio, cuya actividad catalítica no disminuía con la utilización en ciclos de reacción sucesivos.

6.1.4.- Conclusiones

- Los catalizadores básicos permiten obtener muy buenas conversiones y rendimientos en condiciones de operación suaves y bajos tiempos de reacción. Sin embargo, el tiempo de reacción aumenta significativamente con catalizadores ácidos, indicando que la reacción está cinéticamente controlada.
- Con catalizadores básicos homogéneos, todas las bases utilizadas en este estudio tienen la fuerza suficiente para que su actividad catalítica sea independiente de su fuerza básica. Se obtuvieron conversiones y rendimientos iguales o próximos al 100% a 75°C en 90 min de reacción.
- En el caso de catalizadores básicos heterogéneos, la actividad catalítica está íntimamente ligada con la basicidad del catalizador, siendo la primera directamente proporcional a la segunda. Este hecho puede explicarse mediante un mecanismo en el que la formación del anión gliceróxido por reacción entre uno de los grupos hidroxilo primarios del glicerol y el catalizador básico constituye la primera etapa de la reacción, lo cual requiere el uso de un catalizador fuertemente básico debido a la baja acidez del grupo hidroxilo del glicerol. Esto es importante en el caso de una reacción en fase heterogénea en la que el contacto entre las moléculas del sustrato y el catalizador sólo se realiza sobre la superficie de éste.
- La actividad catalítica del CaO depende fuertemente de su pureza. Disminuye considerablemente si la superficie del sólido se encuentra contaminada con Ca(OH)₂ (formado por reacción del CaO con la humedad ambiental), y CaCO₃ (formado por reacción de CaO o Ca(OH)₂ con el CO₂ de la atmósfera). La calcinación del CaO a 900°C durante una noche reestableció plenamente su actividad catalítica. Por ejemplo, a 75°C la conversión y el rendimiento son 74,5% y 64%, respectivamente, con óxido

de calcio sin calcinar, mientras que con óxido de calcio calcinado son 94,1% y 91,1%.

- Se obtuvieron malos resultados empleando como catalizador resinas de intercambio iónico fuertemente básicas tales como Amberlyst A26OH o Amberjet A4400OH. Puesto que ambas resinas son bases muy fuertes, este comportamiento puede deberse a una muy elevada resistencia a la transferencia de materia debido a la dificultad de acceso de los reactivos a los centros activos que se encuentran en el interior de la resina, dificultad acrecentada por la hidrofobia de la superficie de ésta que limita la difusión de las moléculas hidrófilas de glicerol desde la disolución al interior del catalizador.
- Se realizó un estudio de optimización de la reacción usando un diseño factorial 2^3 con un punto central y óxido de calcio sin calcinar como catalizador. El análisis estadístico de los resultados identificó a la temperatura como la variable más influye en la conversión y en el rendimiento, aumentando los dos con aquélla. La relación RMCG también tiene una influencia positiva, mientras que RM tiene una influencia ligeramente negativa.
- Se obtuvieron dos modelos matemáticos que predicen la variación de la conversión y el rendimiento en función de las tres variables estudiadas y de sus interacciones. Con estos modelos se calcularon las condiciones de operación que conducían a una conversión de 100% manteniendo el rendimiento por encima de 95%: temperatura 95°C, RMCG 0,06 y RM 3,5. Los resultados experimentales coincidieron con los calculados en ambos modelos matemáticos.
- Con una conversión de 100% y un rendimiento de carbonato de glicerol >95% es posible aislar y purificar este producto mediante un sencillo procedimiento que consiste en separar en primer lugar el CaO por filtración, para seguidamente, tras lavar la torta con DMC, separar el DMC y el metanol por evaporación. El residuo obtenido es carbonato de glicerol con una pureza del 95%.
- En las condiciones experimentales estudiadas no es posible reciclar el catalizador sin tratamientos intermedios o sin lavados. Ya en el primer reciclado se observa una considerable disminución de la conversión y el

rendimiento probablemente debido a una combinación de desactivación del catalizador por contacto con el aire entre reacciones, pero principalmente a la aglomeración de las partículas del sólido tras la reacción que da lugar a una notable reducción de la superficie específica del catalizador.

- La reacción es muy rápida a temperaturas superiores a 75°C, finalizando en 45 min, hecho que supone un importante atractivo desde el punto de vista industrial.

6.2.- TRANSESTERIFICACIÓN ENTRE GLICEROL Y DMC CON TEA COMO CATALIZADOR

El uso de TEA como catalizador tiene como objetivo combinar las ventajas de los catalizadores heterogéneos (facilidad de separación y reutilización) y de los homogéneos (contacto óptimo entre el catalizador y reactivos). Así, la TEA se puede separar fácilmente del medio de reacción por destilación pues su p. e. es 89-90°C a 1 atm y, también, puede reutilizarse con facilidad pues no precisa de ningún tratamiento de reactivación al contrario que mucho catalizadores heterogéneos. De hecho, la necesidad de regeneración del CaO tras cada ciclo de reacción es su mayor inconveniente como catalizador. El posible inconveniente de la menor basicidad de la TEA en comparación con CaO puede ser compensado por el hecho de que la reacción transcurre en fase homogénea cuando se usa TEA como catalizador.

La utilización de TEA como catalizador en reacciones de transesterificación ha sido estudiada por distintos autores. Ya en el año 1992 Grey¹⁷¹ preparó carbonatos cíclicos a partir de dioles y diésteres alicíclicos usando sales de alquilamonio y aminas terciarias como catalizadores. Recientemente, Zhang et al.,¹⁷² emplearon diferentes aminas de bajo punto de ebullición para la síntesis de biodiésel por transesterificación de triglicéridos. Concluyeron que la utilización de TEA es una opción sencilla y eficiente para sintetizar biodiésel, ya que es posible recuperarla y se elimina la formación de subproductos asociados con el uso de catalizadores sólidos alcalinos.

6.2.1.- Diseño de experimentos

Con el objetivo de determinar cuáles son las condiciones que maximizan la formación de carbonato de glicerol con TEA como catalizador, se realizó un diseño experimental 2³, donde se seleccionaron como funciones respuesta la conversión (C, %) y el rendimiento de carbonato de glicerol (R_{CG}, %). Los factores del estudio fueron la temperatura, la relación molar TEA/glicerol (RM₁) y la relación molar de DMC/glicerol (RM₂) considerados a dos niveles (-1 y 1) con tres réplicas del punto central (0). Los valores de dichos factores fueron seleccionados teniendo en cuenta la experiencia previa con CaO como catalizador y los resultados de una serie de experimentos preliminares de transesterificación entre glicerol y DMC empleando TEA como catalizador.

La temperatura se evaluó entre el nivel inferior de 70°C, en el que en experimentos previos con otros catalizadores (apartado 6.1) ya se habían obtenido resultados positivos de conversión de glicerol, y el superior de 90°C (p. e. de DMC 90°C a 1 atm y p. e. de TEA 89,8°C a 1 atm), temperatura a partir de la cual cobran relevancia otras reacciones secundarias que hacen disminuir el rendimiento de carbonato de glicerol como son la formación de polímeros o la formación de glicidol a partir de carbonato de glicerol (R_{CG} < 5% para T: 120°C, RM₁:1, RM₂:2 t: 90 min).

RM₁ se acotó entre 0,5 y 1, pues previamente se demostró que por encima de 1 disminuía el rendimiento de carbonato de glicerol, (R_{CG} del 15% para RM₁ 2) y que al ser la TEA una base moderadamente débil (pK_b 3,25), se precisa aportar cantidades superiores a la catalíticas para acelerar la reacción (R_{CG} 35% para RM₁ 0,15). RM₂ se mantuvo entre 4 y 6, valores suficientes para que el DMC pueda actuar como reactivo y disolvente, a la vez que dan lugar a una concentración de DMC aceptable desde el punto de vista industrial. Todos los experimentos se realizaron con 0,08 moles de glicerol, un tiempo de reacción de 120 min y 400 rpm de agitación. La Tabla 11 recoge la matriz experimental del diseño y los resultados obtenidos.

Tabla 11. Matriz experimental del diseño factorial 2^3 y resultados obtenidos.

T (°C)	RM ₁	RM ₂	C	R _{CG}	R _{GLY}
70	0,5	4	76,5	66,2	0,0
90	1	4	70,0	28,1	12,1
80	0,7	5	72,8	47,3	3,3
80	0,7	5	72,3	42,2	4,8
70	1	4	59,9	43,1	0,0
90	0,5	6	75,3	33,9	9,9
90	1	6	72,0	26,3	14,7
80	0,7	5	72,5	37,4	3,8
70	1	6	71,4	53,0	0,0
70	0,5	6	76,4	64,0	0,0
90	0,5	4	72,9	31,8	9,6

T: temperatura; RM₁: relación molar TEA/glicerol; RM₂: relación molar DMC/glicerol; C: conversión, R_{CG}: Rendimiento de carbonato de glicerol; R_{GLY}: Rendimiento de glicidol.

Del análisis estadístico se concluye que sobre la conversión sólo influye significativamente RM₁ ($p = 0,0111$), que al aumentar afecta negativamente posiblemente debido a que, por una parte, un aumento de RM₁ implica una disminución de la concentración de glicerol, que se traduce en una disminución de la velocidad de reacción y a que, por otra parte, se altera la constante dieléctrica del medio, lo que asimismo puede influir sobre la velocidad de reacción. En el caso del rendimiento de carbonato de glicerol, R_{CG}, influyen significativamente la temperatura ($p=0,0012$) y RM₁ ($p=0,0236$). Ambas influyen también negativamente dado que temperaturas elevadas promueven reacciones secundarias, como es la formación de glicidol ($R_{GLY} \geq 9\%$ a 90°C). Las reacciones secundarias, formación de glicidol y polimerización de carbonato de glicerol y/o glicidol, ocurren preferentemente a partir del carbonato de glicerol ya que la conversión de glicerol no aumenta con la temperatura. La formación de glicidol observada sólo en el nivel de temperatura superior es debida a la descarboxilación del carbonato de glicerol en el medio básico proporcionado por la TEA. En experimentos previos llevados a cabo con CaO no se observó esto, probablemente debido a que el catalizador ya se había desactivado significativamente antes de

concluirse la reacción principal de formación de carbonato de glicerol, o bien a que con CaO la conversión es 100% en 45 min y por lo tanto no hay alcohol para que, al ser desprotonado por el catalizador básico, genere un alcóxido que inicie otras reacciones.

Los resultados del punto óptimo, que corresponden a C y R_{CG} de 78,1% y 65,7%, respectivamente, se obtuvieron a 70°C, RM₁ 0,5 y RM₂ 6. El valor de los residuos indica la estimación de los errores y se encuentra acotado en un intervalo inferior al 2% para la conversión y al 5% para R_{CG}, lo cual da validez al análisis estadístico.

Los resultados permiten afirmar que si bien la TEA es un catalizador moderadamente básico, la concentración utilizada es suficiente para abstraer un protón a un grupo hidroxilo del glicerol y formar el ión gliceróxido, el cual ataca al carbonilo del DMC y forma el intermedio carbonato de metilo y glicerilo, el cual posteriormente cicla intramolecularmente para formar carbonato de glicerol de forma análoga a como se muestra en el Esquema 1 del apartado 6.1.1.2.

La evolución de la reacción con el tiempo se analizó realizando un experimento en las condiciones correspondientes al punto óptimo del diseño factorial: 70°C; RM₁ 0,5; RM₂ 6. Los resultados se representan en la Figura 42. El rendimiento de carbonato de glicerol alcanza un máximo de 70% en 1,5 h para luego disminuir paulatinamente hasta 38% (15 h). Hasta el rendimiento máximo, la selectividad aumenta con el tiempo desde 34% a 15 min hasta 90% a 1,5 h, lo que indica que la reacción transcurre a través de la rápida formación de un intermedio que se convierte más lentamente en carbonato de glicerol. Esto puede ser debido nuevamente a que la etapa limitante de la reacción es la ciclación intramolecular del intermedio. Por encima de 2 h, la selectividad disminuye desde 90% a 52% (15 h), índice de que cobran relevancia reacciones secundarias a partir de carbonato de glicerol, probablemente formación de sus oligómeros y polímeros. También se observa la lenta formación de glicidol. Una posibilidad alternativa es que por encima de 1,5 h la transformación de carbonato de glicerol en oligómeros transcurra a través de la formación de glicidol que en medio básico polimeriza para dar poliglicerol.

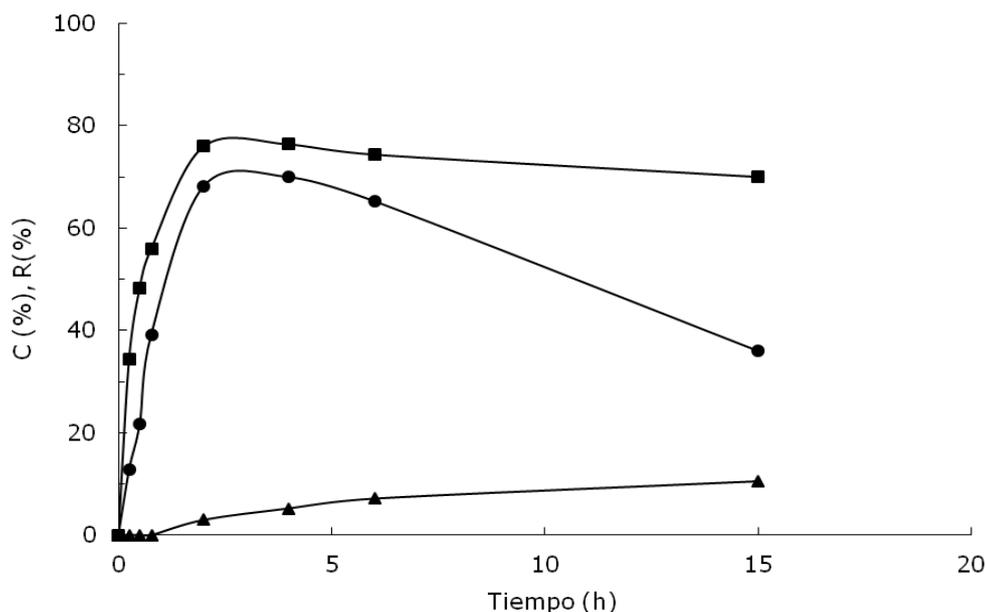


Figura 42. Evolución de los reactivos y productos de la reacción. 70°C; RM₁ 0,5; RM₂ 6. (■) Conversión, (●) R_{CG}, rendimiento de carbonato de glicerol (▲) R_{GLY}, rendimiento de glicidol.

Una manera de incrementar la conversión y el rendimiento consiste en desplazar el equilibrio hacia la formación de productos mediante la eliminación del metanol generado. Como la evaporación en continuo del metanol supone la separación de TEA y DMC, se procedió a realizar la reacción en cuatro etapas, evaporando entre cada ciclo tanto el DMC, la TEA, como el propio metanol, y adicionando seguidamente TEA y DMC en las proporciones originales. Los resultados se muestran en la Figura 43.

La eliminación de metanol produce el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la formación de productos, siendo posible alcanzar un rendimiento de carbonato de glicerol del 83% y una selectividad de 97% tras cuatro ciclos sucesivos de reacción. Sin embargo, este método supone un incremento de costes en comparación con uno de una sola etapa ya que la productividad del proceso es menor. Dos cuestiones a resolver son: la separación del glicerol del carbonato de glicerol para obtener un producto con la pureza mínima demandada actualmente por el mercado (> 90%), y la separación del metanol del disolvente mixto TEA/DMC/metanol, con objeto de reciclar conjuntamente la mezcla TEA/DMC.

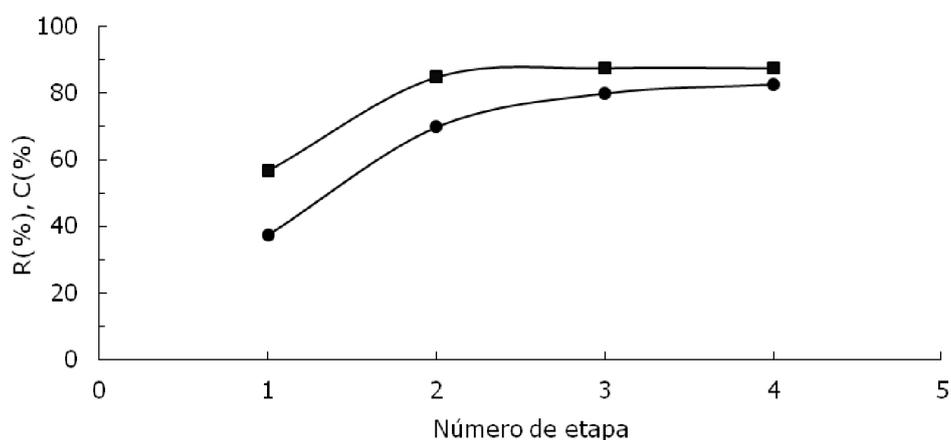


Figura 43. Transesterificación entre TEA, DMC y glicerol en cuatro etapas. 70°C, RM₁ 0,5; RM₂ 6. Tiempo de reacción en cada ciclo: 1 h. (■) C (%): conversión, (●) R_{CG} (%): rendimiento de carbonato de glicerol.

6.2.2.- Conclusiones

Aunque la TEA sea un catalizador menos básico que otros ya estudiados (i.e. CaO), es válido para la síntesis con éxito de carbonato de glicerol a partir de glicerol y DMC. Las condiciones de proceso son suaves, el rendimiento de carbonato de glicerol elevado si se considera un proceso integrado en varias etapas de reacción y de separación del metanol, y la selectividad es 97%. Por otra parte, el uso de este catalizador no supone un incremento sustancial de costes ya que no es una sustancia ni difícil de obtener comercialmente, ni de manipular, y además presenta la ventaja con respecto a otros catalizadores homogéneos de que es posible separarla fácilmente del producto de reacción para posteriormente reutilizarla en sucesivas reacciones sin necesidad de realizar ningún tratamiento de activación.

6.3.-REACCIÓN ENTRE 3-CLORO-1.2-PROPANODIOL Y CARBONATO O BICARBONATO DE POTASIO

Como fuente de carbonatación se escogieron carbonato y bicarbonato de potasio porque la basicidad de los carbonatos y bicarbonatos aumenta con el número atómico del catión. Así, el carbonato de potasio es más básico que el de sodio y por lo tanto puede actuar como un nucleófilo más fuerte que favorezca la reacción deseada.

El planteamiento global del proceso es el siguiente: en una primera etapa el CO₂ es capturado mediante absorción química en una disolución acuosa de KOH,

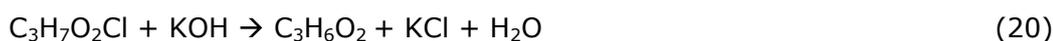
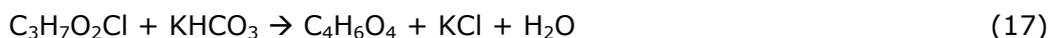
produciendo carbonato/bicarbonato potásico y agua, tal y como se muestra en las ecuaciones 13 y 14.



En una segunda etapa, el glicerol reacciona con HCl(g) en presencia de un catalizador ácido (ecuación 15), siguiendo un método conocido desde 1922, con muy buenos rendimientos, como ha quedado demostrado recientemente con la producción de epiclorhidrina por Solvay mediante el proceso EPICEROL^{®72}.



Finalmente, en la tercera etapa, el 3-cloro-1,2-propanodiol reacciona con carbonato o bicarbonato potásico para obtener carbonato de glicerol (ec. 16 y 17), y en función de las condiciones de proceso, también se forma glicidol (ec. 18 a 20) junto con cloruro de potasio, agua y CO₂.



Este último paso no está descrito en la bibliografía y es el que se ha estudiado en este trabajo, pues se consideró existía una alta probabilidad de que transcurriera con buenos rendimientos como ocurre con otros carbonatos orgánicos (carbonatos de dietilo o de dibutilo) partiendo de los correspondientes haluros de alquilo y carbonato potásico¹²².

Una ventaja de este procedimiento es que el aislamiento y purificación del carbonato de glicerol puede realizarse de manera sencilla, neutralizando la potasa con HCl, filtrando la mezcla de reacción para separar el KCl formado y destilando a continuación el filtrado de forma fraccionada para separar el agua (p. e. 100°C), glicidol (p. e. 167°C) y la monohalohidrina sin reaccionar (p. e. 213°C). El residuo obtenido consiste en carbonato de glicerol puro (p. e. 125-130°C a 0,1 mm de Hg).

Como las etapas 1 y 2 son bien conocidas, sólo se ha estudiado la tercera etapa (reacciones 16 a 20) que consiste en las reacciones entre HAL y carbonato o bicarbonato de potasio en un medio de reacción exento de disolvente. Otros procesos de síntesis similares¹²² precisan de largos periodos de operación y la presencia de un agente activante (que actué como catalizador de transferencia de fase, tal como un éter corona, poliglimes, poliaminas etc.) que ayude a transferir el carbonato inorgánico insoluble a la fase orgánica. En el proceso que se describe en este trabajo el carbonato cíclico se obtiene en menos de 1 h sin necesidad de un agente activante.

6.3.1.- Influencia de la fuente de carbonatación a diferentes temperaturas

La Figura 44 muestra la evolución del rendimiento de carbonato de glicerol con la temperatura tanto con K₂CO₃ como con KHCO₃, para una relación molar HAL:K₂CO₃ (o KHCO₃) de 3 y un tiempo de reacción de 2 h. En general, los rendimientos obtenidos fueron más elevados con K₂CO₃ que con KHCO₃ dentro de todo el intervalo de temperaturas estudiado. Por otra parte, dichos rendimientos aumentan con la temperatura, alcanzando un valor constante en torno al 80% a una temperatura igual o superior a 60°C en el caso de K₂CO₃ y 63,5% por encima de 100°C para KHCO₃. Ambos resultados son indicativos de que la reacción (16) es más rápida que la reacción (17) en las mismas condiciones experimentales.

Estos resultados pueden explicarse considerando el mecanismo de reacción propuesto mostrado en los Esquemas 2 y 3 según se emplee como reaccionante K₂CO₃ o KHCO₃, respectivamente.

