

Puesta a punto
de un proceso de transformación
de la glicerina en compuestos de interés,
en fase líquida, empleando catalizadores heterogéneos

Rafael Carlos Estévez Toledano

Departamento Química Orgánica (Universidad de Córdoba)

ÍNDICE

RESUMEN	3
1.- INTRODUCCIÓN	4
2.- PARTE EXPERIMENTAL	12
2.1. Síntesis de los catalizadores.....	12
2.2. Caracterización de catalizadores.....	13
2.2.1. Caracterización textural y estructural.....	13
2.2.2. Propiedades ácido-base	14
2.3 Reacción de deshidratación de glicerina en fase líquida	17
3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
3.1. Caracterización	20
3.1.1 Propiedades texturales y estructurales.....	20
3.1.2. Propiedades ácido-base	23
3.2. Reacción de deshidratación de glicerina en fase líquida	34
a) Productos de reacción	34
b) Experiencias realizadas	36
CONCLUSIONES.....	43
BIBLIOGRAFÍA	45

RESUMEN

El trabajo de investigación que se presenta forma parte de un Proyecto que tiene como fin valorizar la glicerina obtenida, en grandes cantidades, en la obtención de biodiesel. En concreto, se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de doble deshidratación intramolecular de la glicerina que rinde acroleína (propenal) en fase líquida. Se ha puesto a punto el sistema de reacción a fin de obtener el máximo rendimiento a acroleína empleando calefacción convencional y/o por microondas y se han utilizado sólidos con propiedades ácidas, Brönsted y/o Lewis, como fosfato de aluminio amorfo sintético, sometido a diferentes tratamientos térmicos, y zeolitas comerciales tipo HY y ZSM-5, con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Las propiedades ácidas, número de centros ácidos, fortaleza y naturaleza de los mismos, se han determinado por termodesorción programada de piridina y espectroscopia infrarroja de reflexión difusa empleando piridina como molécula sonda, así como por la reacción de transformación del 2-propanol.

1.- INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el petróleo es el principal recurso energético en el mundo, sin embargo, su disponibilidad es limitada, ya que se trata de una fuente de energía no renovable, por lo tanto, la búsqueda de una nueva fuente de energía renovable, que pueda hacer frente, parcial o totalmente la demanda de petróleo, es de un interés primordial [1,2].

Con el objetivo de hacer frente a esta previsible reducción de los recursos fósiles, se está llevando a cabo la explotación de biomasa y derivados de la misma, especialmente en las dos últimas décadas, para obtener productos que puedan ser utilizados tanto en el campo de la química como en el de los combustibles [3-6].

Uno de los productos que se está obteniendo en mayor proporción es el biodiesel. El proceso de producción de biodiesel tiene como principal subproducto la glicerina (1, 2, 3-propanotriol), compuesto que se genera en una proporción aproximada del 10% en peso, es decir, al producir una cantidad de aproximadamente una tonelada de biodiesel se producen 100 kg de glicerina [7,8]. Este aumento en la producción de glicerina ha provocado que el valor de la misma en el mercado haya descendido [1-3].

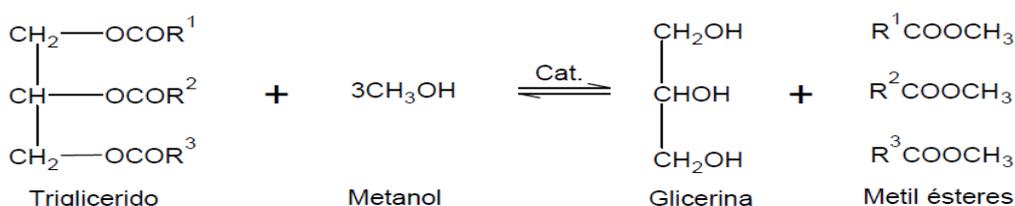


Figura 1. Trans-esterificación de biomasa con metanol, para dar glicerina y metil ésteres.

La producción de glicerina en Estados Unidos alcanza una media de más de 350.000 toneladas por año y, según los datos de European Biodiesel Board, solo en la Unión Europea, la producción de biodiesel pasó de tres millones de toneladas en 2005 a cerca de 10 millones en el año 2010, lo que significó una producción de un millón de toneladas de glicerina dicho año. Estos niveles de producción se verán aún más incrementados dado que el uso de biodiesel está cada vez en un mayor auge. De esta

forma, en la Unión Europea la puesta en práctica de la directiva, 2009/28/CE, que fomenta el uso de energía procedente de fuentes renovables, supondrá que la cuota de energía procedente de tales fuentes en todos los tipos de transporte en 2020 será como mínimo equivalente al 10% del consumo final de energía en el transporte en cada país comunitario (mientras que en 2010 el porcentaje estimado era del 5,75%).

La gran cantidad de glicerina producida y el elevado nivel de pureza requerido por industrias como la cosmética y la farmacéutica hacen inviable, para muchas industrias, establecer procesos de purificación de dicha glicerina ya que presenta un elevado coste. Debido al crecimiento en la producción de biodiesel en la última década, se ha generado un excedente de glicerina que, en un futuro cercano, los usos tradicionales no podrán absorber [1, 4, 5]. Esto hace que la disponibilidad de grandes cantidades de glicerina, muy barata, esté forzando el desarrollo de nuevos procesos para lograr su utilización energética o química. Por tanto, encontrar alternativas a la incineración de la glicerina podría no solo aumentar su valor sino también mejorar la viabilidad económica de la producción de biodiesel y la cadena de suministros de biocombustibles [9].

Así, de igual modo que en las refinerías existe una petroquímica fundamentada en unos pocos compuestos orgánicos, la glicerina podría ser el compuesto base de una “oleoquímica” derivada de una biorefinería. Además, al igual que sucede con la gran mayoría de los procesos que constituyen la petroquímica la transformación de la glicerina se llevaría a cabo mayoritariamente mediante procesos catalizados heterogéneamente como se pone de manifiesto en las revisiones que muy recientemente se han publicado al respecto [10,11].

La catálisis se considera el «pilar fundacional» de la Química Sostenible, por ello, los procesos catalíticos de transformación de la glicerina son un claro exponente de puesta en práctica de la Química Verde y de la contribución, por tanto, al desarrollo sostenible. De hecho, los principios de la Química Verde formulados por Anastas y Warner [5] al final del siglo pasado se pueden resumir en el siguiente enunciado “diseñar metodologías de síntesis que empleen eficazmente las materias primas, preferentemente renovables, y que reduzcan o eliminen la generación de productos, subproductos, procesos o cualquier otra forma de actuación química que genere toxicidad”.

La transformación de la glicerina podría conducir a productos químicos interesantes como la acroleína (propenal), el propanodiol o la epiclorhidrina (1-cloro-2,3-epoxipropano) [12]. Sin embargo, la conversión de glicerina podría conllevar un problema intrínseco, y es que debido a la presencia de grupos hidróxidos primarios y secundarios con diferente reactividad, puede inducir a problemas de selectividad tanto en las reacciones redox como en las ácido-base.

Como podemos ver en la Figura 1 [7], Existen diversas transformaciones catalizadas de la glicerina que se han investigado o están siendo investigadas.