La formación de carbonato de glicerol procede en una primera etapa según una sustitución nucleófila S_N2, seguida de ciclación del correspondiente intermedio para dar carbonato de glicerol. Rokicki et al.,¹²² indicaron que los carbonatos orgánicos no cíclicos pueden sintetizarse en disolvente apróticos con carbonatos de metal alcalino y haluros de alquilo a través de un mecanismo S_N2, a pesar de que tanto los iones carbonato y especialmente los bicarbonato no son nucleófilos muy fuertes. En este sentido, las halohidrinas derivadas del bromo, especialmente si están activadas (i.e. si son de tipo bencílico o alílico) son más reactivas que las derivadas de cloro. El procedimiento de síntesis propuesto por Rokicki utiliza a su vez agentes activantes como catalizadores de transferencia de fase para facilitar la transferencia de los iones carbonato desde la fase sólida a la líquida en la que transcurre la reacción.

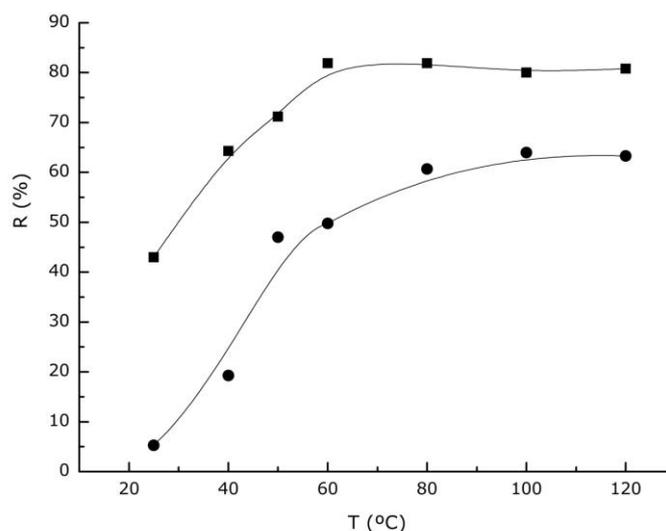
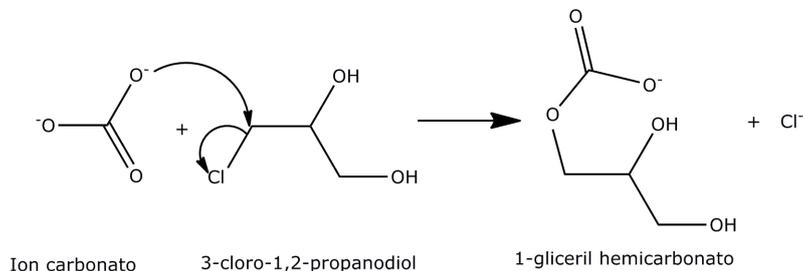


Figura 44. Influencia de la temperatura en el rendimiento de carbonato de glicerol (R, %):(■) a partir de K_2CO_3 , (●) a partir de $KHCO_3$. Relación molar 3-cloro-1,2-propanodiol: K_2CO_3 (o $KHCO_3$)=3. Tiempo de reacción: 2 h.

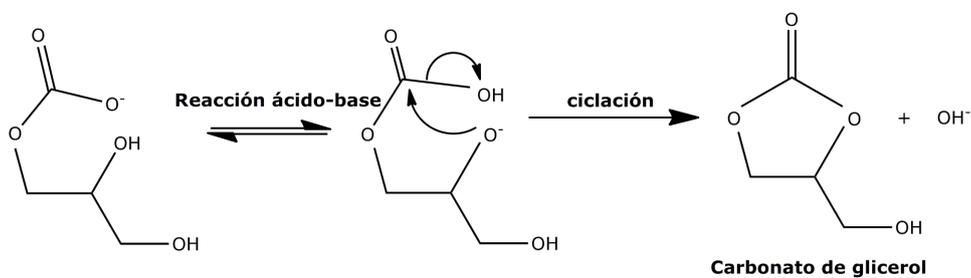
La reacción estudiada en esta Tesis muestra tres características que favorecen la consideración del mecanismo propuesto. Primero, el átomo de cloro de HAL está unido a un carbono primario, lo cual favorece un mecanismo S_N2 . Segundo, el carácter electrófilo del carbono primario unido al átomo de cloro aumenta por la presencia de un grupo hidroxilo unido al átomo de carbono en posición alfa respecto al mismo. Tercero, tanto el K_2CO_3 como el $KHCO_3$ son solubles en glicerol, y en consecuencia puede considerarse que también son parcialmente solubles en HAL debido a su estructura similar, lo cual indica que la reacción sucede, al menos parcialmente, en fase homogénea. La constante dieléctrica relativamente alta del principal componente de la fase líquida, (HAL, $\epsilon=31$)¹⁷³ puede contribuir a la separación de las cargas iónicas, lo que facilita la disociación del carbonato (o bicarbonato) disuelto en el medio de reacción, promoviendo a su vez el comportamiento de los iones carbonato (o bicarbonato) como nucleófilos.

Esquema 2 Mecanismo de reacción simplificado para la síntesis de carbonato de glicerol a partir de HAL y K₂CO₃.

Etapa 1. Sustitución nucleófila S_N2

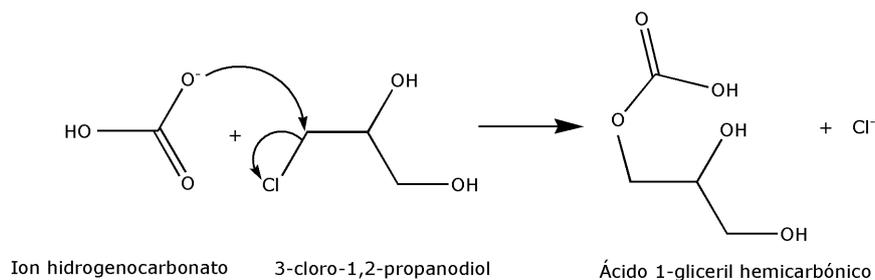


Etapa 2. Ciclación de 1-gliceril hemicarbonato

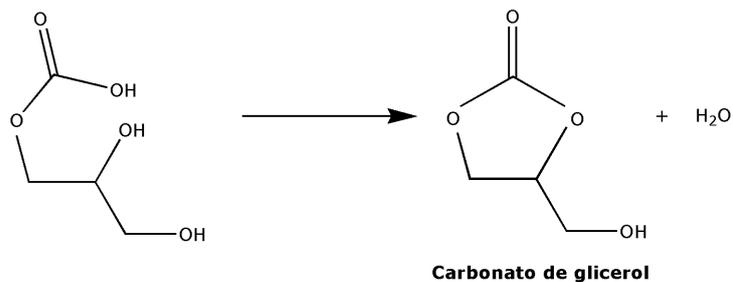


Esquema 3 Mecanismo de reacción simplificado para la síntesis de carbonato de glicerol a partir de HAL y KHCO₃.

Etapa 1. Sustitución nucleofílica por mecanismo S_N2



Etapa 2. Ciclación del ácido 1-gliceril hemicarbónico



Según el mecanismo de reacción propuesto (Esquema 2 para K_2CO_3 y 3 para $KHCO_3$), los resultados experimentales obtenidos pueden ser fácilmente explicados porque el ion carbonato es un nucleófilo más fuerte que el ion bicarbonato, obteniéndose mayores rendimientos de carbonato de glicerol a temperaturas más bajas con el primero.

Si se utiliza K_2CO_3 como fuente de carbonatación, la conversión de HAL es $2,5 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ de carbonato de glicerol sintetizado. Según la reacción (16, sección 6.3.), reacciona 1 mol de HAL para producir un mol de carbonato de glicerol. Si se considera que el rendimiento (80%) de carbonato de glicerol ha de coincidir con la selectividad, la máxima conversión de HAL sería 1,25 moles por mol de carbonato de glicerol, la mitad de la obtenida experimentalmente. Esto significa, que también suceden reacciones secundarias. En efecto, además de carbonato de glicerol se detectan otros dos compuestos: glicidol y glicerol. El glicidol se obtiene a partir de HAL y carbonato de potasio (ec. 18) y a partir de HAL y KOH (ecuación 20), donde el KOH necesario para esta reacción se ha formado en la reacción (16). A su vez, el glicerol se forma a través de las siguientes reacciones: por sustitución nucleófila (ec. 21) a partir de HAL y KOH originado en la reacción (16); a partir de HAL y agua generada en la reacción (18), que reaccionan por sustitución nucleófila (ecuación 22), con la correspondiente neutralización de HCl por las bases presentes en el medio de reacción; y a partir de glicidol y agua en un medio básico (KOH, K_2CO_3 o $KHCO_3$) (Ecuación 23).



La producción simultánea de glicidol y carbonato de glicerol no es un inconveniente para la valorización química del glicerol a través de HAL, ya que se obtienen dos compuestos valiosos, que pueden fácilmente separarse por destilación. De hecho, uno de los usos actuales del carbonato de glicerol es como materia prima en la síntesis de glicidol. Sin embargo, aunque el glicerol puede separarse fácilmente de la mezcla del medio de reacción por destilación (p. e. 182°C a 2 mmHg; 290°C a 760 mmHg) y puede ser reutilizado para la síntesis de HAL (ec. 15), su formación supone un inconveniente en el proceso ya que disminuye el rendimiento global del carbonato de glicerol.

En la Figura 45 se representan las relaciones molares (RM) de glicidol y glicerol con respecto a carbonato de glicerol en función de la temperatura para ambas fuentes de carbonatación. La RM de glicidol es mayor a partir de K₂CO₃ que a partir de KHCO₃ para casi todo el intervalo de temperaturas estudiado, salvo a 25°C en la que la tendencia se invierte. Este resultado probablemente sea debido a errores analíticos consecuencia del bajo rendimiento de carbonato de glicerol (5%) a 25°C. De hecho, los resultados experimentales demuestran que prácticamente sólo se obtiene glicidol a partir de K₂CO₃. Esto puede explicarse considerando el mecanismo de reacción de la síntesis de glicidol a partir de HAL (Esquema 4), donde la primera etapa consiste en una reacción ácido base entre el intermedio 2-hidroxi de HAL y la base, para formar el correspondiente 1-cloro-3-hidroxipropan-2-olato, el cual, en una segunda etapa sufre una sustitución nucleófila intramolecular produciendo el correspondiente epóxido.

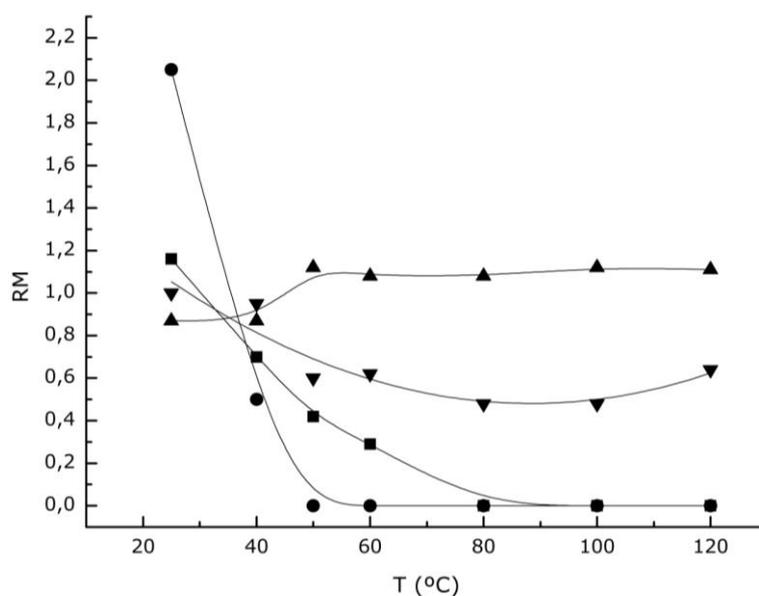
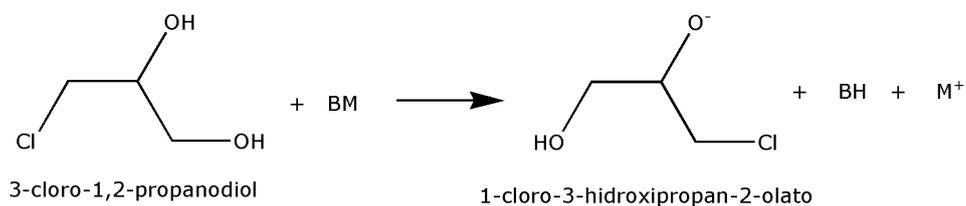


Figura 45. Influencia de la temperatura en los rendimientos relativos de glicidol y glicerol. Relación molar HAL:K₂CO₃ (o KHCO₃)=3. Tiempo de reacción: 2 h. RM: (moles glicidol o glicerol)/(mol carbonato de glicerol). RM glicidol/carbonato de glicerol: (■) a partir de K₂CO₃, (●) a partir de KHCO₃. RM glicerol/carbonato de glicerol: (▲) a partir de K₂CO₃, (▼) a partir de KHCO₃.

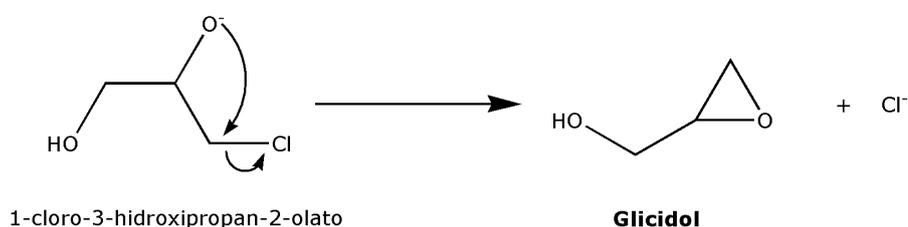
Esquema 4. Mecanismo de reacción para la síntesis de glicidol a partir de 3-cloro-1,2-propanodiol en medio básico.

Etapas 1. Reacción ácido-base para formar el anión 1-cloro-3-hidroxiopropan-2-olato



BM = Base (B: anion; M: cation)

Etapas 2. Ciclación por sustitución nucleofílica intramolecular



Dado que el grupo 2-hidroxi de HAL es un ácido muy débil, la etapa 1 sucederá mucho más fácilmente con bases fuertes que con débiles. Cuando se utiliza K₂CO₃ como agente de carbonatación, en el medio de reacción se encuentran presentes dos bases fuertes: el carbonato original y el KOH formado en la reacción (16). Sin embargo, cuando la fuente de carbonatación es KHCO₃ la basicidad proviene solamente de esta base débil. En consecuencia, en el intervalo de temperaturas estudiado, solamente se observa la formación de glicidol a partir de K₂CO₃ y la reacción (19) no tiene lugar en gran medida.

Otro resultado destacable obtenido en las reacciones con K₂CO₃, es que la RM de glicidol disminuye rápidamente con la temperatura, convirtiéndose casi en 0 por encima de 80°C. Dado que tanto los rendimientos de carbonato de glicerol como de glicerol se mantienen constantes a partir de 50-60°C, debe concluirse que el glicidol no se convierte en estos elementos. El glicidol probablemente reacciona para dar poliglicerol por polimerización por apertura de anillo. De hecho, el glicidol es fácilmente polimerizable en presencia de bases como el KOH¹⁷⁴.

A temperaturas inferiores a 40°C y bajos rendimientos de carbonato de glicerol, la RM de glicerol es prácticamente la misma para todas las fuentes de carbonatación. Sin embargo, por encima de esta temperatura, la RM de glicerol prácticamente es

el doble para K₂CO₃ que para KHCO₃ y se mantiene constante por encima de 60°C. Este resultado puede explicarse considerando que la síntesis de carbonato de glicerol a partir de KHCO₃ no genera KOH, pero produce H₂O, la cual es un nucleófilo menos potente que el KOH. De esta forma, la reacción (22) que produce glicerol a partir de HAL y agua, tiene lugar en menor medida que la reacción (21). Asimismo, la RM de glicerol es elevada en ambos casos, indicando que se forman cantidades significativas de este compuesto conjuntamente con el carbonato de glicerol, con un ligero exceso de glicerol sobre carbonato de glicerol (RM=1,1) si se emplea K₂CO₃. Probablemente sea debido a que el glicerol se sintetiza también en alguna medida a partir de la reacción (23), en la que el agua necesaria para que trascorra esta reacción se genera a partir de la reacción (20).

Con KHCO₃ se obtienen RM más bajas de glicidol y glicerol debido a que la conversión es menor. En efecto, en el punto de máximo rendimiento de carbonato de glicerol (63,5% para KHCO₃ y 80% para K₂CO₃), la conversión de HAL es 1,6 mol/mol si el carbonato de glicerol se obtiene a partir de KHCO₃, y 2,5 mol/mol si se produce a partir de K₂CO₃.

6.3.2.- Influencia del tiempo de reacción

La Figura 46 muestra la evolución del rendimiento de carbonato de glicerol con el tiempo para K₂CO₃ y KHCO₃ a 80°C para una relación molar de HAL:K₂CO₃ (o KHCO₃) de 3:1. La velocidad de reacción es rápida para ambas fuentes de carbonatación ya que en ambos casos se alcanza el rendimiento máximo antes de 1 hora, aunque, como es de esperar, debido a que K₂CO₃ es un nucleófilo más fuerte, la reacción es mucho más rápida con este compuesto, tal y como demuestra el hecho de que se obtenga un 75% de rendimiento en los primeros 10 min, en tanto que en este tiempo se obtiene un 29% con KHCO₃. Por encima de 30 min para K₂CO₃ y 50 min para KHCO₃, el rendimiento de carbonato de glicerol se mantiene constante.

La Figura 47 muestra la tendencia que sigue la RM de glicidol y glicerol con el tiempo para K₂CO₃ y KHCO₃ a 80°C y relación molar HAL:K₂CO₃ (o KHCO₃) igual a 3:1. En los ensayos con K₂CO₃, la RM de glicidol es elevada desde el inicio de la reacción, siendo la RM igual a 0,93 a los 5 min y 0,82 a los 10 min. Teniendo en cuenta el elevado rendimiento de carbonato de glicerol (75%) obtenido ya a los 10 min, se concluye que, por una parte, el K₂CO₃ reacciona preferentemente a través de la reacción (16) más que a través de la reacción (18), y, por otra parte, el

glicidol sólo se obtiene en cantidades representativas a partir de la reacción (20) con el KOH generado en la reacción (16). Después de los primeros 10 min, la relación molar de glicidol disminuye con el tiempo en ambos casos, desapareciendo a los 120 min con el KHCO_3 y a los 240 min con K_2CO_3 por las razones expuestas anteriormente.

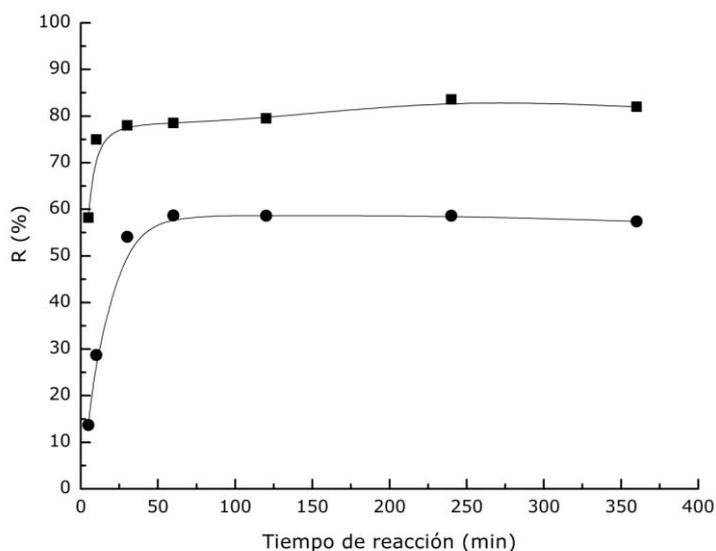


Figura 46. Influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de carbonato de glicerol (R, %) a 80°C; a partir de K_2CO_3 (■) y KHCO_3 (●). Relación molar HAL: K_2CO_3 (o KHCO_3) igual a 3.

Por otra parte, la RM de glicerol aumenta hasta 41% entre los 5 y 120 min, prácticamente el mismo incremento que el rendimiento de carbonato de glicerol (38%) para el mismo periodo de tiempo. Esto demuestra que el glicerol se forma principalmente a partir de la reacción (21) como consecuencia del KOH formado en la reacción (16). A partir de KHCO_3 , la RM de glicerol permanece constante con el tiempo en un valor significativamente menor que el obtenido con K_2CO_3 por las razones previamente mencionadas.

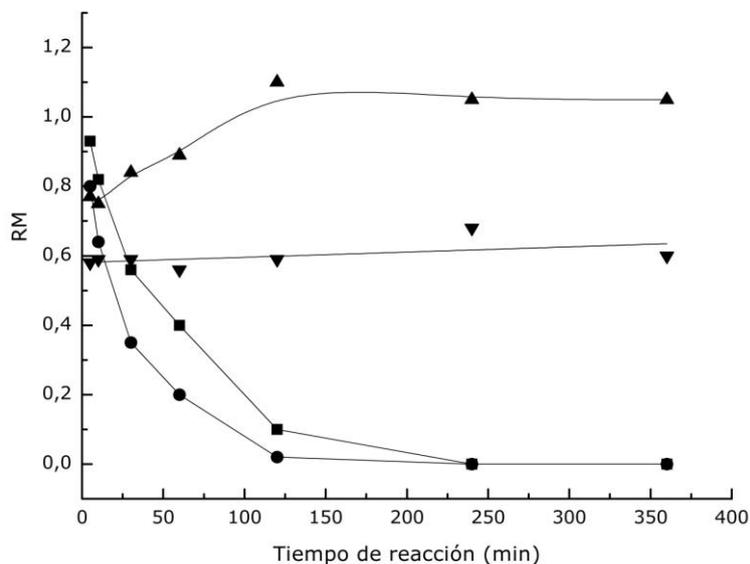


Figura 47. Influencia del tiempo de reacción en las relaciones molares de glicidol/carbonato de glicerol y glicerol/carbonato de glicerol a 80°C. Relación glicidol/carbonato de glicerol: a partir de K₂CO₃ (■) y KHCO₃ (●). Relación glicerol/carbonato de glicerol: a partir de K₂CO₃ (▲) y KHCO₃ (▼). Relación molar HAL:K₂CO₃ (o KHCO₃) igual a 3.

6.3.3.- Influencia de la relación molar HAL: carbonato (o bicarbonato)

La Figura 48 muestra la influencia de la relación molar HAL/K₂CO₃ o KHCO₃ en el rendimiento de carbonato de glicerol a 50 y 80°C para un tiempo de reacción de 2 h. El rendimiento permanece constante con RM en todos los casos, lo cual puede explicarse si se tiene en cuenta que la reacción transcurre en suspensión, de forma que la fase orgánica se encuentra saturada de carbonato (o bicarbonato) de potasio. De esta forma, la adición de más HAL disuelve más carbonato (o bicarbonato) de potasio hasta que se vuelva a conseguir otra vez la concentración de saturación. Así pues, la concentración de carbonato (o bicarbonato) en la fase líquida es la misma empleando una relación molar 3 ó mayor. Como consecuencia, la RM HAL/K₂CO₃ (o KHCO₃) en la fase de HAL se mantiene constante sin que varíe el rendimiento.

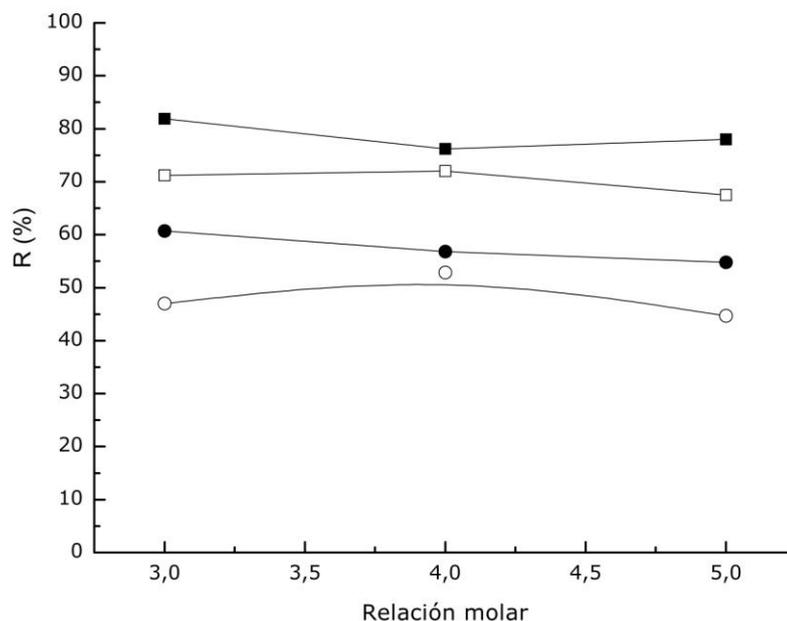


Figura 48. Influencia de la relación molar HAL:K₂CO₃ (o KHCO₃), en el rendimiento (R, %) de carbonato de glicerol para un tiempo de reacción de 2 h: (■) a partir de K₂CO₃ a 80°C, (□) a partir de K₂CO₃ a 50°C; (●) a partir de KHCO₃ a 80°C, (○) a partir de KHCO₃ a 50°C.

La Figura 49 muestra la influencia de la relación molar HAL/K₂CO₃ (o KHCO₃) en las relaciones molares de glicidol y glicerol respecto a carbonato de glicerol a 50 y 80°C para un tiempo de reacción de 2 h. En el caso de KHCO₃, la RM de glicidol se mantiene prácticamente constante con la RM HAL/K₂CO₃ (o KHCO₃) para ambas temperaturas, mientras que la RM de glicerol aumenta. En el caso de K₂CO₃, la RM de glicidol aumenta para ambas temperaturas, mientras que la RM de glicerol disminuye ligeramente. Esto probablemente sea debido a que las RM de glicidol y glicerol se mantienen constantes con la relación molar de HAL/K₂CO₃ (o KHCO₃) independientemente de la temperatura. La sucesión simultánea de numerosas reacciones con diferentes cinéticas (síntesis de carbonato de glicerol, glicidol, glicerol, polimerización del glicidol, etc.) dificulta enormemente la atribución de este hecho a una causa específica.

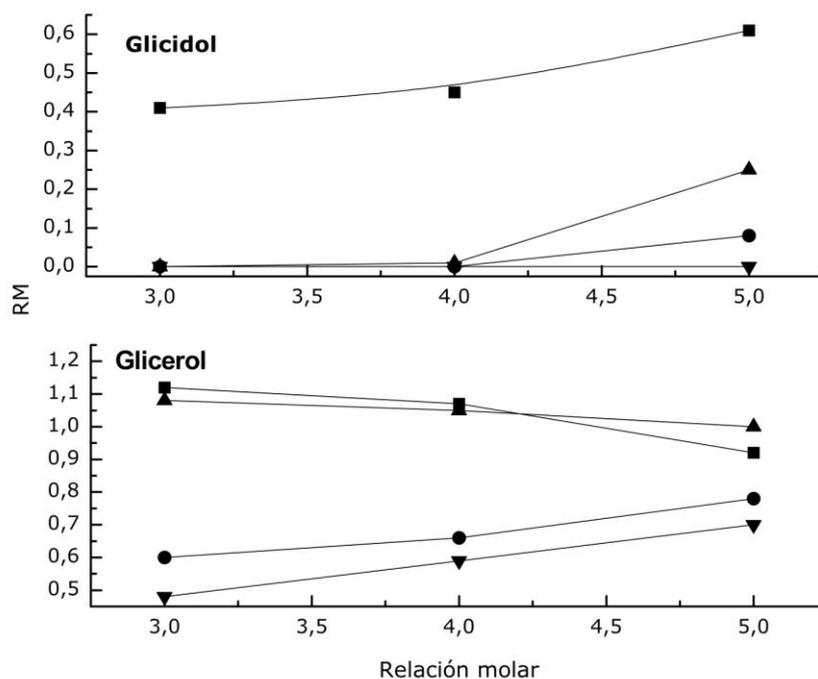


Figura 49. Influencia de la relación molar HAL:K₂CO₃ (o KHCO₃), en las relaciones molares: (otros productos/carbonato de glicerol), para tiempo de reacción de 2 h: (■) a partir de K₂CO₃ a 80°C, (▲) a partir de K₂CO₃ a 50°C, (▼) a partir de KHCO₃ a 50°C, (●) a partir de KHCO₃ a 80°C.

6.3.4.- Conclusiones

La velocidad de reacción es elevada, siendo la fuente de carbonatación y la temperatura los parámetros más influyentes. Utilizando K₂CO₃ como fuente de carbonatación se obtiene un rendimiento del 80% en 30 min a 80°C con una relación molar HAL/K₂CO₃ de 3:1, mientras se produce simultáneamente glicidol en cantidades significativas tal y como demuestra la relación molar glicidol/carbonato de glicerol de 0,56 obtenida.

A partir de KHCO₃ se obtiene menor rendimiento de carbonato de glicerol (60%) en 50 min de reacción y las mismas condiciones experimentales, pero en este caso la formación de glicidol es apenas apreciable. Con ambas fuentes de carbonatación se obtiene cantidades elevadas de glicerol, aunque en el caso de KHCO₃ (0,59 moles por mol de carbonato de glicerol en el intervalo de 50-120 °C entre 30 y 120 min) se obtiene en menor cantidad que a partir de K₂CO₃ (0,84 moles por mol de carbonato de glicerol en 30 min a 80°C; 1,1 mol de carbonato de glicerol entre 50 y 120°C en 120 min).

La conversión parcial de HAL en glicerol da lugar a una disminución del rendimiento global del proceso en el que, como se mencionó anteriormente, se parte de glicerol. Hay que tener en cuenta que un proceso industrialmente viable demanda estrategias para minimizar o eliminar reacciones paralelas que producen glicerol (reacciones 21-23). La reacción (21) sólo puede tener lugar en presencia de KOH, el cual se forma exclusivamente a partir de K_2CO_3 . La reacción (23) exige la presencia de agua en el medio, que a su vez se forma a partir de ambas fuentes de carbonatación a través de las reacciones (17-20), y a partir de la reacción (23) si el componente mayoritario de la reacción es glicidol en presencia de una base fuerte como KOH.

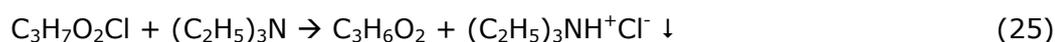
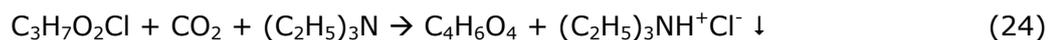
En consecuencia, aunque el rendimiento global de carbonato de glicerol es mayor cuando se utiliza K_2CO_3 que $KHCO_3$, se considera más adecuado el segundo porque conduce a una producción de glicerol mucho menor. De hecho, cuando se emplea $KHCO_3$, la reacción (21) no sucede y la reacción (23) o se minimiza o ni tan siquiera ocurre, tal y como lo demuestra la baja RM de glicidol obtenida. A partir de $KHCO_3$ sólo puede obtenerse glicerol a partir de la reacción (22), quien puede eliminarse si se retira el agua del medio de reacción, o realizando el proceso de forma que la reacción (22) no tenga lugar. La primera opción supone por ejemplo llevar a cabo la reacción en presencia de un agente deshidratante, como por ejemplo sulfato de sodio de tamaño molecular de 4 Å. La segunda solución podría tal vez conseguirse, llevando a cabo el proceso en presencia de un disolvente adecuado. Mientras que la primera opción puede aplicarse solamente si la fuente de carbonatación es $KHCO_3$, la segunda podría ser útil si se emplea tanto K_2CO_3 como $KHCO_3$.

6.4.- POR REACCIÓN ENTRE 3-CLORO-1,2-PROPANODIOL Y CO_2 USANDO TEA COMO AGENTE ABSORBENTE-ACTIVANTE DE CO_2

A diferencia de la ruta de síntesis propuesta en el apartado 6.3, que consiste en hacer reaccionar la halohidrina con carbonato o bicarbonato de potasio para obtener carbonato de glicerol y glicidol, con esta vía se pretende utilizar directamente el CO_2 como fuente de carbonatación. Para ello se ha utilizado una amina, que sirve para fijar el CO_2 , y a la vez posibilitar la realización de reacciones de sustitución nucleófila. Existen referencias relacionadas con la síntesis de carbonato de clorometileno en las que se alcanzó un rendimiento del 100% haciendo reaccionar epiclorhidrina y CO_2 en presencia de piridina o trietilamina¹⁷⁵. También se ha obtenido carbonato de propileno con un rendimiento del 95%

haciendo reaccionar 3-cloro-2-propanol y 2-cloro-1-propanol con CO₂ en presencia de TEA y mezclas de TEA-K₂CO₃ como catalizadores¹⁷⁶, y a partir de óxido de propileno con CO₂ alcanzando un rendimiento del 90%, empleando tetra-terc-butil-magnesio ftalocianina como catalizador en presencia de tributilamina¹⁷⁷. Se pueden encontrar otros ejemplos en las referencias^{178, 179, 180, 181}.

Las reacciones que a priori podrían darse son las siguientes reacciones:



La reacción (24) es la deseada y produce carbonato de glicerol (C₄H₆O₄). La reacción (25) consiste en un procedimiento habitual para la síntesis de epóxidos a partir de halohidrinas en presencia de una base, donde el glicidol (C₃H₆O₂) se obtiene en medio básico (TEA en el medio) a partir de HAL (C₃H₇O₂Cl). Finalmente, la reacción (26) constituye un método conocido¹⁸² para sintetizar carbonatos cíclicos de cinco miembros, a través de la inserción de CO₂ en un epóxido, glicidol en este caso, catalizada por sales de amonio cuaternario (hidrocloruro de trietilamina). Esta reacción también da lugar al producto deseado, carbonato de glicerol.

6.4.1.- Influencia de la relación molar de TEA/HAL

En una primera serie de reacciones, se estudió la influencia de la relación molar TEA/HAL a 30 y 80°C y 25 bar de presión de CO₂ durante 60 min. Los únicos productos detectados por cromatografía de gases fueron carbonato de glicerol y glicerol. No se detectó glicidol. Los resultados se representan en la Figura 50.

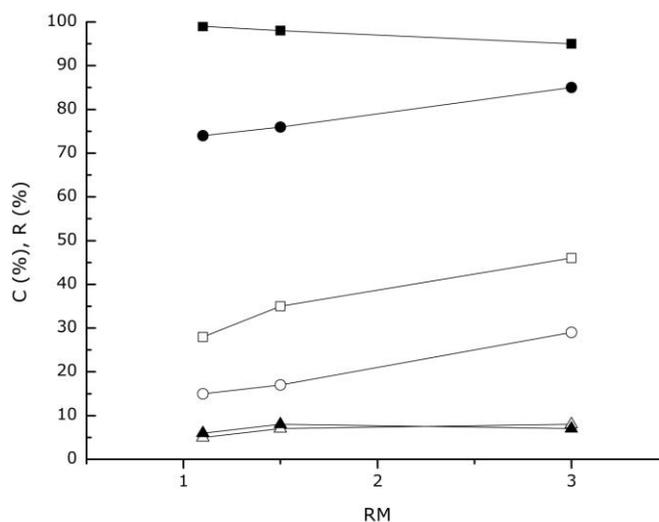


Figura 50. Conversión (C, ■□) y rendimiento de (R, ●○: carbonato de glicerol; ▲△: de glicerol) en función de la relación molar de TEA/HAL a 30°C (símbolos huecos) y 80°C (símbolos rellenos), presión de CO₂: 25 bar, 60 min.

Como puede observarse, la conversión y el rendimiento de carbonato de glicerol aumentan tanto con la temperatura como con la RM, mientras que el rendimiento de glicerol permanece constante en torno a 5%. La influencia de la temperatura en la conversión de HAL y el rendimiento de carbonato de glicerol puede explicarse considerando que con el incremento de ésta se acelera por un lado la velocidad de la reacción (24), y por otro, se disminuye la viscosidad de la mezcla, lo que a su vez contribuye al aumento de la velocidad de reacción al facilitar la difusión de los reactivos en el medio de reacción. La relación entre la viscosidad y la velocidad de reacción a bajas temperaturas no debe despreciarse, ya que hay que considerar que la concentración de HAL en el medio varía entre el 26% en masa (RM=3) y el 52% (RM=1), siendo la viscosidad de HAL y TEA a 20°C de 0,24 Pa·s y 0,00363 Pa·s, respectivamente. Asumiendo una variación lineal de la viscosidad con la concentración, la viscosidad de la mezcla de reacción a 20°C oscila entre 0,125 Pa·s a RM=1 y 0,062 Pa·s a RM=3, es decir, la mezcla posee una viscosidad 62 a 125 veces mayor que la del agua. La formación de glicerol fue un resultado inesperado, que se discutirá más adelante.

El aumento de conversión en función de la RM puede explicarse también por un aumento de la concentración de CO₂ en la fase líquida como consecuencia del aumento de la concentración de TEA. El aumento de la concentración de CO₂

acelera las reacciones (24) y (26), lo cual, si se considera un tiempo de reacción de constante de 60 min, se traduce en un aumento de la conversión con la RM.

Como ya se ha mencionado, no se observó formación de glicidol. Sin embargo, esto no quiere decir que la reacción (25) no ocurra, ya que el glicidol puede convertirse seguidamente en carbonato de glicerol mediante la reacción (26), de manera que al final no se detecta. Esta hipótesis fue confirmada mediante dos reacciones:

En la primera, se hizo reaccionar una mezcla de TEA y HAL en RM 1,5:1. La mezcla se agitó durante 60 min a 80°C y presión atmosférica en ausencia de CO₂. Se obtuvo un rendimiento de glicidol del 5%, lo que indica que la reacción (25) es posible en nuestras condiciones experimentales.

En la segunda, se hizo reaccionar glicidol a 80°C con CO₂ (P_{CO₂} 35 bar) en TEA durante 60 min a una relación TEA/glicidol de 1,5:1. Se obtuvo carbonato de glicerol con un rendimiento del 31%, demostrando que la reacción (26) también es posible en las condiciones experimentales utilizadas en este estudio. Además, el rendimiento de carbonato de glicerol de la reacción (25) es muy superior que el de glicidol en la reacción (24), lo que sugiere que la reacción (26) es considerablemente más rápida que la (25). Este hecho afianza la hipótesis de que, en las condiciones experimentales utilizadas, la transformación de glicidol en carbonato de glicerol es mucho más rápida que la propia formación de éste, lo que impide la detección analítica.

A partir de la Figura 50 puede concluirse que la temperatura es la variable con mayor influencia tanto en el rendimiento de carbonato de glicerol como en la conversión. En consecuencia, se decidió continuar el estudio con una RM baja (1,5) lo cual es favorable desde un punto de vista industrial porque aumenta la productividad del proceso y limita la utilización de TEA. La masa de reacción es difícil de manipular por debajo de RM 1,5 pues se forma una suspensión de hidrocloreuro de trietilamina en un medio relativamente viscoso, especialmente para altos rendimientos de carbonato de glicerol.

6.4.2.- Influencia de la temperatura

Se estudió en el intervalo de 30-150°C, a una presión de CO₂ de 25 bar y un tiempo de reacción de 60 min. Como antes, sólo se detectaron como productos de reacción carbonato de glicerol y glicerol. Los resultados se muestran en la Figura 51. El rendimiento de glicerol permaneció de nuevo constante en torno a 5%. Como puede observarse, la temperatura posee una influencia destacable tanto en la conversión como en el rendimiento de carbonato de glicerol. La conversión aumenta desde 37% a 30°C, hasta el 100% a 110°C, mientras que el rendimiento de carbonato de glicerol llega hasta 90% a 100°C para luego disminuir hasta 58% a 135°C.

Se observa un descenso notable en el rendimiento de carbonato de glicerol por encima de 100°C, probablemente debido a un incremento de la reactividad de su grupo -OH terminal con la temperatura, que origine la formación de productos secundarios. A elevadas temperaturas, el grupo -OH primario puede reaccionar con la base (TEA) generando un ion alcóxido que inicia la polimerización del carbonato de glicerol por apertura de anillo para formar un polímero. Rokicki et al.,⁹⁷ describieron la reacción de apertura de anillo en la polimerización de carbonato de glicerol a 170°C, que avanza con la evolución de CO₂ y produce poliéteres alifáticos hiperramificados.

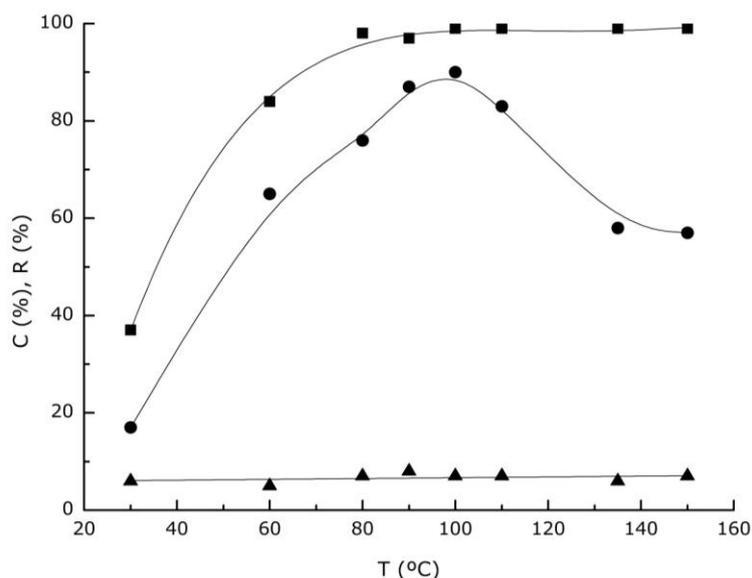


Figura 51. Variación de la conversión (C %, ■) y rendimiento de (R %, ●: carbonato de glicerol, ▲: de glicerol) con la temperatura (presión de CO₂: 25 bar; 60 min; RM TEA/HAL: 1,5).

Otra posibilidad consiste en que por encima de 100°C, el carbonato de glicerol se convierta en glicidol (no detectado) por descarboxilación en medio básico¹⁴⁵, y seguidamente el glicidol reaccione rápidamente para convertirse en poliglicerol mediante polimerización por apertura de anillo catalizada por una base¹⁷⁴, razón por la cual no se detecta en el medio de reacción. Se observaron evidencias de polimerización en el residuo pastoso que se obtuvo tras finalizar la reacción, cuando ésta se llevó a cabo a temperaturas entre 135 y 150°C. Se confirmó la polimerización al llevar a cabo la reacción entre carbonato de glicerol y TEA en ausencia de CO₂ a 135°C y relación molar de TEA/carbonato de glicerol de 1,5/1, durante 60 min a presión autógena (7 bar). La conversión de carbonato de glicerol fue del 77% y no se detectó glicidol. La viscosidad de la masa final de reacción fue de 0,158 Pa·s a 25°C, 2,1 veces la del carbonato de glicerol a la misma temperatura. En el espectro FTIR del residuo, se observó solamente una banda de absorción a 1785 cm⁻¹ debido al carbonato de glicerol sin reaccionar. No se evidenció la presencia de una banda a 1745 cm⁻¹ correspondiente a carbonatos alicíclicos, lo que indica que la polimerización del carbonato de glicerol se llevó a cabo con un proceso de descarboxilación y produce poliglicerol tal y como indicaron Rokicki et al⁹⁷.

6.4.3.- Influencia de la presión de CO₂

Se estudió a 80°C, 60 min y RM de 1,5. De nuevo, sólo se detectaron carbonato de glicerol y glicerol. Los resultados se muestran en la Figura 52.

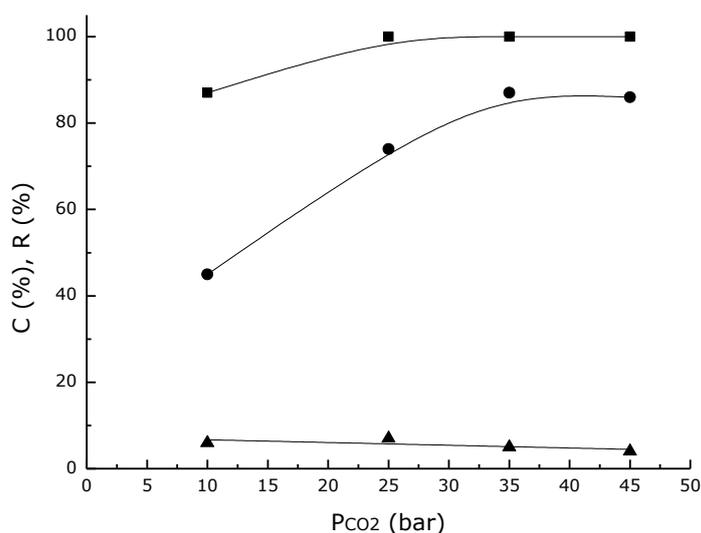


Figura 52. Variación de la conversión (C, ■) y rendimiento de (R, ●: carbonato de glicerol; ▲: glicerol) con la presión de CO₂ (80°C; 60 min; relación molar TEA/HAL: 1,5).

Como anteriormente, el rendimiento de glicerol se mantiene constante con la presión de CO₂ en torno a 5%. Como puede observarse, se alcanza 100% de conversión a 25 bar, mientras que el rendimiento de carbonato de glicerol alcanza su valor máximo a 35 bar. La selectividad (relación entre rendimiento y conversión, no aparece en la Figura 52) aumenta desde 52% a 10 bar, hasta 87% a 35 bar, lo que demuestra que la velocidad de desaparición de HAL es superior a la de formación de carbonato de glicerol, probablemente porque HAL se transforma rápidamente en un intermedio cuya velocidad de conversión en carbonato de glicerol es más lenta, pero que aumenta con la concentración de CO₂ en la fase líquida, es decir, con la presión de CO₂.

6.3.4.- Influencia del tiempo de reacción

Se estudió a 100°C, 35 bar y RM 1,5. De nuevo, los únicos productos detectados fueron carbonato de glicerol y glicerol, permaneciendo el rendimiento de éste último constante en valores en torno a 4%. Los resultados se representan en la Figura 53.

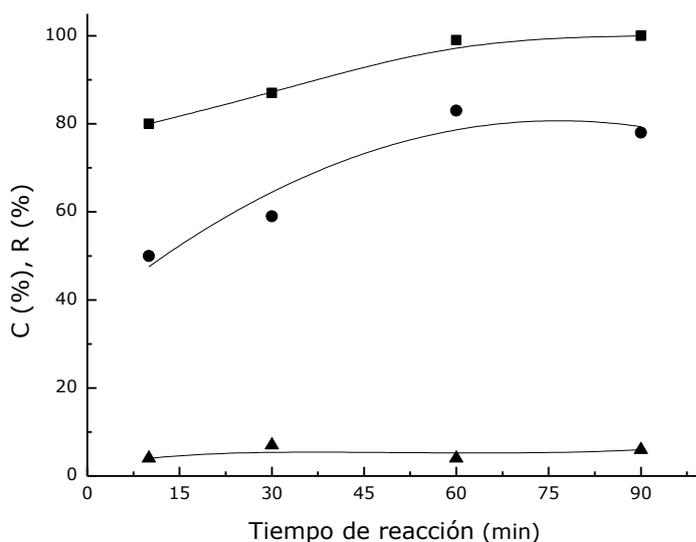
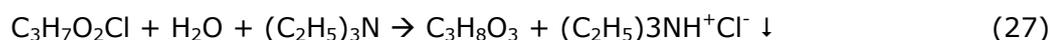


Figura 53. Variación en la conversión (C, ■) y rendimiento de (R, ●: carbonato de glicerol; ▲: glicerol) con el tiempo de reacción (100°C, presión de CO₂: 35 bar; relación molar TEA/HAL: 1,5).

Tal y como se puede observar, tanto la conversión como el rendimiento de carbonato de glicerol alcanzan sus valores máximos de 100% y 83%, respectivamente, en 60 min, y a partir de ese momento permanecen constantes. La selectividad (no mostrada en la Figura 53) aumenta desde 62,5% a los 10 min hasta 83% a los 60 min, apoyando la hipótesis de que la formación de carbonato de glicerol transcurre a través de un intermedio cuya velocidad de formación es superior a la de su transformación en carbonato de glicerol.

6.4.5.- Origen del glicerol

El glicerol se obtiene como co-producto con rendimientos 4-6% independientemente de las condiciones de reacción. En principio, este hecho podría explicarse considerando una reacción de sustitución nucleófila entre HAL y agua según la ecuación (27), la cual sería favorecida por la presencia de una base en el medio de reacción. De hecho, si se asume que la reacción (27) sucede con un rendimiento de 100%, la concentración de agua para dar 4-6% de glicerol sería 0,26-0,39%, valores fácilmente justificables teniendo que cuenta que el agua puede ser una impureza en disolventes higroscópicos como HAL y TEA.



Para determinar si el agua es la causa de aparición de glicerol se realizaron dos reacciones añadiendo agua en una concentración de 2 y 5% respecto a HAL. Como puede observarse en la Figura 54, la concentración de agua no influye en el rendimiento de glicerol, que se mantiene constante en torno a 4%, pero sí lo hace acusadamente en el de carbonato de glicerol, el cual disminuye de 87% si no se añade agua, hasta 41% cuando se añade 5% de agua. Según esto, la reacción (27) no tiene lugar, al menos en las condiciones experimentales utilizadas, y el origen del glicerol debe ser distinto, y todavía se desconoce. La HAL de partida estaba exenta de glicerol y se investigó también la posibilidad de que el glicerol se formara durante la preparación de las muestras para análisis, con resultados negativos.

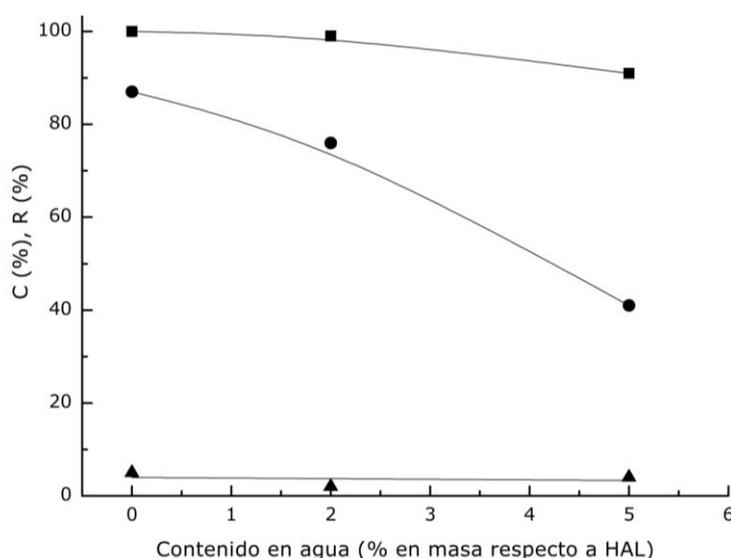


Figura 54. Variación de la conversión (C, ■) y rendimiento de (R, ●: carbonato de glicerol; ▲: glicerol) con el contenido en agua. Condiciones experimentales (80°C, presión de CO₂: 35 bar; relación molar de TEA/HAL: 1,5; 60 min).

6.4.6.- Mecanismo de reacción

Se realizaron una serie de reacciones con objeto de elucidar el mecanismo de reacción. Las condiciones experimentales y los resultados se muestran en la Tabla 12. El experimento 1 se realizó en ausencia de CO₂ para determinar si en las condiciones experimentales aquí empleadas es posible formar glicidol por reacción entre HAL y TEA. Se obtuvo un 5% de glicidol, lo que confirmó que esta reacción es posible. El experimento 2 se llevó a cabo con el objeto de determinar si se podía convertir glicidol en carbonato de glicerol en TEA bajo presión de CO₂. Se obtuvo un 31% de carbonato de glicerol, lo que reafirmó esta posibilidad. El experimento 3 se diseñó para determinar si la reacción (25) es o no reversible, y el experimento 4 para establecer si las reacciones (24) y (26) son o no de equilibrio. En el experimento 3 se obtuvieron rendimientos del 8% para carbonato de glicerol y 0% de HAL, lo que indicó que la reacción (25) no es reversible, y que bajo las condiciones experimentales empleadas, el glicidol se convierte en carbonato de glicerol mediante la reacción (26). Asimismo, el rendimiento de carbonato de glicerol de 8% es considerablemente inferior al obtenido partiendo de HAL (87%) en las mismas condiciones, lo que demuestra que la ruta de conversión de HAL que pasa a través de glicidol es secundaria.

Por otro lado, en el experimento 4 se obtuvo un rendimiento de 0% de glicidol y de 38% de HAL lo que demuestra que la reacción (26) no es reversible, al contrario que la reacción (24), que sí que lo es. Por último, el experimento 5 se llevó a cabo para determinar si la TEA actúa en la reacción como un agente activante del dióxido de carbono promoviendo la reacción con HAL a presión atmosférica. El experimento consistió en dos etapas; en la primera, se puso en contacto TEA y CO₂ a 80°C, con agitación durante 15 min a presión de CO₂ de 25 bar. Seguidamente, en la segunda etapa, la presión de CO₂ se disminuyó hasta cero, se añadió la cantidad de HAL necesaria para alcanzar una relación molar TEA/HAL de 1,5, y se agitó la mezcla de reacción durante 60 min a 80°C y presión atmosférica. Se obtuvo una conversión del 35% y un rendimiento de carbonato de glicerol del 12%, lo que indica que TEA actúa no sólo como agente de fijación, sino también como activante del CO₂.

Tabla 12. Reacciones realizadas para determinar el mecanismo de reacción.

Exp.	Reactivos	RM (relación molar)	P _{CO₂} (bar)	(C, %)	(R, %)			
					CG	Gly	G	HAL
1	TEA/HAL	1,5/1	0	38	0	5	0	-
2	TEA/Gly	1,5/1	35	NA	31	-	NA	-
3	Gly/TEAH/TEA	1/1/0,5	35	NA	8	0	0	0
4	CG/TEAH/TEA	1/1/0,5	35	NA	-	0	0	38
5	1º) TEA + CO ₂ , 15 min 2º) Adición de HAL a presión atmosférica	2º) TEA/HAL 1,5/1	1º) 25 2º) 0	35	12	0	0	-

Otras condiciones de reacción: 80°C, 60 min. CG: Carbonato de glicerol, Gly Glicidol, G: Glicerol, TEAH: Hidrocloruro de trietilamina, NA: No analizado.

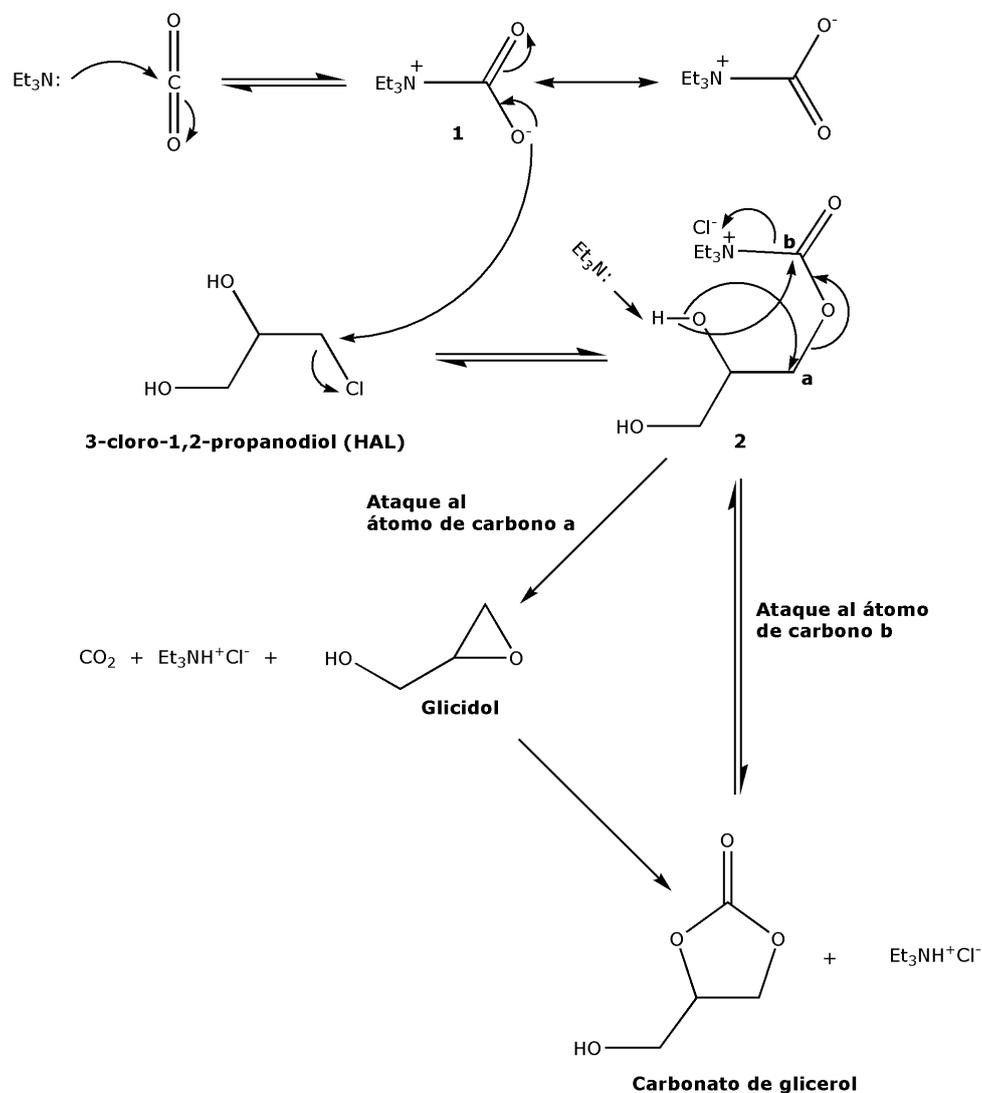
En el Esquema 5 se describe un posible mecanismo de reacción que justifica los resultados de los experimentos descritos. En la primera etapa, se fija el CO₂ de manera reversible por medio de TEA, y se activa mediante la formación de un aducto zwitteriónico (**1**), en el que la carga negativa se estabiliza por resonancia, y la positiva mediante los tres restos etilo, donantes de electrones, unidos a los átomos de nitrógeno. La formación reversible de aductos zwitteriónicos por reacción entre CO₂ y amidinas, un tipo de aminas terciarias cíclicas, ha sido estudiada por diferentes autores^{97, 145, 174, 180, 181, 182}.

En la segunda etapa, se produce un ataque nucleófilo del aducto **1** sobre el átomo de carbono electrófilo unido al átomo de cloro de HAL, dando lugar a la eliminación del átomo de cloro de éste y a la formación del intermedio **2**, el cual puede evolucionar por dos vías diferentes.

La TEA puede abstraer un hidrógeno del grupo hidroxilo secundario de este intermedio, originando un ion alcóxido (no se muestra en el Esquema 5 por simplificar) el cual puede atacar a los átomos de carbonos electrófilos **a** o **b**. Si el ataque se produce sobre el átomo de carbono **a** se forma glicidol de forma irreversible, el cual se convierte seguidamente en carbonato de glicerol por inserción del CO₂ en el anillo de oxirano, reacción catalizada por hidrocloruro de trietilamina pues es bien sabido que estas reacciones son catalizadas por sales de haluro, tales como los haluros de tetraalquilamonio. Por otra parte, si el ataque se

realiza sobre el átomos de carbono **b**, se obtienen carbonato de glicerol e hidrocloreuro de trietilamina. Según los experimentos mostrados en la Tabla 12, la ruta preferencial para la conversión del intermedio **2** es la segunda.

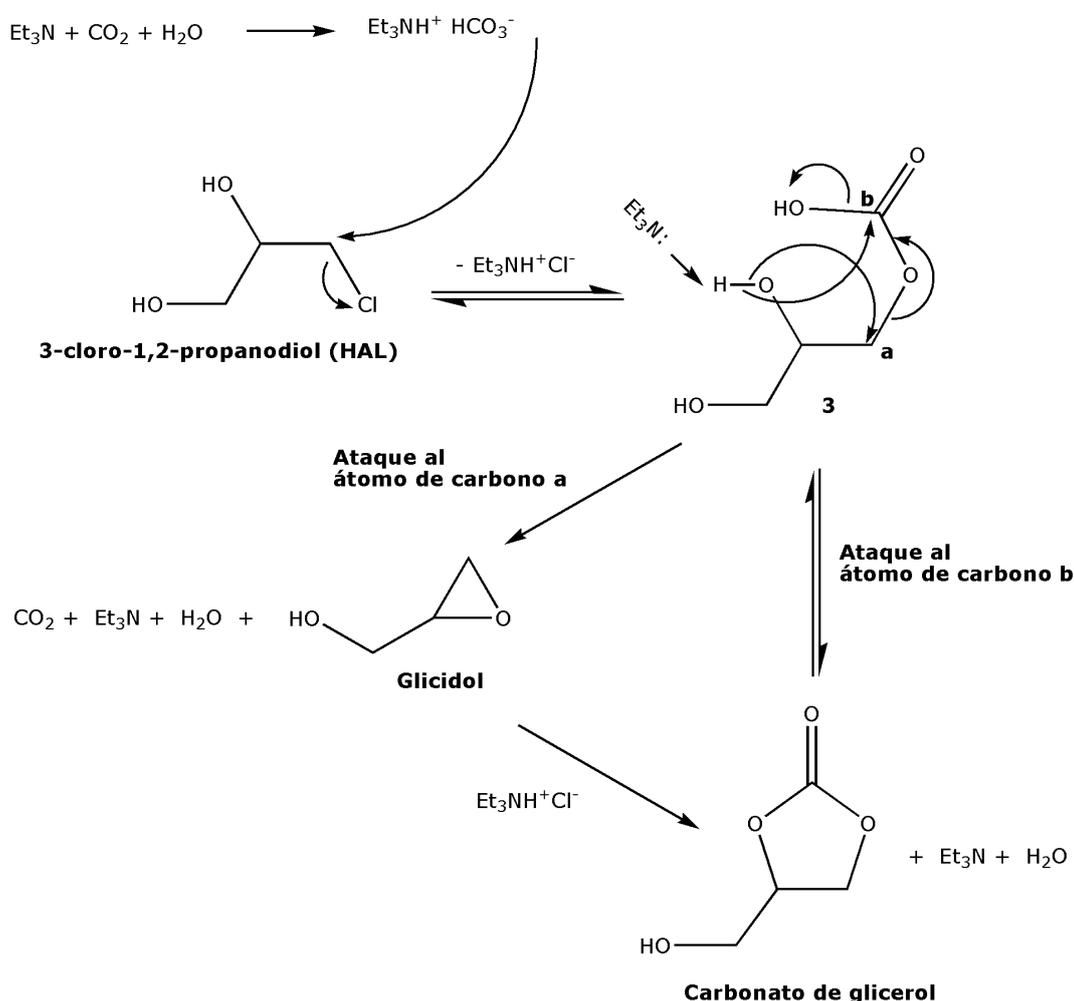
Esquema 5. Posible mecanismo simplificado de reacción.



Sin embargo, Heldebrant et al.,¹⁸³ afirman que la reacción entre CO₂ y aminas terciarias, tales como las amidinas, no conduce a un aducto zwitteriónico, sino a una sal de bicarbonato de las amidinas, debido al contenido de agua que siempre se encuentra presente en trazas en los disolventes higroscópicos usualmente empleados para hacer reaccionar CO₂ y aminas terciarias. Según estos autores, el ion bicarbonato es el agente nucleófilo responsable de la inserción del CO₂. En consecuencia, podría plantearse un mecanismo de reacción alternativo (Esquema 6) en el que primero se forma el bicarbonato de trietilamina por reacción entre TEA,

CO₂ y agua. El bicarbonato de trietilamina reacciona con HAL por medio de una sustitución nucleófila S_N2, dando lugar a un intermedio **3** e hidrocloruro de trietilamina. El intermedio **3** puede evolucionar hacia carbonato de glicerol a través de un ataque nucleófilo sobre los átomos de carbonos **a** o **b**, formándose también en el último caso agua. Según esto, la reacción podría iniciarse con trazas de agua y transcurrir hasta conversión del 100% porque el agua consumida en la formación del bicarbonato se regenera en la última etapa. Es decir, en este mecanismo el agua actúa como catalizador.

Esquema 6. Mecanismo alternativo de reacción simplificado en presencia de trazas de agua.



Para determinar si el mecanismo 2 es o no posible, se plantearon dos acciones. En la primera, se llevaron a cabo dos reacciones en las cuales tanto TEA como HAL se trataron durante una noche, para separar las trazas de agua, con sulfato de sodio y tamiz molecular 4 Å (previamente tratado durante una noche a 120°C) con

agitación. En ambos casos las condiciones de la reacción fueron: relación molar de TEA/HAL 1,5, 80°C, 60 min, P_{CO₂} 25 bar. Si el mecanismo alternativo es el correcto, al eliminar el agua, tanto la conversión como el rendimiento deberían ser bajos. Por el contrario, en ambas reacciones se obtuvo una conversión del 98% y un rendimiento de carbonato de glicerol del 80% (valor medio), resultados que no se alejan de los obtenidos con el tratamiento para eliminar el agua, lo que apoya que la reacción transcurre mediante el mecanismo 1.

La segunda acción consistió en añadir agua a la mezcla de reacción lo que dio lugar a una drástica disminución del rendimiento de carbonato de glicerol tal y como se ha tratado anteriormente. En consecuencia, puede concluirse que el mecanismo alternativo (Esquema 6) no es posible en la reacción estudiada en las condiciones de operación utilizadas.

6.4.7.- Conclusiones

La síntesis de carbonato de glicerol a partir de HAL y CO₂, empleando trietilamina a la vez como disolvente y agente de fijación-activación del CO₂ permite obtener carbonato de glicerol con altos rendimientos: 90% a 100°C, relación molar TEA/HAL de 1,5, P_{CO₂} de 25 bar y 60 min. No se detecta glicidol, aunque existen evidencias experimentales suficientes para asumir que probablemente sea un intermedio de reacción, que rápidamente se convierte en carbonato de glicerol bajo las condiciones de proceso empleadas. Por encima de 100°C, el rendimiento de carbonato de glicerol disminuye rápidamente por polimerización de éste.

El único co-producto detectado fue glicerol, siempre con rendimientos de 5%. Hasta el momento no se conoce el origen de la formación de este compuesto. Tras finalizar la reacción, el carbonato de glicerol se aisló con relativa facilidad añadiendo acetona al producto de reacción, la cual permitió separar el precipitado de hidrocloreto de trietilamina, que se filtró, y seguidamente se recuperó la acetona y TEA por destilación fraccionada. El residuo fue carbonato de glicerol impurificado con glicerol. Considerando los rendimientos de carbonato de glicerol y glicerol, se obtuvo el primero con una pureza del 92% (la correspondiente del compuesto comercial suministrada por Huntsman es 93,5%¹⁸⁴), un nivel aceptable si se considera que el proceso no se ha optimizado.

La trietilamina puede regenerarse fácilmente a partir del cloruro de trietilamina tratando dicha sal con NaOH, seguido de destilación de la TEA para su reciclado al

proceso, aunque también puede recuperarse tratando una disolución acuosa de hidrocloreto de TEA por electrohidrólisis con membranas bipolares¹⁸⁵, generándose a la vez un efluente acuoso de HCl, el cual, tras la correspondiente separación de HCl gas, se puede hacer reaccionar con glicerol para sintetizar 3-cloro-1,2-propanodiol¹⁸⁶.

Las evidencias experimentales indican que el mecanismo de la reacción más probable transcurre a través de la formación de un aducto zwitteriónico entre TEA y CO₂, el cual reacciona con HAL a través de una reacción S_N2 dando lugar a un intermedio que evoluciona hacia carbonato de glicerol bien directamente, o bien a través del intermedio glicidol.

7. ANÁLISIS COMPARATIVO

En este apartado se comparan desde un punto de vista industrial diferentes métodos de producción de carbonato de glicerol, tanto los que se han desarrollado en el presente trabajo de tesis, como otros procesos relevantes que han aparecido en los últimos años, y que se han considerado procesos atractivos o novedosos y han suscitado interés internacional. No se consideran procesos tales como la reacción entre glicerol y fosgeno¹⁸⁷, o la inserción de CO₂ en el epóxido correspondiente, en este caso glicidol. En el primer método, la razón se debe a los inconvenientes relacionados con el tratamiento de sustancias tóxicas (fosgeno) y la manipulación de los residuos generados durante la fabricación de éste; y el segundo caso, porque el glicidol se trata de un compuesto más caro que el carbonato de glicerol. Tampoco se considera la reacción con monóxido de carbono,^{106,188} ya que éste es un reactivo inflamable y peligroso.

El análisis comparativo se ha realizado en base a una serie de criterios que es obvio debe satisfacer un proceso para que sea industrialmente viable. A saber:

- C1: Si el proceso es catalítico, el catalizador tiene que ser fácilmente separable y reciclable.
- C2: Los métodos de separación y purificación deben ser los mínimos posible y han de ser sencillos.
- C3: Evitar o minimizar la utilización de disolventes.
- C4: Alta conversión y selectividad.
- C5: Tiempo de reacción corto.
- C6: Intrínsecamente seguro. Por tanto, debe evitarse el uso de sustancias químicas inflamables o tóxicas.

Los aspectos considerados hacen referencia a criterios económicos, técnicos y medioambientales. De hecho, son interdependientes (i.e. para un adecuado cumplimiento de C2, es preciso que C4 sea elevado, y C4, C2 y C5 son necesarios para alcanzar una elevada productividad de proceso y poder así minimizar los costes de la inversión).

7.1.- SÍNTESIS DIRECTA DE CARBONATO DE GLICEROL A PARTIR DE GLICEROL Y CO₂

Teniendo en cuenta los criterios antes mencionados, parece obvio que la ruta de idónea para síntesis de carbonato de glicerol utilizaría directamente glicerol y CO₂ (Figura 55), que son fuentes alternativas a las fósiles y fácilmente disponibles a bajo precio, al tiempo que la eficiencia atómica podría alcanzar valores del 87%.

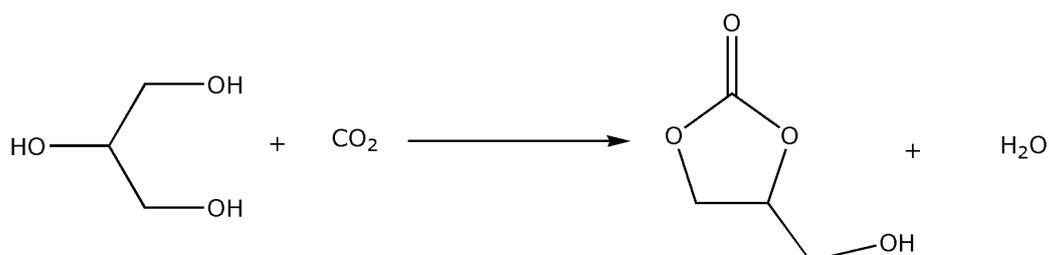


Figura 55. Síntesis directa de carbonato de glicerol a partir de CO₂ y glicerol.

Sin embargo, los intentos hasta ahora realizados para sintetizar carbonato de glicerol directamente a partir de glicerol y CO₂ subcrítico (180°C, 15h, 5MPa de CO₂) llevados a cabo por Aresta et al., quienes usaron ⁿBu₂SnO y ⁿBu₂Sn(OMe)₂⁶² o CeO₂/Al₂O₃ y CeO₂/Nb₂O₅¹⁸⁹ como catalizadores, resultaron infructuosos debido principalmente a la baja reactividad del CO₂, pues solamente se obtuvo un rendimiento máximo del 10% empleando tetra(etilenglicol) dimetil éter como disolvente. George et al.,¹¹⁸ afirman obtener un rendimiento inferior al 35% con las mismas condiciones de operación, ⁿBu₂SnO como catalizador y metanol como disolvente. Sin embargo, sus resultados no han sido confirmados por Dibenedetto et al.¹¹⁹.

Previamente, Vieville et al.,⁸⁶ estudiaron la carbonatación directa de glicerol con CO₂ supercrítico empleando como catalizadores zeolitas y resinas de intercambio iónico. No obtuvieron resultados positivos, salvo en el que caso de emplear carbonato de etileno, en el que el rendimiento fue 32%. Sin embargo, este proceso no puede considerarse una carbonatación directa sino una transesterificación, porque usaron carbonato de etileno en cantidades de hasta 63% con respecto al glicerol. De hecho, los autores no consiguieron obtener carbonato de glicerol en ausencia de carbonato de etileno.

En conclusión, la síntesis directa de carbonato de glicerol a partir de CO₂ y glicerol no es a día de hoy un proceso realista a nivel industrial, ya que se obtienen conversiones y rendimientos muy bajos, debido principalmente a la estabilidad de

la molécula de CO₂. Se precisa el aporte de grandes cantidades de energía y el empleo de catalizadores muy activos para aumentar la conversión de CO₂.

No obstante, en una publicación reciente, Nguyen y Demirel¹⁹⁰ realizaron un análisis económico en el que se comparaba una planta convencional de biodiésel, junto con otra en la que se combinaba la generación simultánea de biodiésel y carbonato de glicerol, el cual se obtenía por reacción directa entre el glicerol (co-producto en la síntesis de biodiésel) y CO₂, según las condiciones de reacción y los resultados dados por George et al¹¹⁸. Los autores concluyeron que el nuevo proceso tendría un valor neto actual (VAN) de 13,21 millones de dólares más que una planta convencional. Por supuesto se trata de un estudio teórico, basado en resultados no confirmados, pero resulta muy indicativo acerca de la rentabilidad de una planta de fabricación de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO₂, que puede ser viable incluso a bajas conversiones de glicerol (la selectividad debería ser del 100%), siempre que el precio actual del glicerol se mantuviera constante.

7.2.- RUTAS DE SÍNTESIS DE CARBONATO DE GLICEROL INDIRECTAS

Según lo expuesto anteriormente, la producción industrial de carbonato de glicerol debería realizarse preferiblemente a través de rutas indirectas, en las que se pueda trabajar con derivados de glicerol y CO₂. Se consideran dos combinaciones básicas de materias primas que reaccionan entre sí (Figura 56).

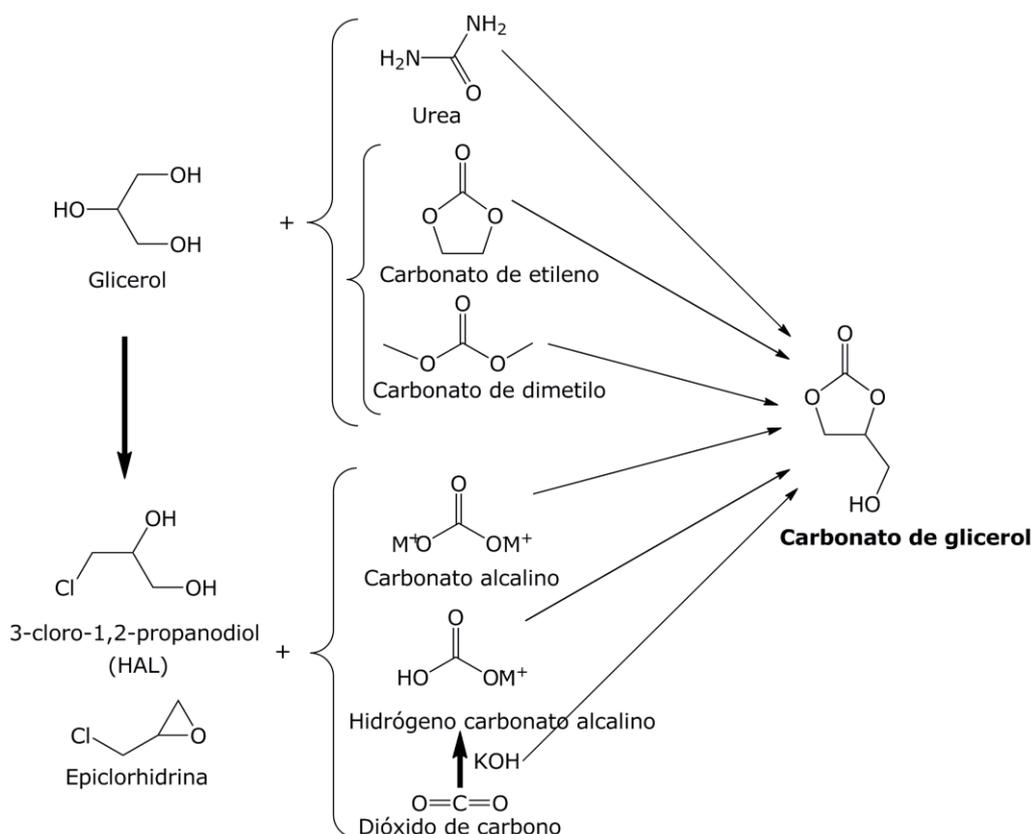


Figura 56. Estrategia de síntesis indirecta: combinaciones de materias primas.

A saber:

El glicerol se hace reaccionar con derivados de CO₂, como carbonato de etileno, carbonato de dimetilo o urea.

- Se hacen reaccionar derivados de glicerol como el 3-cloro-1,2-propanodiol (HAL) o epiclorhidrina (EPI) bien con CO₂ o con carbonatos y bicarbonatos alcalinos. La síntesis de HAL a partir de glicerol y HCl está bien establecida desde el año 1922¹⁸⁶. La síntesis de halohidrinas de glicerol ha recobrado un interés relevante en los últimos años¹⁹¹ porque son intermedios clave en el actual proceso desarrollado por Solvay para fabricar EPI (EPICEROL®, Solvay ha solicitado 38 patentes)¹⁹².

7.2.1.- Carbamoilación/carbonatación de glicerol con urea

En esta reacción, se hace reaccionar glicerol directamente con urea en cantidades equimolares a temperaturas de 130°C-150°C en presencia de un catalizador y, generalmente, en condiciones de vacío para facilitar que el equilibrio termodinámico se desplace hacia la formación de productos mediante la eliminación continua del amoniaco. En la Figura 57 se esquematiza la reacción y se dan las condiciones típicas de reacción junto con las conversiones y rendimientos usualmente obtenidos.

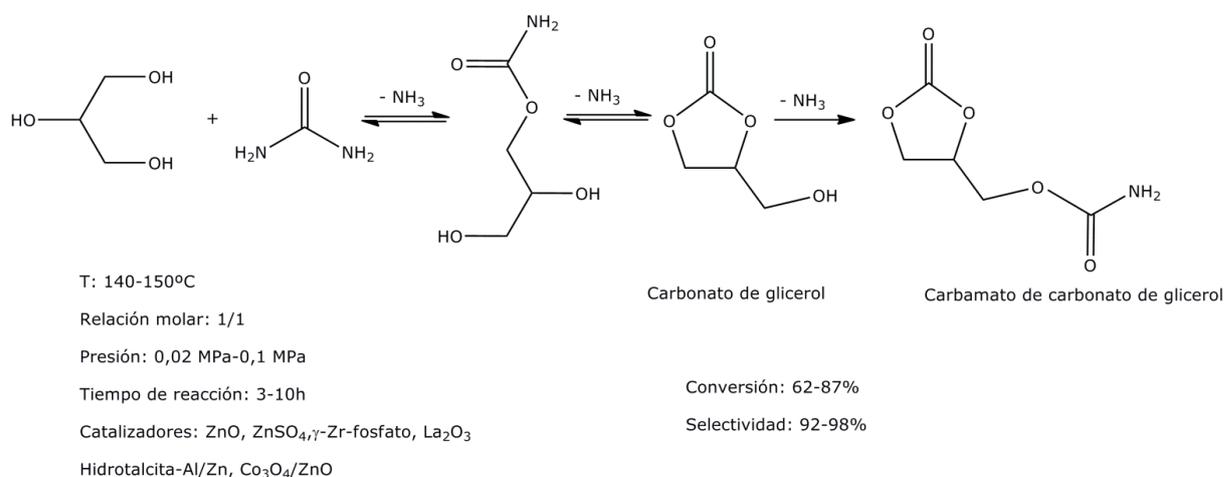


Figura 57. Síntesis de carbonato de glicerol por carbamoilación/carbonilación del glicerol con urea.

La formación de carbonato de glicerol se lleva a cabo en dos etapas consecutivas⁶². Tal y como expusieron Calvino-Casilda et al.,¹⁹³ utilizando Espectroscopia FTIR de Reflectancia Total Atenuada en tiempo real, comprobaron que la primera etapa era rápida en tanto que la segunda era lenta. Según esto, las condiciones de reacción deben ser seleccionadas con mucho cuidado para evitar una disminución de la selectividad por reacción entre carbonato de glicerol y urea que produce carbamato de carbonato de glicerol¹⁹⁴. La reacción puede llevarse a cabo térmicamente, pero los rendimientos no alcanzan el 30%⁶². Así pues, se precisa el empleo de catalizadores para mejorar los resultados de reacción.

En un principio, la reacción se realizó empleando catalizadores de ZnO y ZnSO₄^{87,111} alcanzándose conversiones del 83% y selectividades próximas al 100%. Sin embargo, estos catalizadores presentaban el inconveniente de que son parcialmente solubles en el medio de reacción, lo que dificulta tanto su recuperación (no satisface C1 para su viabilidad industrial), como la purificación del carbonato de glicerol (tampoco se cumple C2). En consecuencia, los trabajos de

investigación se centraron posteriormente en desarrollar catalizadores heterogéneos capaces de mantener su estructura en las condiciones de reacción. Así pues, se desarrollaron catalizadores como γ -Zr-fosfato⁶², Al/Zn-hidrotalcitas⁹⁵, La₂O₃¹⁹⁵, y catalizadores basados en oro¹⁹⁴. Sin embargo, solamente Dubois y Aresta¹⁹⁶ describieron el proceso completo incluyendo la separación y purificación del carbonato de glicerol, etapas clave dentro del análisis de cualquier proceso químico. En la Figura 58 se muestra un diagrama simplificado del proceso global.

7.2.2.- Transesterificación entre carbonato de etileno (EC) o carbonato de dimetilo (DMC) y glicerol

En este caso, se hacen reaccionar glicerol con EC o DMC en presencia de un catalizador básico, empleando exceso de carbonato, el cual actúa a la vez como reactivo y disolvente. EC y DMC son los carbonatos más ampliamente utilizados, aunque también se ha usado carbonato de dietilo como fuente de carbonatación, en cuyo caso se han utilizado catalizadores del tipo de hidrotalcita activados por calcinación, y por calcinación seguida de rehidratación por ultrasonidos¹⁰⁰.

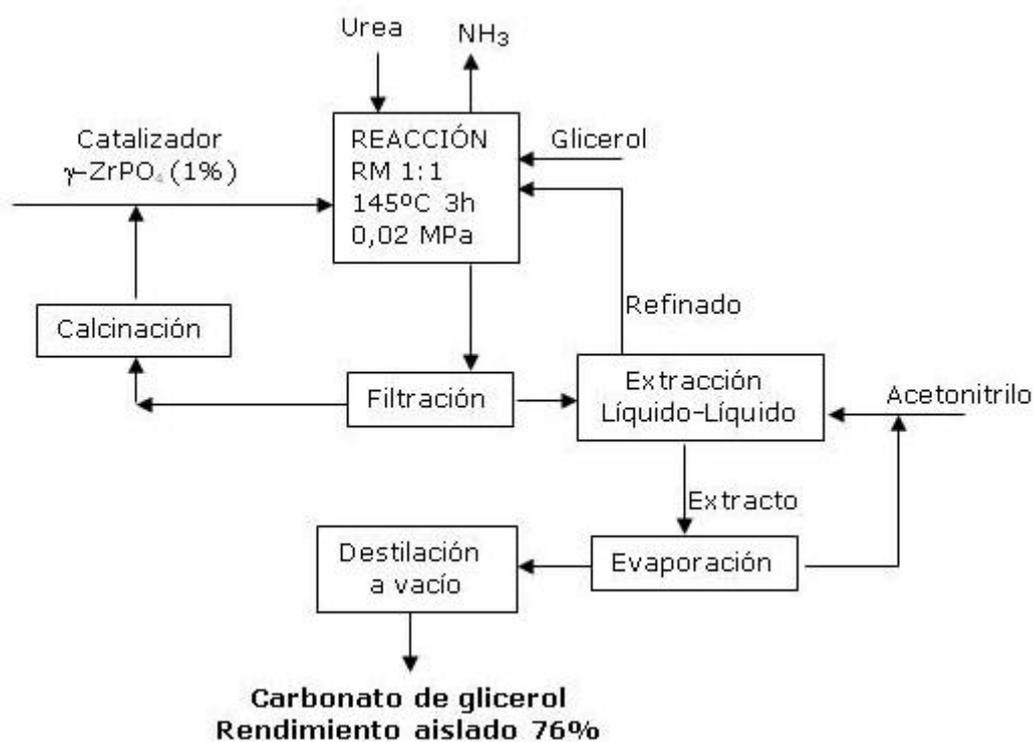


Figura 58 Diagrama de flujo simplificado del proceso desarrollado por Aresta et al.,⁶² y Dubois et al.,¹⁹⁶ para fabricar carbonato de glicerol a partir de glicerol y urea.

Tal y como se ha descrito previamente, la reacción evoluciona a través de un intermedio de glicerol, y finaliza en carbonato de glicerol y etilenglicol (EG) o metanol dependiendo del carbonato de partida. Las condiciones más habituales de reacción se muestran en el Figura 59. Aunque se pueden emplear catalizadores homogéneos y heterogéneos, siempre que sean bases fuertes, se prefieren los segundos porque son más fáciles de separar y reutilizar.

Li y Wang¹⁰⁵ establecieron que la principal diferencia entre el empleo de EC o DMC se encuentra en la dependencia entre la constante de equilibrio y la temperatura, que disminuye al aumentar ésta en el primer caso, y aumenta en el segundo. Con glicerol y EC es posible obtener una conversión del 89% y selectividad del 98%, empleando óxidos mixtos de Al-Ca como catalizador en 1 h de reacción a temperaturas tan bajas como 35°C⁹⁵, mientras que en la reacción con DMC se precisan temperaturas mayores que 80°C¹⁰². Hay que tener en cuenta que el ahorro energético en la etapa de reacción conseguido empleando EC, se contrarresta con el gasto producido durante la etapa de separación de los productos que ha de realizarse mediante destilación (EC 261°C y EG 197°C tienen puntos de ebullición muy superiores a DMC 90°C y metanol 64,5°C). En consecuencia, desde un punto de vista técnico, la clave para usar uno u otro carbonato como materia prima reside en usar un catalizador barato y/o fácilmente reciclable.

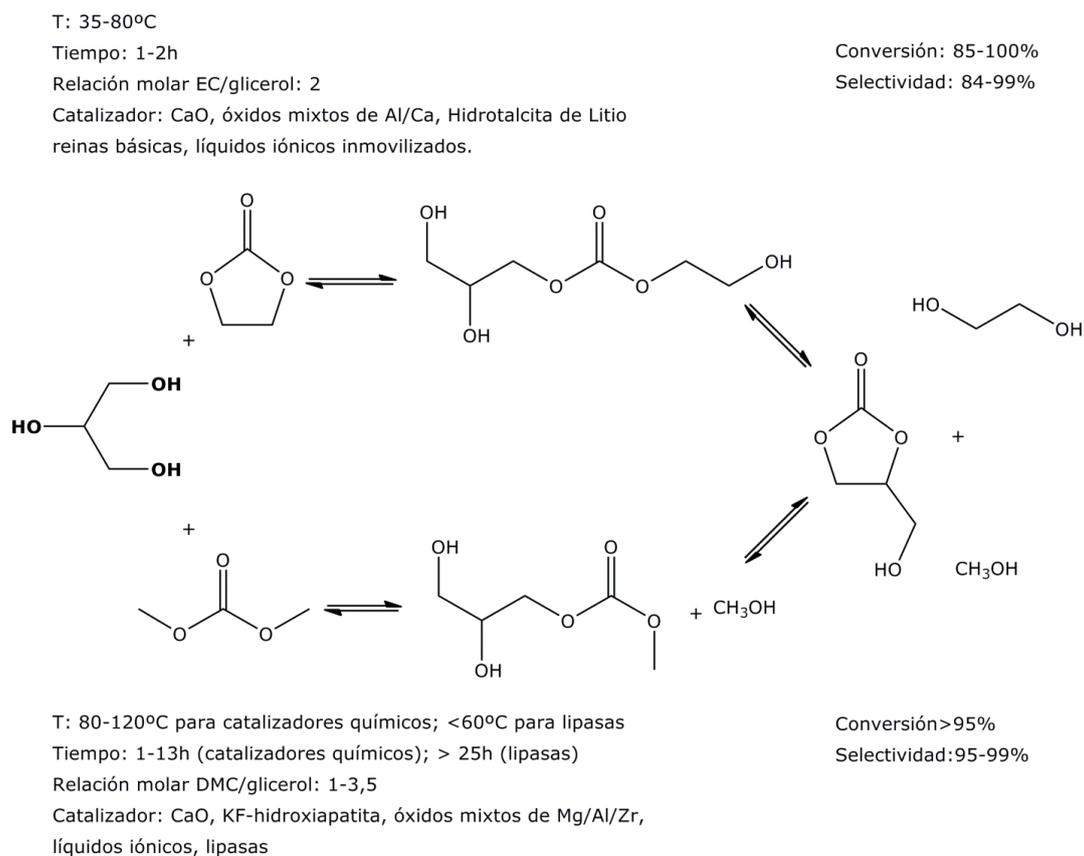


Figura 59. Síntesis de carbonato de glicerol por transesterificación entre EC o DMC y glicerol empleando catalizadores básicos.

Así, partiendo de EC se han usado como catalizadores CaO, óxidos de Al/Ca, óxidos mixtos de Mg, hidrotalcitas de Li⁹⁵, resinas básicas y zeolitas⁹⁴, o líquidos iónicos inmovilizados¹⁹⁷. Con todos ellos se han obtenido conversiones de 85-100%, y selectividades de 84-99%. Por su parte, los catalizadores típicos empleados cuando la fuente de carbonatación es DMC son: CaO¹⁰², Ca(OH)₂ y digliceróxido de calcio¹⁰⁵, K₂CO₃/MgO¹⁹⁸, hidrotalcitas de Mg-Al en DMF como disolvente¹⁹⁹, KF-hidroxiapatita²⁰⁰, óxidos mixtos de Mg/Al/Zr²⁰¹, lipasas^{98, 202} y líquidos iónicos²⁰³, alcanzándose conversiones de 95-100% y selectividades de 95-99%.

La utilización de lipasas como catalizadores ha sido estudiada por numerosos investigadores^{98, 202} con rendimientos en torno al 90% en procesos en los que no se emplea disolvente²⁰², y próximos a 100% si se emplea tetrahydrofurano como disolvente⁹⁸. Las enzimas que mostraron mayor actividad catalítica fueron la lipasa *Candida Antarctica* B, y Novozyme 435. Sin embargo, el mayor inconveniente de este proceso es que hacen falta tiempos de operación muy largos (mayores que 25 h) para completar la reacción, lo que se traduce en una productividad muy baja. No

se cumple el criterio C5 referido a la productividad industrial. Chiappe y Rajamina estudiaron la síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y DMC empleando líquidos iónicos que actuaban simultáneamente como disolventes y catalizadores²⁰³. Usando dicianamida de N-metil-N-butilmorfolinio $[\text{Mor}_{1,4}][\text{N}(\text{CN})_2]$ obtuvieron una conversión media en carbonato de glicerol de 95% después de 4 ciclos de reacción a 120°C y 13 h, con una relación molar de DMC/glicerol de 3. Los principales inconvenientes del proceso son su largo tiempo de reacción y la separación del catalizador del producto que se realiza mediante cromatografía en columna de sílice empleando acetato de etilo para eluir el carbonato de glicerol, y metanol para eluir el líquido iónico. La separación por cromatografía resulta una operación cara, no adecuada para la producción a gran escala. Además, se precisan dos etapas de evaporación adicionales para eliminar los disolventes empleados como eluyentes. En consecuencia, este proceso no satisface los criterios C2 y C5. Por otro lado, los líquidos iónicos son compuestos caros y debe analizarse previamente su estabilidad en las condiciones de reacción para periodos de operación largos.

La mayoría de los demás catalizadores heterogéneos no son comerciales y tienen que fabricarse por medio de un procedimiento que usualmente finaliza en una etapa de calcinación energéticamente intensiva. Por tanto, el reciclado de los mismos es indispensable para la viabilidad industrial del proceso. Sin embargo, según los datos publicados, la mayoría de los catalizadores estudiados se pueden emplear en ciclos de 4-5 reacciones como máximo. Entre los catalizadores heterogéneos, destaca el CaO porque es barato y fácil de obtener comercialmente. Tal y como se ha indicado en la sección 6.1 de esta tesis¹⁰², su actividad aumenta considerablemente tras su calcinación dado que en este proceso se elimina el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la superficie del sólido. Sin embargo, esta etapa es costosa y puede evitarse modificando ligeramente las condiciones de operación, (ver punto 6.1.2 y 6.1.3), para conseguir una conversión de 100% y un rendimiento de 95%: 1,5 h de reacción, 95°C, presión autógena, y relación molar (RM) DMC/glicerol=3,5. En este proceso, el carbonato de glicerol se puede aislar fácilmente tras filtrar el catalizador y evaporar el filtrado a vacío. No obstante, no se cumple el criterio C1, ya que el CaO no se puede reutilizar fácilmente, pues se desactiva rápidamente tras pocos ciclos de reacción. De acuerdo con Li y Wang¹⁰⁵, la desactivación del catalizador se debe a que la superficie del CaO se convierte parcialmente en carbonato de calcio $\text{Ca}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z$. Para remediar esto se exige incluir tras cada reacción una etapa de regeneración por calcinación, que resulta costosa. Sin embargo, hay que considerar que, por un lado, el CaO es un compuesto químico muy barato cuya

incidencia en el coste de producción de carbonato de glicerol es tan sólo de 0,006€/ (kg de carbonato de glicerol)²⁰⁴. Por otro lado, la gestión del residuo de CaO no presenta grandes problemas medioambientales. Por tanto, se puede concluir que el proceso sí satisface los criterios de productividad industrial. En la Figura 60 se representa un esquema de proceso.

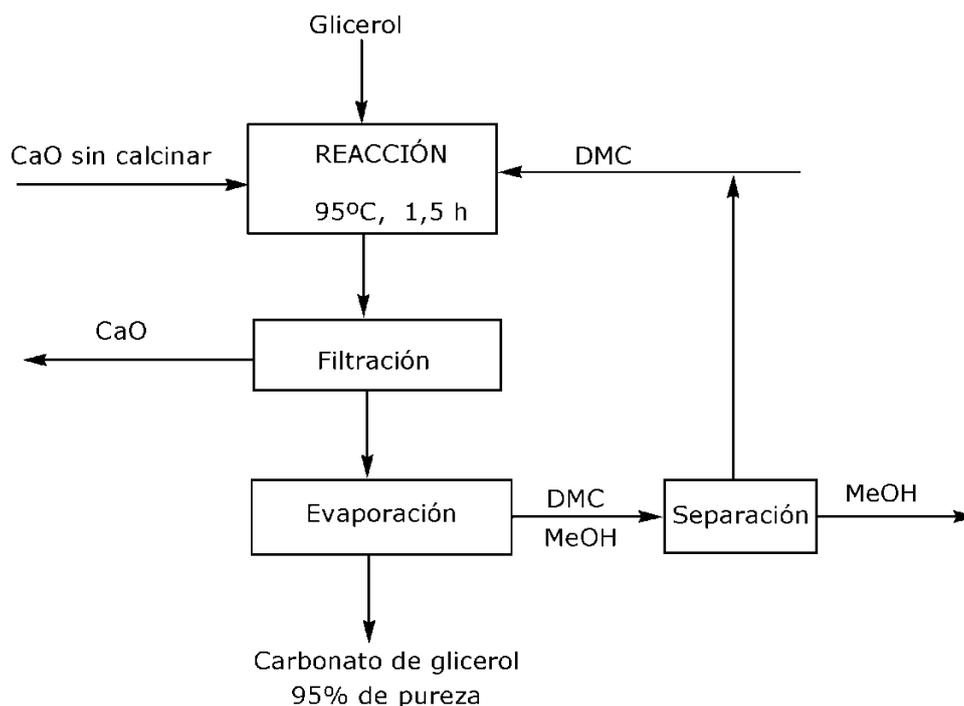


Figura 60. Diagrama de flujo simplificado para el proceso desarrollado por Ochoa-Gómez et al.,¹⁰² de producción de carbonato de glicerol a partir de DMC.

En la Figura 60 se observa que puede utilizarse el mismo proceso para producir carbonato de glicerol indistintamente a partir de DMC o EC, o también carbonato de etilo, modificando las condiciones de operación en cada etapa. El fabricante puede cambiar las materias primas según su disponibilidad y precio.

A este respecto, Li y Wang¹⁰⁴ desarrollaron un proceso muy interesante, que también emplea CaO como catalizador, en el que se integraba la reacción de síntesis de carbonato de glicerol con una destilación azeotrópica para poder así eliminar continuamente el metanol generado y desplazar el equilibrio hacia la formación de carbonato de glicerol, con lo que consiguieron rendimientos del 98% para relaciones molares de 1:1 DMC/glicerol. Una ventaja de este proceso es que incluso aunque se trabaje con CaO parcialmente desactivado se mantienen rendimientos altos, la desventaja, es que como agente azeotrópico se emplea benceno, compuesto hoy día muy cuestionado a nivel industrial.

7.2.3.- Reacción de haloderivados de glicerol con (bi)carbonatos alcalinos

Los dos haloderivados considerados para la síntesis de carbonato de glicerol son 3-cloro-1,2-propanodiol (HAL) y epiclorhidrina (EPI). La reacción entre HAL y (bi)carbonato de potasio se ha descrito en el apartado 6.3 de esta memoria²⁰⁵. Tal y como se muestra en la Figura 61, la reacción procede en dos etapas. La reacción es rápida, siendo la temperatura y la fuente de carbonatación los parámetros que presentan una influencia mayor en los resultados. Bajo las condiciones óptimas de proceso es posible obtener un rendimiento superior al 80% si la fuente de carbonatación es K_2CO_3 y 60% si es $KHCO_3$. Desafortunadamente, la inevitable formación de KOH y/o agua en las dos reacciones representadas en la Figura 61 provoca, respectivamente, la conversión adicional del material de partida para formar glicerol y glicidol en cantidades considerables. La formación de glicidol no es un problema, ya que se trata de un compuesto químico valioso, sin embargo, la de glicerol reduce de forma importante el rendimiento global del proceso, ya que éste es la materia prima para obtener HAL, y provoca que la separación del producto final sea un proceso complicado. Por tanto, este proceso no cumple con los criterios C2 y C4, por lo que no se considera adecuado para su explotación industrial.

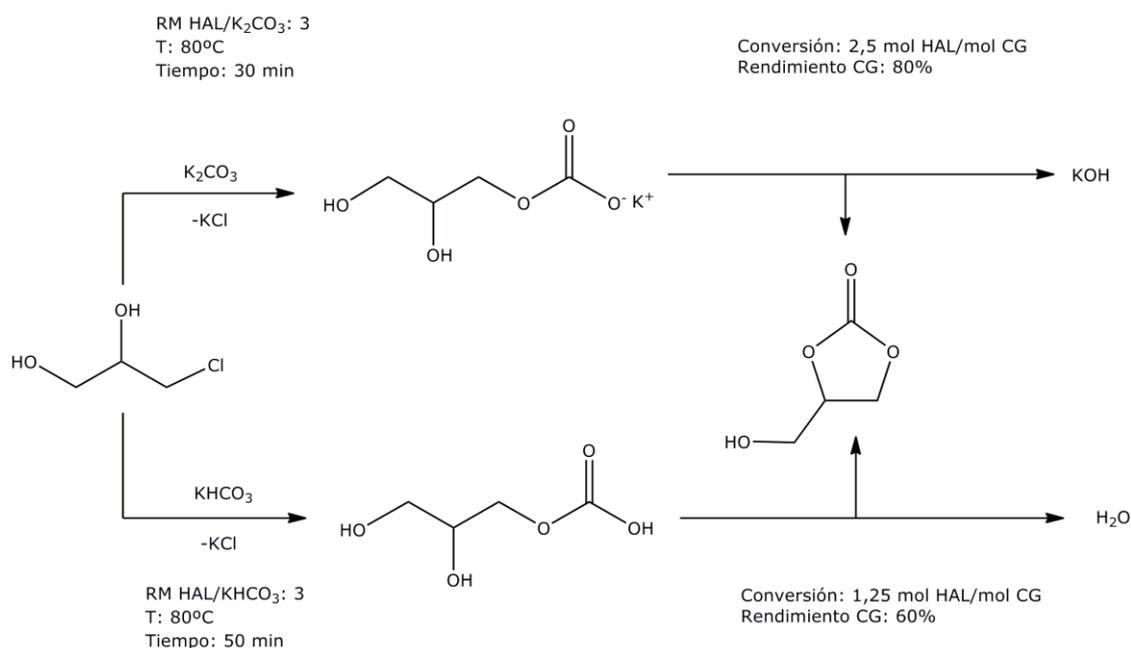


Figura 61. Síntesis de carbonato de glicerol a partir de 3-cloro-1,2-propanodiol (HAL) y K_2CO_3 o $KHCO_3$.

El carbonato de glicerol se puede también sintetizar a partir de EPI (Figura 62) empleando bicarbonatos metálicos alcalinos y sales de amonio cuaternarias como catalizadores de transferencia de fase²⁰⁶. Esta reacción no cumple los criterios para

aplicabilidad industrial antes mencionados debido a que se precisan largos tiempos de reacción, se emplea disolvente, y el catalizador es difícil de reciclar.

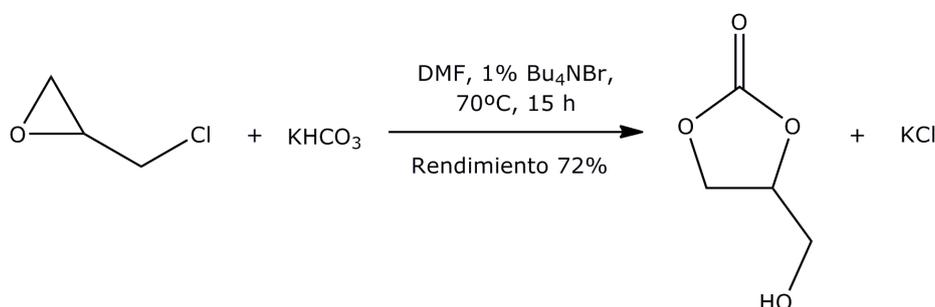


Figura 62. Síntesis de carbonato de glicerol a partir de EPI y KHCO₃²⁰⁶.

7.2.4.- Reacción entre 3-cloro-1,2-propanodiol y CO₂

Esta síntesis se ha estudiado en el apartado 6.4 de esta memoria de tesis²⁰⁷. La reacción se lleva a cabo en presencia de trietilamina (TEA), la cual actúa a la vez como disolvente, agente de fijación-activación de CO₂ y secuestrante del HCl formado, dando lugar a hidrocloreuro de trietilamina como co-producto de reacción. La conversión es de 100% y el rendimiento de carbonato de glicerol 90%.

En la Figura 63 se muestra un diagrama simplificado del proceso. Después del tratamiento de la masa de reacción se aísla carbonato de glicerol con una pureza mayor o igual al 92%, la cual está dentro de los productos comerciales de calidad técnica (90,5-93,5%) y es suficiente para la mayoría de sus aplicaciones.

Considerando que el proceso no se está optimizado, es posible suponer que se puede mejorar el rendimiento y la pureza del carbonato de glicerol producido.

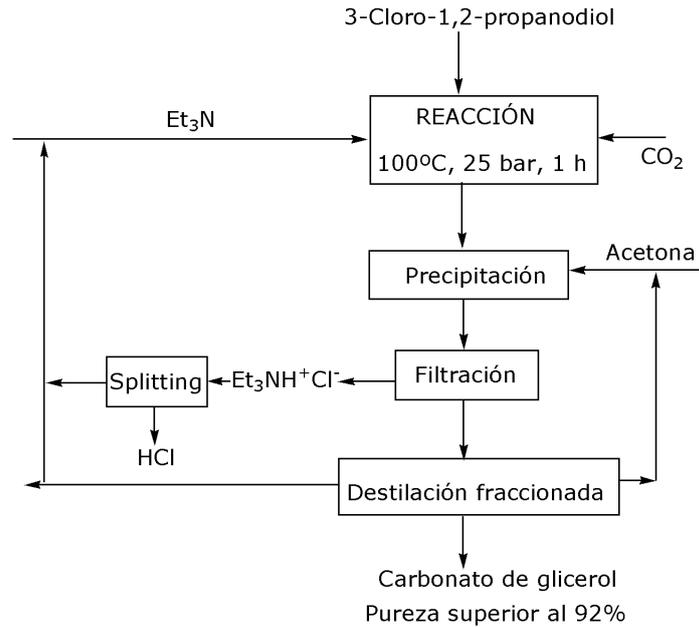


Figura 63. Diagrama de proceso simplificado para producción de carbonato de glicerol a partir de 3-cloro-1,2-propanodiol, CO₂ y TEA, desarrollado por Ochoa et al²⁰⁷.

7.2.5.- Análisis comparativo

Como se ha comentado en la sección precedente, es evidente que las rutas en las que se hacen reaccionar HAL y EPI con carbonatos y bicarbonatos no satisfacen los criterios seleccionados para la viabilidad industrial de un proceso, por lo que se excluyen del análisis que sigue. Con el fin de comparar el resto de los procesos, se ha asignado a cada uno de los seis criterios seleccionados una puntuación entre 0 (no satisface el criterio en absoluto) y 5 (lo satisface plenamente). En la Tabla 13 se muestra la puntuación atribuida a cada criterio para cada proceso así como las puntuaciones de totales de cada uno de ellos.

En relación a C1 (utilización en el proceso de un catalizador barato y fácilmente separable y reciclable), se ha calificado con una puntuación de 5 a los procesos 2 y 3 porque en el caso de CaO no se precisa reciclar el catalizador debido a su bajo precio y escaso impacto ambiental de su gestión. La misma puntuación se ha considerado para el proceso 4, donde es muy sencillo recuperar la TEA. En el proceso 1, el mejor catalizador que se refiere en la bibliografía es γ -Zr-fosfato, el cual se obtiene tras un largo y costoso periodo de fabricación (reacción entre $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ en agua para dar un gel el cual se calienta en un autoclave a 180°C durante 1 semana; separación de los cristales formados que se

lavan con HCl; y secado de los cristales a 25°C en un horno de aire sobre P₂O₅). Por estas razones se ha calificado con una puntuación de 3.

Tabla 13. Análisis comparativo de la aplicabilidad industrial de los distintos procesos de fabricación de carbonato de glicerol.

Proceso	PUNTUACIÓN						TOTAL
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	
1.Glicerol + urea	3	3	4	3	4	4	21
2.Glicerol + EC	5	4	5	5	5	5	29
3.Glicerol + DMC	5	5	5	5	5	5	30
4.HAL + CO ₂	5	4	4	4	5	3	25

Con respecto a C2 (métodos de separación y purificación sencillos), las puntuaciones están asociadas con el número y complejidad de las etapas necesarias para purificar el carbonato de glicerol según se muestra en las Figuras 58, 60 y 63. Se ha considerado para el proceso 3 una puntuación de 5 (Figura 60) porque es el proceso que incluye menor número de etapas de separación. El proceso 2 (Figura 60) también tiene dos etapas de separación, pero hay que considerar que la etapa de evaporación es energéticamente más intensiva, dado que los puntos de ebullición de EG y EC son considerablemente superiores a los correspondientes de DMC y MeOH. En consecuencia, se ha considerado una puntuación de 4, la misma que la del proceso 4 (Figura 63) ya que éste consta de 4 etapas de separación, pero aquí la destilación fraccionada precisa de un bajo aporte energético debido a los bajos puntos de ebullición de la acetona (56°C) y TEA (89°C). Por último, el proceso 1 (Figura 58) consta de 5 etapas de separación (incluyendo la calcinación necesaria para regenerar el catalizador) y por ello se le ha asignado la puntuación más baja (3).

En los procesos 2 y 3, la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolventes, pero los procesos 1 y 4 sí los emplean (acetonitrilo y acetona respectivamente) en las etapas de separación. Sin embargo, si se tiene en cuenta que ambas sustancias están industrialmente aceptadas y son fácilmente reciclables, se les ha considerado una puntuación de 4 para C3 (evitar o minimizar la utilización de disolventes) mientras que se ha considerado una puntuación de 5 para el resto de los procesos

que no usan disolventes. Los rendimientos finales de los procesos 1, 2 y 3 son 76%, 95% 95% y 90% respectivamente. En consecuencia, con respecto a C4 (elevada conversión y selectividad), se han calificado con 3, 5, 5 y 4 puntos cada proceso. Con respecto a C5 (tiempo de reacción corto) todos los procesos se caracterizan por cortos tiempos de reacción y reciben por ello la máxima puntuación, excepto el proceso 1 (puntuación de 4) porque su duración ,3 h, es al menos doble que las demás. Por último, los procesos 2 y 3 emplean materiales no tóxicos y operan en condiciones de operación no peligrosas. Por esta razón se les ha asignado una puntuación de 5 para el criterio C6 (seguridad intrínseca del proceso). En el proceso 1 se genera un gas irritante (amoníaco), que debe ser a su vez convenientemente evacuado. Por esta razón recibe la puntuación de 4. El proceso 4 recibe una puntuación de 3 porque debe realizarse a presión (25 bar de CO₂) y emplea reactivos potencialmente carcinógenos (HAL), aunque su baja volatilidad (p. e. 213°C) facilita enormemente evitar su inhalación.

De acuerdo con los resultados que se muestran en la Tabla 13, la transesterificación de glicerol con EC o DMC es el proceso más adecuado para la síntesis industrial de carbonato de glicerol. Sin embargo, hay que considerar que el proceso 4 se encuentra sin optimizar, por lo que su calificación global podría aún mejorar, de forma que podría ser una alternativa para la fabricación de carbonato de glicerol. De la misma forma, existen oportunidades de mejora para el proceso 1, principalmente en lo que se refiere a la de separación. Por otra parte, vale la pena recordar que este sencillo estudio comparativo se ha basado en criterios técnicos y que a decisión final sobre la construcción de una planta industrial requiere un cuidadoso análisis económico, cuyos resultados no sólo dependen de consideraciones técnicas sino también, y notablemente, de los precios de las materias primas y del entorno socio-económico.

8. TRABAJO FUTURO

Tal y como se ha mencionado en el último párrafo del apartado 7.1, la investigación futura sobre la síntesis de carbonato de glicerol se orientará hacia la síntesis directa del mismo a partir de glicerol y CO_2 , tal y como se muestra en la Figura 64.

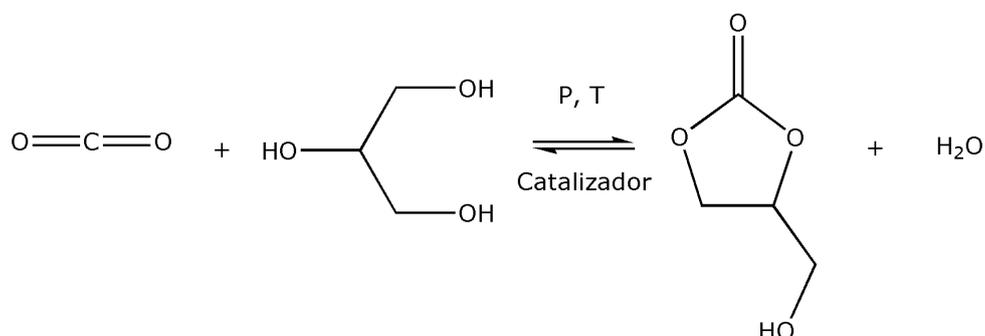


Figura 64. Formación de carbonato de glicerol por esterificación directa entre glicerol y CO_2 .

En este sentido, se pretende estudiar más a fondo la reacción entre glicerol y CO_2 supercrítico, reacción en la que aunque hasta el momento no se han obtenido resultados satisfactorios, presenta un potencial nada desdeñable.

Es de esperar que la baja reactividad del CO_2 mejore en condiciones supercríticas ya que es susceptible de ser polarizado al variar la densidad, es decir, al variar la presión y la temperatura. Por encima del punto crítico ($30,85^\circ\text{C}$, $73,8$ bar, densidad crítica $0,469$ g/cm^3) pequeños cambios en la presión y la temperatura producen grandes cambios en la densidad. Aún y todo, la polarizabilidad del CO_2 es mucho menor que la de los hidrocarburos²⁰⁸, por lo que aún resulta muy inerte^{209,210}, sobre todo para reaccionar con otros sustratos polares (glicerol).

En condiciones supercríticas también mejoran sus propiedades como disolvente. Al no existir interfase gas-líquido se mejora la transferencia de materia con el glicerol; el CO_2 supercrítico actúa como una nueva fase densa que puede simplificar el proceso de separación²¹¹.

De cualquier manera, para llevar a cabo la reacción de esterificación entre glicerol y CO_2 en condiciones supercríticas se precisan catalizadores altamente activos, que permitan subsanar las limitaciones del proceso, principalmente en lo relacionado con la baja reactividad del CO_2 . En estudios previos sobre esta reacción se han empleado catalizadores de estaño (dimetóxido de di(n-butil)estaño, óxido de di(n-butil)estaño⁶² alcanzándose rendimientos de carbonato de glicerol del orden del 6%, salvo George et al.,¹¹⁸ quienes obtuvieron rendimientos del 35%, resultados

que no han podido ser reproducidos por Dibenedetto et al.¹¹⁹. Si bien hay pocos datos bibliográficos sobre la carbonatación directa de glicerol y CO₂, sí hay numerosas citas sobre la reacción entre epóxidos y CO₂ supercrítico para formar carbonatos cíclicos,²¹² mostrándose ésta como una reacción eficiente. Se abre pues una posibilidad para sintetizar carbonato de glicerol a través de la generación intermedia de glicidol en condiciones deshidratantes, y reacción de éste último *in situ* con CO₂ para formar el carbonato.

Por último, Vieville et al., utilizaron zeolitas y resinas de intercambio iónico ácidas y básicas⁸⁶ en condiciones supercríticas (132 bar y 74°C). Los rendimientos fueron inferiores al 5%, salvo cuando incluyeron en el medio de reacción un carbonato, i. e. carbonato de etileno, en cantidades inferiores a las estequiométricas. Aunque los autores no lo mencionan, el incremento del rendimiento es debido a que la reacción transcurre en realidad mediante transesterificación entre el glicerol y el carbonato de etileno. Si el etilenglicol generado en la misma fuera posteriormente esterificado por el CO₂ se regeneraría el carbonato de etileno y la reacción podría proseguir hasta una conversión del 100%. Sin embargo, no fue ese el caso y el rendimiento no superó el 25%.

8.1.- NUESTRO PLANTEAMIENTO

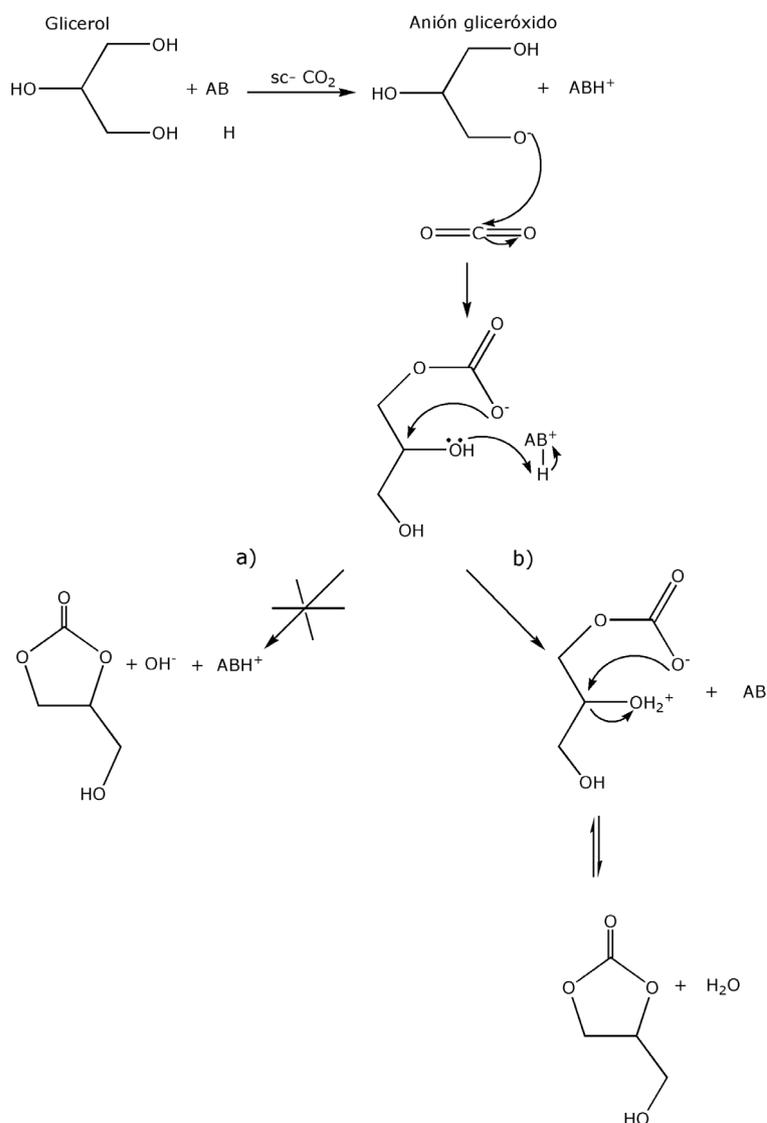
Se considera profundizar en la síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO₂ siguiendo dos líneas principales:

1. Reacción directa de esterificación entre glicerol y CO₂ supercrítico.

En nuestra opinión, el mecanismo de reacción que conduciría a la síntesis de carbonato de glicerol (Esquema 7) consta de tres etapas. En la primera se formaría el ion gliceróxido por reacción entre glicerol y una base AB que abstrae un protón. En la segunda se produciría el ataque nucleófilo del ión gliceróxido al átomo de carbono del CO₂ generando un hemicarbonato, el cual, en la tercera etapa, atacaría al átomo de carbono secundario del glicerol, cuyo grupo hidroxilo unido al mismo sería protonado por el ácido conjugado ABH⁺ de la base formado en la primera etapa, dando lugar a carbonato de glicerol y agua. Según esta hipótesis mecanicista, la obtención de rendimientos significativos exige utilizar catalizadores con centros tanto fuertemente básicos, para formar el anión gliceróxido, como fuertemente ácidos para incrementar la electrofilia del átomo de carbono

secundario del glicerol y facilitar así la reacción de ciclación por ataque nucleófilo del ion hemicarbonato a dicho átomo, con eliminación de agua. Son por tanto necesarios catalizadores que tenga tanto sitios ácidos como básicos. Entre posibles sustancias a tratar se consideran: óxidos metálicos (i.e. como ZrO_2 que preservan acidez Bronsted y Lewis en presencia de agua²¹³) o acetatos (como acetato de zinc²¹⁴, con probada actividad catalítica ácido-base en la síntesis de carbonato de propileno a partir de 1,2-propilenglicol y CO_2 , obteniéndose un rendimiento a carbonato de propileno del 12,3% a 160°C, 30 bar de CO_2 y tiempo de reacción de 2 h).

Esquema 7. Reacción entre glicerol y CO_2 supercrítico con catalizadores bifuncionales. AB: catalizador bifuncional.



2. Rutas indirectas para sintetizar carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO₂ en condiciones supercríticas. Se proponen dos posibilidades:
 - 2.1 Adicción de ioduro de metilo (IME) y carbonato de potasio al medio de reacción. Cai et al.,²¹⁵ llevaron a cabo la síntesis de carbonato de dimetilo a partir de metanol y CO₂ empleando IME y metóxido de potasio como catalizador. Usando cada compuesto por separado no se produjo reacción. En la reacción entre glicerol y CO₂ se espera que el IME actúe como co-reactivo que reaccione con el glicerol en presencia de un catalizador básico como es el K₂CO₃.
 - 2.2 Reacciones con DMC en cantidades catalíticas como promotor o "bomba termodinámica". Se espera que el DMC en presencia de CO₂ supercrítico experimente una reacción de transesterificación con glicerol para dar carbonato de glicerol y metanol. A su vez éste último reaccionará con el CO₂ para formar más DMC y agua, quien será el principal limitante de las dos reacciones, por lo que se considera que será preciso trabajar con un agente desecante, además de un catalizador para la reacción de transesterificación y otro para la de formación de carbonato de dimetilo.

9. CONCLUSIONES

El trabajo de la presente tesis doctoral se ha centrado en investigar distintos procesos de síntesis de carbonato de glicerol con posibilidades de viabilidad industrial a partir de moléculas que provienen de la biomasa, como glicerol y CO₂ o sus derivados más fáciles de sintetizar.

Las rutas de síntesis directas a partir de glicerol y CO₂ no son hoy en día industrialmente viables debido a la baja reactividad del CO₂. Sin embargo, en la actualidad, los métodos indirectos sí son industrialmente apropiados, ya que satisfacen tanto requisitos científico-tecnológicos (selectividad y rendimiento muy elevados), como económicos y medioambientales (se fundamentan en el empleo de materias primas seguras y no tóxicas). Estos procedimientos consisten en obtener carbonato de glicerol a partir de intermedios de glicerol y CO₂, mucho más reactivos que éstos y fácilmente sintetizables por métodos ya conocidos.

En esta tesis doctoral se han estudiado tres tipos de rutas indirectas:

1. Rutas a partir de glicerol y derivados de CO₂. Se incluyen las reacciones de transesterificación entre glicerol y DMC.
2. Rutas a partir de CO₂ y derivados de glicerol. En este caso se ha empleado el 3-cloro-1,2-propanodiol, que reacciona directamente con CO₂, empleando trietilamina como agente de fijación-activación de éste.
3. Rutas a partir de derivados de glicerol y derivados de CO₂. En concreto, a partir de 3-cloro-1,2-propanodiol y carbonato o bicarbonato de potasio.

Asimismo, se ha realizado un análisis comparativo de las diferentes rutas estudiadas mediante su evaluación atendiendo a una serie de criterios que contemplan aspectos técnicos, medioambientales y de seguridad e, indirectamente, económicos.

Tras la evaluación de estos criterios, se considera que la ruta más apropiada para la síntesis de carbonato de glicerol es actualmente la transesterificación de glicerol y DMC, ya que se obtiene este producto con un rendimiento y pureza muy elevados (95% en ambos casos), las condiciones de proceso son suaves, se emplea un catalizador barato (CaO) cuyo consumo tiene un muy bajo impacto medioambiental. Además hay que destacar la versatilidad del proceso para trabajar con diferentes materias primas pues el DMC puede sustituirse por carbonato de etileno o de etilo, según la disponibilidad y precio de cada uno de ellos en un momento dado. Cabe realizar mención especial a la posibilidad de utilización de TEA

como catalizador para el proceso, ya que reúne las ventajas de los homogéneos, (mínima limitación a la transferencia de materia) y de los heterogéneos (fácil separación del medio mediante destilación, y posibilidad de ser reutilizado en sucesivos ciclos de operación), aunque su viabilidad frente al CaO pasa por incrementar la conversión obtenida con la misma.

Aunque sin optimizar, la ruta de síntesis de carbonato de glicerol a partir de 3-cloro-1,2-propanodiol y CO₂ usando TEA como agente de fijación-activación de CO₂ es muy prometedora por el alto rendimiento obtenido (90%) y la facilidad de aislamiento del producto con una pureza apta para su comercialización.

Por último, la ruta entre derivados de glicerol (HAL) y derivados de CO₂ (carbonatos y bicarbonatos alcalinos) no es apropiada dado que simultáneamente con el carbonato de glicerol se obtiene cantidades equivalentes de glicerol, lo que supone revertir el proceso hacia la materia de partida.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹M. Halmann, M. Steinberg, "Green house gas carbon dioxide mitigation. Science and Technology" Ed. Lewis Publishers (2000) Florida.
- ²http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/r4911293/es/contenidos/plan_programa_proyecto/plan_cambio_climatico/es_cc/adjuntos/pvlcc.pdf
- ³M. Weitzman, *Journal of Economic Literature* 15 (2007) 703–724.
- ⁴S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller, "IPCC. Climate Change The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change" Ed. Cambridge University Press (2008) Cambridge.
- ⁵"BP statistical review of world energy; June 2009" Ed. Statistical Review of World EnergyBP p.l.c.1 (2009) Londres.
- ⁶http://www.mma.es/secciones/calidad_contaminacion/indicadores_ambientales/banco_publico_ia/pdf/TPTEmisiones.pdf
- ⁷"World Outlook 2004" IEA, 2004-10-26, ISBN 92-64-1081-73 (2006) Paris.
- ⁸<http://www.epa.gov/cleanenergy/energy-and-you/affect/coal.html>
- ⁹http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/climate/ipcc_tar/wg1/123.htm
- ¹⁰"DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE".
- ¹¹<http://www.ebb-eu.org/stats.php>
- ¹²M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. De la Pina, *Angewandte Chemie* 46 (2007) 4434-4440.
- ¹³G. Martin "The Manufacture of glycerol" Vol 3 Ed. The Technical Press, LTD. (1956) Londres.
- ¹⁴J. A. Kenar, *Lipid Technology* 19 (2007) 249-253.
- ¹⁵M. McCoy, *Chem. Eng. News* 64 (2006) 7-8.
- ¹⁶R. Pierantozzi, "Carbon Dioxide" *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 4th edn, Vol 5. Ed. John Wiley & Sons (1993) Nueva York.
- ¹⁷S. Barer, K. Stern, "Catalytic activation of Carbon Dioxide, American Chemical Society" Ed. American Chemical Society (1988) Washington, D.C.
- ¹⁸D. Fromm, D. Lutzow, *Chemie in Unserer Zeit* 13 (1979) 78-81.
- ¹⁹H. Kolbe, E. Lautemann, *Ann.* 113 (1869) 125.

- ²⁰R. Steiner, Chem. Eng. 100 (1993) 114-119.
- ²¹D. Canelas, J. M. DeSimone, Chem. Br. (1998) 38-43.
- ²²G. Parkinson, Chem. Eng. 17 (1999) 106-1109.
- ²³K.S. Lackne, C. H. Wendt, D. P. Butts, E. Joyce, D. H. Sharp, Energy 2 (1995) 1153-1170.
- ²⁴US. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. US Geological Survey" (2005) Reston.
- ²⁵P. Patnaik, "Handbook of Inorganic Chemical Compounds" Ed. McGraw-Hill (2009) Nueva York.
- ²⁶ [http://www.troposfera.org/conceptos/calentamiento-global/captura-y-almacenamiento-de-CO₂](http://www.troposfera.org/conceptos/calentamiento-global/captura-y-almacenamiento-de-CO2)
- ²⁷M. Aresta, A. Dibenedetto, Dalton Trans. 28 (2007) 2975-2992.
- ²⁸R. Zevenhoven, S. Eloneva, S. Teir, Catalysis Today 115 (2006) 73-79.
- ²⁹M. Aresta, F. Forti, "Carbon dioxide as a source of carbon" Ed. NATO-ASI series (1987) Dordrecht.
- ³⁰S. Inoue, N. Yamazaki, "Organic and BioInorganic Chemistry of Carbon Dioxide" Ed. Kodansha (1982) Tokio.
- ³¹M. Aresta, A. Dibenedetto, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 182-183 (2002) 399-409.
- ³²P. Tundo, M. Selva, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 706-716.
- ³³<http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/toc/0203-S8-toc.pdf>
- ³⁴T. Yano, H. Matsui, T. Koike, H. Ishiguro, H. Fujihara, M. Yoshihara, T. Maeshima, Chem. Comun (1997) 1129-1130.
- ³⁵L. N. He, J. Q. Wang, J. L. Wang, Pure Appl. Chem. 81 (2009) 2069-2080.
- ³⁶M. Małkosa, M. Fedoryński, Catalysis Reviews: Science and Engineering 45 (2003) 321-367.
- ³⁷T. Nishikubo, A. Kameyama, J. Yamaashita, M. Tomoi, W. Fukuda, J. Polym. Sci. Part A 31 (1993), 939-947.
- ³⁸J. Peng, Y. Deng, New J. Chem. 25 (2001) 639-641.
- ³⁹V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fanizzi, Organic Letters 4 (2002) 2561-2563.
- ⁴⁰A. Baba, T. Nozaki, H. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 60 (1987) 1552-1554.
- ⁴¹B. Xiao, Z. P. Yu, F. J. Ding, H. Ren, Chin. Chem. Lett. 11 (2000) 589-591.
- ⁴²R. Nomura, A. Ninagawa, H. Matsuda, J. Org. Chem. 45 (1980) 3735-3738.

-
- ⁴³X. Lu, Y Pan, D. F. Ji, R. He, *Chin. Chem. Lett.* 11 (2000) 589-591.
- ⁴⁴G. Rokicki, M. Lewandowski, *Angew. Makromol. Chem.* 148 (1987) 53-56.
- ⁴⁵A. Baba, H. Kashiwagi, H. J. Matsuda, *Heterocycl. Chem.* 26 (1989) 1659-1663.
- ⁴⁶J. Sun, S. Zhang, W. Cheng, J. Ren, *Tetrahedron Letters* 49 (2008) 3588-3591.
- ⁴⁷P. Gilbeau, US 2008/0154050 A1 (2008).
- ⁴⁸M. Aresta, A. Dibenedetto, *J. Mol. Catal. A Chem.* 399 (2002) 182-183.
- ⁴⁹M. Aresta, D. Dibenedetto, I. Tommasi, *Appl. Organomet. Chem.* 14 (2000) 799-802.
- ⁵⁰R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Catal. Lett.* 91 (2003) 133-139.
- ⁵¹J. M. Sun, S. Fujita, G. M. Bhanage, M. Arai, *Catal Today* 93 (2004) 383-388.
- ⁵²M.O. Bratt, P. C. Taylor, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 5439-5444.
- ⁵³J. Borak, W. F. Diller, *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 43 (2) (2001) 110-9.
- ⁵⁴S. Ouk, S. Thiébaud, E. Borredona, P. Le Gars, *Green Chemistry* 4 (2002) 431-435.
- ⁵⁵M. Aresta, "Carbon dioxide as Chemical feedstock" Ed Wiley-VCH (2010) Weinheim.
- ⁵⁶U. Romano, R. Tesei, M. Mauri, P. Rebora, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.* 19 (1980) 396-399.
- ⁵⁷D. Delledonne, F. Rivelti, U Romano, *Appl. Catal. A: 221* (2001) 241-251.
- ⁵⁸S. Uchiumi, K. Atak, T. Matsuzaki, *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 279-289.
- ⁵⁹S. Fukuoka, M. Kawamura, K. Komiya, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa, S. Konno, *Green Chemistry* 5 (2003) 497-507.
- ⁶⁰C. Hongyou, T. Wang, F. Wang, C. Gu, P. Wang, Y. Dai, *J. of Supercritical Fluids* 30 (2004) 63-69.
- ⁶¹B. Bhanage, S. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Appl. Catal. A: General* 219 (2001) 259-266.
- ⁶²M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito, F. Ferragina, *C. J. Catal.* 268 (2009) 106-114.
- ⁶³A. Berh, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinsi, F. Lindner, *Green Chemistry* 10 (2008) 13-30.
- ⁶⁴<http://www.cyberlipid.org/chevreul/life0002.htm>
- ⁶⁵M. Pagliaro, M. Rossi "The future of glycerol, New usages for a versatile raw material" Ed. Green Chemistry Series (2008) Milán.
- ⁶⁶K. Weissermel, H. J. Arpe. "Química Orgánica Industrial" Ed.Reverté (1981) Madrid.
- ⁶⁷http://nobelprize.org/alfred_nobel/biographical/articles/life-work/nitrodyn.html
- ⁶⁸S. Claude, *Fett/Lipid* 101 (1999) 101-104.

- ⁶⁹G. Leffingwell, M. Lesser, "Glycerin-Its Industrial and Commercial Applications" Ed. Chemical Publishing (1945) Nueva York.
- ⁷⁰S. Wollenweider, C. Lacroix, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 64 (2004) 16-27.
- ⁷¹O. Franke, A. Stankowiak, WO2008049470 (2008).
- ⁷²www.solvaylive.com/static/wma/pdf/7/4/2/4/SL248_Panorama_EN.pdf
- ⁷³E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, L. Casale, D. Verde, *Ind. Eng.Chem. Res.* 49 (2010) 964-970.
- ⁷⁴O. Guerrero-Pérez, J. M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Recent Patents on Chemical Engineering* 2 (2009) 11-21.
- ⁷⁵J. Barrault, F. Jérôme, Y. Pouilloux, *Lipid. Technol.* 17 (2005) 131-135.
- ⁷⁶F. Jérôme, G. Kharchafi, I. Adam, J. Barrault, *Green Chemistry* 6 (2004) 72-74.
- ⁷⁷M. Renoll, M. S. Newman, *Organic Syntheses*, 3 (1955) 502.
- ⁷⁸J. Kahre, T. Loehl, H. Tesmann, H. Hensen, DE 19756454 (1999).
- ⁷⁹http://www.hunstan.com/performance_products/index.cfm?PageID=1596
- ⁸⁰T. Löhl, A. Behler, DE 19826327 (1999).
- ⁸¹T. Gassenmeier, T. Löhl, A. Ansmann, J. Kahre, D. Fischer, DE 19842069 (2000).
- ⁸²T. Ward, R. R. Benerito, *J. Appl. Polym. Sci.* 21 (1977) 1933-1944.
- ⁸³B. Scrosati, *Chem. Ind.* 79 (1997) 463-465.
- ⁸⁴L. Sun, WO 2005123835 (2005).
- ⁸⁵H. Gan, E. Takeuchi, R. Rubino, US 2003/129500 A1 (2003).
- ⁸⁶C. Vieville, J. W. Yoo, S. Pelet, Z. Mouloungui, *Catal. Lett.* 56 (1998) 245.
- ⁸⁷S. Claude, Z. Mouloungui, J. W Yoo, A. Gaset, US 6,025,504, (1999).
- ⁸⁸F. A. Carey, R. J. Sundberg "Chimie organique avancée. Tome 1. Structure moléculaire et mécanismes réactionnels" 3ème édition. Ed. De Boeck (1996) Bruselas.
- ⁸⁹C. Vriet, Tesis Doctoral "Generalisation de la carbonatation aux substrats polyhydroxylés. Synthèse de carbonates cycliques, linéaires, et mixtes, à partir d'erythritol, de xylitol, et de sorbitol" (2005) Toulouse.
- ⁹⁰C. Kreutzberger, "Chloroformates and Carbonates" *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th Edition, Ed John Wiley&Sons (2001) Nueva York.
- ⁹¹H. J. Buysch, "Carbonic Esters" *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition, Ed. Wiley (2000) Weinheim.
- ⁹²J. B. Bell Jr., N. J. Silver, V. A. Currier, J. D. Malkemus, US 2,915,529 (1959).

-
- ⁹³A. Sugita, Y. Sone, M. Kaeryama, JP 06329663 (1994).
- ⁹⁴Z. Mouloungui, J. W. Yoo, C. Gachen, A. Gaset, EP 0739888 (1996).
- ⁹⁵M. J. Climent, A. Corma, P. de Frutos, S. Iborra, M. Noy, A. Velty, P. Concepción, *Journal of Catalysis* 269 (2010) 140-149.
- ⁹⁶M. Ohno, S. Yamagiwa, US 6,054,596 (2000).
- ⁹⁷G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parzuchowski, M. Sobiecki, *Green Chemistry* 7 (2005) 529-539.
- ⁹⁸S. C. Kim, Y. H. Kim, H. Lee, D. Y. Yoo, B. K. Song, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic* 49 (2007) 75-78.
- ⁹⁹P. Seong, B. W. Jeon, M. Lee, D. Haeng, D. Kim, S. Kwang, S. Kim, S. Han, Y. H. Kim, *Enzyme and Microbial Technology* 48 (2011) 505-509.
- ¹⁰⁰M. G. Álvarez, A. M. Segarra, S. Contreras, J. E. Sueiras, F. Medina, F. Figueras, *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 340-345.
- ¹⁰¹H. Cho, H. Kwon, J. Tharun, D. W. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 679-683.
- ¹⁰²J. R. Ochoa-Gómez, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera-Rodríguez, C. Ramírez-López, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, M. C. Villarán-Velasco, *Appl. Catal. A: General* 366 (2009) 315-324.
- ¹⁰³H. Simanjuntak, F. Stefanus, T. Y. Kim, S. D. Lee, B. Ahn, H. Kim, H. Lee, *Appl Catal. A: General* 401 (2011) 220-225.
- ¹⁰⁴J. Li, T. Wang, *Chemical Engineering and processing* 49 (2010) 530-535.
- ¹⁰⁵J. Li, T. Wang, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 102 (2011) 113-126.
- ¹⁰⁶J. H. Teles, N. Rieer, W. Harder, US 5,359,094 (1994).
- ¹⁰⁷A. Paquin, *Naturforsch.* 1 (1946) 518-523.
- ¹⁰⁸W. Heitz, P. Ball, EP 0013957 (1980).
- ¹⁰⁹R. Saleh, R. C. Michaelson, E. Suciú, B. Kuhlmann, WO 9517369 (1995).
- ¹¹⁰P. Ball, H. Fullmann, W. Heitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 718-720.
- ¹¹¹M. Okutsu, T. Kitsuki, US 6,495,703 (2002).
- ¹¹²T. Sasa, M. Okutsu, JP2009067689 (2009).
- ¹¹³Q. Li, W. Zhang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Cat. Today* 115 (2006) 111-116.
- ¹¹⁴Y. Du, D. L. Kong, H.Y. Wang, F. Cai, J. S. Tan, J. W. Wang, L. N. He, *J. Mol. Catal. A: Chem* 241 (2005) 233-237.
- ¹¹⁵S. Huang, J. Ma, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Commun.* 9 (2008) 276- 280.

- ¹¹⁶K. Tomishige, H. Yasuda, Y. Yoshida, M. Nurunnabi, B. Li, K. Kunimori, *Green Chemistry* 6 (2004) 206-214.
- ¹¹⁷M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito, C. Pastore, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 257 (2006) 149-153.
- ¹¹⁸J. George, Y. Patel, S. Muthukumar, P. Munshi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 304 (2009) 1-7.
- ¹¹⁹A. Dibenedetto, A. Angelini, M. Aresta, J. Ethiraj, C. Fragale, F. Nocito, *Tetrahedron* 67 (2011) 1308-1313.
- ¹²⁰J. C. Scott, K. Spear, G. Jonathan, R. Huddleston, D. Rogers, *Green Chemistry* 7 (2005) 64-82.
- ¹²¹J. L. Wang, L. N. He, X. Dou, F. Wu, *Aust. J. Chem.* 62 (2009) 917-920.
- ¹²²G. Rokicki, J. Pawlicki, W. Kuran, *Polymer Journal* 14 (1982) 839-842.
- ¹²³T. Fujinami, S. Sato, S. Sakai, *Chem. Lett.* (1981) 749.
- ¹²⁴F. Chu, E. Dueno, K. W. Jung, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 1847-1850.
- ¹²⁵K. Teranishi, T. Kayakiri, M. Mizutani, M. Hisamatsu, T. Yamada, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 58 (1994) 1537-1539.
- ¹²⁶F. Kenichi, Y. Shigeo, T. Hideo, K. Hisao, K. Kogyo, K. Zasshi, 63 (1960) 2146-2152.
- ¹²⁷M. Lissel, E. Dehmlow, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1210-1215.
- ¹²⁸T. Fujinami, S. Sato, S. Sakai, *Chem. Lett.* (1981) 749.
- ¹²⁹H. C. Chitwood, US 2,784,201 (1957).
- ¹³⁰G. Steiming, M. Wittwer, US 1,907,891 (1933).
- ¹³¹C. Venturello, R. D'Aloisio, *Synthesis* 1 (1985) 33.
- ¹³²H. Kawanami, Y. Ikushima, JP 022976A1 (2007).
- ¹³³M. A. Casadel, S. Cesa, M. Feroci, A. Inesi, *New J. Chem.* 23 (1999) 433-436.
- ¹³⁴G. Rokicki, W. Kuran, *Bull. Chem. Soc. Jn.* 57 (1984) 1662-1666.
- ¹³⁵D. Srinivas, R. Srivastava, US 7,365,214 (2008).
- ¹³⁶Y. Wu, US 3,923,842 (1975).
- ¹³⁷N. Egbhali, L. Jun, *Green Chemistry* 9 (2007) 213-215.
- ¹³⁸D. Herault, B. Boutty, L. Zander, A. Strube, DE 10143973 (2001).
- ¹³⁹Z. Mouloungui, S. Pelet, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 103 (2001) 216-222.

-
- ¹⁴⁰A. C. Simão, B. L. Pukleviciene, C. Rousseau, A. Tatibouët, S. Kasel, A. Šačkus, A.P. Rauter, P. Rollin, *Lett. Org. Chem.* 3 (2006) 744-748.
- ¹⁴¹J. Rousseau, C. Rousseau, B. Lynikaite, A. Šačkus, C. de Leon, P. Rollin, A. Tatibouët, *Tetrahedron* 65 (2009) 8571-8581.
- ¹⁴²J. R. Ochoa-Gómez, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, C. Ramírez-López, M. Belsue, *Org. Proc. Res. Dev.* 16 (2012) 389-399.
- ¹⁴³M. Taniuchi, T. Inoue, T. Ohsawa, K. Yokoyama, A. Hiwara, M. Toriida, US 5,925,283, (1999).
- ¹⁴⁴http://pdf.marketpublishers.com/trade_cas/r-glycidol_57044-25-4_market_research_report.pdf
- ¹⁴⁵M. Uno, M. Okutsu, US 7,888,517 B2 (2011).
- ¹⁴⁶J. W. Yoo, Z. Mouloungui, A. Gaset, US 6,316,641 B1 (2001).
- ¹⁴⁷H.S. Bevinakatti, A.G. Waite, J. Frank, WO 2008/142374 A1 (2008).
- ¹⁴⁸J. Guan, Y. Song, Y. Lin, X. Yin, M. Zuo, Y. Zhao, X. Tao, Q. Zheng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 6517-6527.
- ¹⁴⁹N. T. Dinh, Z. Mouloungui, P. Marechal, US 7,928,182 B2 (2011).
- ¹⁵⁰W. Fisher, D. Conn, S. Linder, R. Pelley, US 3,954,815 (1976).
- ¹⁵¹J. Kollar, N. J. Wyckoff, US 3,625,981 (1971).
- ¹⁵²N. Kasai, T. Suzuki, Y. Furukawa, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 4 (1998) 237-252.
- ¹⁵³H. A. Bruson, S. Heights, T. W. Riener, US 2,636,040 (1953).
- ¹⁵⁴J. D. Malkemus, V. A. Currier, US 2,856,413 (1958).
- ¹⁵⁵J. Yoo, Z. Mouloungui, A. Gaset, US 6,316,641 (2001).
- ¹⁵⁶H. Lee, J. Jun, S. J. Kim, H. C. Kim, WO/2006/019202 (2006).
- ¹⁵⁷K. E. Marple, T.W. Evans, US 2,248,635 (1941).
- ¹⁵⁸D. R. Knapp, "Handbook of Analytical Derivatization Reactions" Ed. John Wiley&Sons, (1979) Nueva York.
- ¹⁵⁹C. Birkemeyer, A. Kolasa, J. Kopka, *Journal of Chromatography A* 993 (2003) 89-102.
- ¹⁶⁰J. W. Danielson, R. P. Snell, G. S. Oxborrow, *Journal of Chromatographic Science* 28 (1990) 97-101.
- ¹⁶¹Y. Schuchardt, R. Sercheli, R. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 199-210.
- ¹⁶²S. Bancquart, C. Vanhove, U. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A2*: 18 (2001) 1-11.

- ¹⁶³M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka, *Fuel* 87 (2008) 2798-2806.
- ¹⁶⁴G. Arzamendi, E. Arguiñarean, I. Campo, S. Zabala, L.M. Gandía, *Catal. Today* 133 (2008) 305-313.
- ¹⁶⁵P. L. Dehepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa, A. Fukuoka, *Catal. Lett.* 102 (2005) 163-169.
- ¹⁶⁶K. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, S. Yamanaka, J. Hidaka, *Appl. Catal. A*: 334 (2008) 357-365.
- ¹⁶⁷M. Kouzu, S. Yamanaka, J. Hidaka, M. Tsunomori, *Appl. Catal. A*: 355 (2009) 94-99.
- ¹⁶⁸M. López Granados, D. Martín Alonso, I. Sádaba, R. Mariscal, P. Ocón, *Appl. Catal. B*: 89 (2009) 265-272.
- ¹⁶⁹L. Wang, J. Li, Y. Lin, C. Chen, *J. Membr. Sci.* 305 (2007) 238-246.
- ¹⁷⁰C. Murugan, H. Bajaj, *Indian Journal of Chemistry* 49 (2010) 1182-1188.
- ¹⁷¹R. A. Grey, US 5,091,543 (1992).
- ¹⁷²L. Zhang, W. Guo, D. Liu, J. Yao, L. Ji, N. Xu, E. Min, *Energy & Fuels* 22 (2008) 1353-1357.
- ¹⁷³J. P. Liu, W.V. Wilding, N. F. Giles, R. L. Rowley, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 41-45.
- ¹⁷⁴S. Sandler, F. R. Berg, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 4 (1966) 1253-1259.
- ¹⁷⁵S. A. Lermontov, T. N. Velikokhat'ko, S. L. Zavorin, *Russ. Chem. Bull.* 47 (1998) 1405-1406.
- ¹⁷⁶Z. Xi, Y. Xiangui, C. Tong, Z. Yi, W. Gongying, *Chin. J. Catal.* 30 (2009) 7-8.
- ¹⁷⁷Y. Z. Zhang, Y. E. Feng, Y. Z. Pan, R. He, *Chi. Chem. Lett.* 13 (2002) 1047-1050.
- ¹⁷⁸Y. Kishimoto, I. Ogawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 8155-8162.
- ¹⁷⁹T. Mizuno, N. Okamoto, T. Ito, T. Miyata, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 1051-1053.
- ¹⁸⁰E. R. Pérez, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, L. G. M. de Macedo, U. P. Rodríguez-Filho, J. C. Launay, D. W. Franco, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 8005-8011.
- ¹⁸¹N. Eghbali, C.-J. Li, *Green Chemistry* 9 (2007) 213-215.
- ¹⁸²M. North, R. Pasquale, C. Young, *Green Chemistry* 12 (2010) 1514-1539.
- ¹⁸³D. J. Heldebrant, P.G. Jessop, C.A. Thomas, C.A. Eckert, C.L. Liotta, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 5335-5338.
- ¹⁸⁴http://www.huntsman.com/performance_products/Media/JEFFSOL%C2%AE_Glycerine_Carbonate.pdf

- ¹⁸⁵H. Strathmann, B. Bauer, H.J. Rapp, *Chemtech* 23 (1993) 17-24.
- ¹⁸⁶J. B. Conant, O. R. Quayle, *Org. Synth.* 2 (1922) 33-34.
- ¹⁸⁷J. J. McKetta, W. A. Cunningham, "Encyclopedia of Chemical Processing and Design" Ed. Marcel Decker (1984) Nueva York.
- ¹⁸⁸J. Hu, J. Li, Y. Gu, Z. Guan, W. Mo, Y. Ni, T. Li, G. Li, *Appl. Catal. A*: 386 (2010) 188-193.
- ¹⁸⁹(a) M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, A. Angelini, B. Aresta, I. Pápai, *J. Catal.* 269 (2010) 44-52. (b) M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, C. Cuocci, B. Aresta, S. Cometa, E. de Giglio, *Catal. Today* 137 (2008) 125-131. (c) A. Dibenedetto, M. Aresta, C. Fragale, M. Distaso, C. Pastore, A. M. Venezia, C. J. Liu, M. Zhang, *Catal. Today* 137 (2008) 44-51.
- ¹⁹⁰N. T. Nguyen, Y. Demirel, *Int. J. Chem. React. Eng.* 9 (2011) article A108.
- ¹⁹¹a) R. Tesser, E. Santacesaria, M. di Serio, G. di Nuzzi, V. Fiandra, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6456-6465. (b) E. Santacesaria, R. Tesser, M. di Serio, L. Casale, D. Verde, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 964-970. (c) R. Tesser, M. di Serio, R. Vitiello, V. Russo, E. Ranieri, E. Speranza, E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2011) Just accepted manuscript, DOI 10.1021/ie201629z.
- ¹⁹²P. Krafft, P. Gilbeau, B. Gosselin, S. Claessens, WO 054167 A1 (2005).
- ¹⁹³V. Calvino-Casilda, G. Mul, J. F. Fernández, F. Rubio-Marcos, M. A. Bañares, *Appl. Catal. A*: 409 (2011) 106-112.
- ¹⁹⁴C. Hammond, J. A. Lopez-Sanchez, M. Hasbi Ab Rahim, N. Dimitratos, J. R. Jenkins, A. F. Carley, Q. He, D. W. Knight, G. H. Hutchings, *Dalton Trans.* 40 (2011) 3927-3937.
- ¹⁹⁵L. Wang, Y. Ma, Y. Wang, S. Liu, Y. Deng, *Catal. Commun.* 12 (2011) 1458-1462.
- ¹⁹⁶J. L. Dubois, M. Aresta, EP 2174937 A1 (2010).
- ¹⁹⁷H. Cho, H. M. Kwon, J. Tharun, D. W. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (2010) 679-683.
- ¹⁹⁸M. Du, Q. Li, W. Dong, T. Geng, Y. Jiang, *Res. Chem. Intermed.* (2011) (published on line Nov 26) DOI 10.1007/s11164-011-0443-3.
- ¹⁹⁹A. Takagaki, K. Iwatani, S. Nishimura, K. Ebitani, *Green Chemistry* 12 (2010) 578-581.
- ²⁰⁰R. Bai, S. Wang, F. Mei, T. Li, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 777-781.
- ²⁰¹M. Malyaadri, K. Jagadeeswaraiyah, P. Sai, N. Lingaiah, *Appl. Catal. A*: 401 (2011) 153-157.
- ²⁰²K. H. Lee, C. H. Park, E. Y. Lee, *Bioprocess Biosyst. Eng.* 33 (2010) 1059-1065.
- ²⁰³C. Chiappe, S. Rajamani, *S. Pure Appl. Chem.* ASAP article (2011) (web) DOI:10.1351/PAC-CON-11-07-06.
- ²⁰⁴<http://www.lse.co.uk/SharePrice.asp?shareprice=CAO>

- ²⁰⁵O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, J. R. Ochoa-Gómez, A. Pesquera-Rodríguez, C. Ramírez-López, A. Alonso-Vicario, J. Torrecilla-Soria, *J. Chem. Tech. Biotech.* 85 (2010) 1663-1670.
- ²⁰⁶K. Koseev, N. S. Koseva, K. D. Troev, *React. Kinet. Catal. Lett.* 79 (2003) 11-18.
- ²⁰⁷J. R. Ochoa-Gómez, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, C. Ramírez-López, J. Nieto-Maestre, B. Maestro-Madurga, M. Belsué, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 505-511.
- ²⁰⁸D. J. Darensbourg, N. W. Stafford, T. Katsurao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 104 (1995) LI-L4.
- ²⁰⁹W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2207-2221.
- ²¹⁰P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* 95 (1995) 259-272.
- ²¹¹L. N. He, H. Yasuda, T. Sakakura, *Green Chemistry* 5 (2003) 92-94.
- ²¹²D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coordination Chemistry Reviews* 153 (1996) 155-174.
- ²¹³Y. Roman-Leshkov, M. E. Davis, *ACS Catal.* Just Accepted Manuscript DOI:10.1021/cs200411d.
- ²¹⁴X. Zhao, N. Sun, S. Wang, F. Li, Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1365-1369.
- ²¹⁵Q. Cai, C. Jin, B. Lu, H. Tangbo, Y. Shan, *Catalysis Letters* 103 (2005) 225-228.

ARTÍCULOS PUBLICADOS

El auge de la producción y consumo de biocombustibles en los países industrializados ha generado excedentes de glicerol, lo que ha posibilitado que se multipliquen las posibilidades de su utilización como molécula plataforma en síntesis orgánica.

A su vez, el CO₂ es una molécula que también focaliza la atención mundial debido, por una parte a sus implicaciones directas en el efecto invernadero y, por otra, a que su amplia disponibilidad y bajo coste la convierte en una posible materia prima en la fabricación de productos químicos si se desarrollan métodos para activarla, y así anular su falta de reactividad.

Entre los posibles productos de glicerol y CO₂, el carbonato de glicerol ha suscitado gran interés internacional en los últimos años debido principalmente a las propiedades de esta molécula, y a la gran variedad de usos y aplicaciones derivadas de ellas.

La obtención directa de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO₂ sería un hito en la industria química. Sin embargo, presenta hoy día importantes limitaciones ya que hasta ahora se han obtenido muy bajos rendimientos en condiciones de operación muy rigurosas y, por tanto, costosas.

Por ello, en esta tesis se proponen diferentes alternativas de producción de carbonato de glicerol, a partir de intermedios derivados de glicerol y CO₂, fácilmente sintetizables y mucho más reactivos que los primeros. Como derivados del glicerol se propone 3-cloro-1,2-propanodiol (HAL), y como derivados del CO₂, carbonato de dimetilo (DMC), y carbonato y bicarbonato de potasio (K₂CO₃ y KHCO₃). En las rutas estudiadas se ha buscado desarrollar procesos técnica y medioambientalmente eficientes, primándose en consecuencia el desarrollo de procesos catalíticos y exentos de disolventes.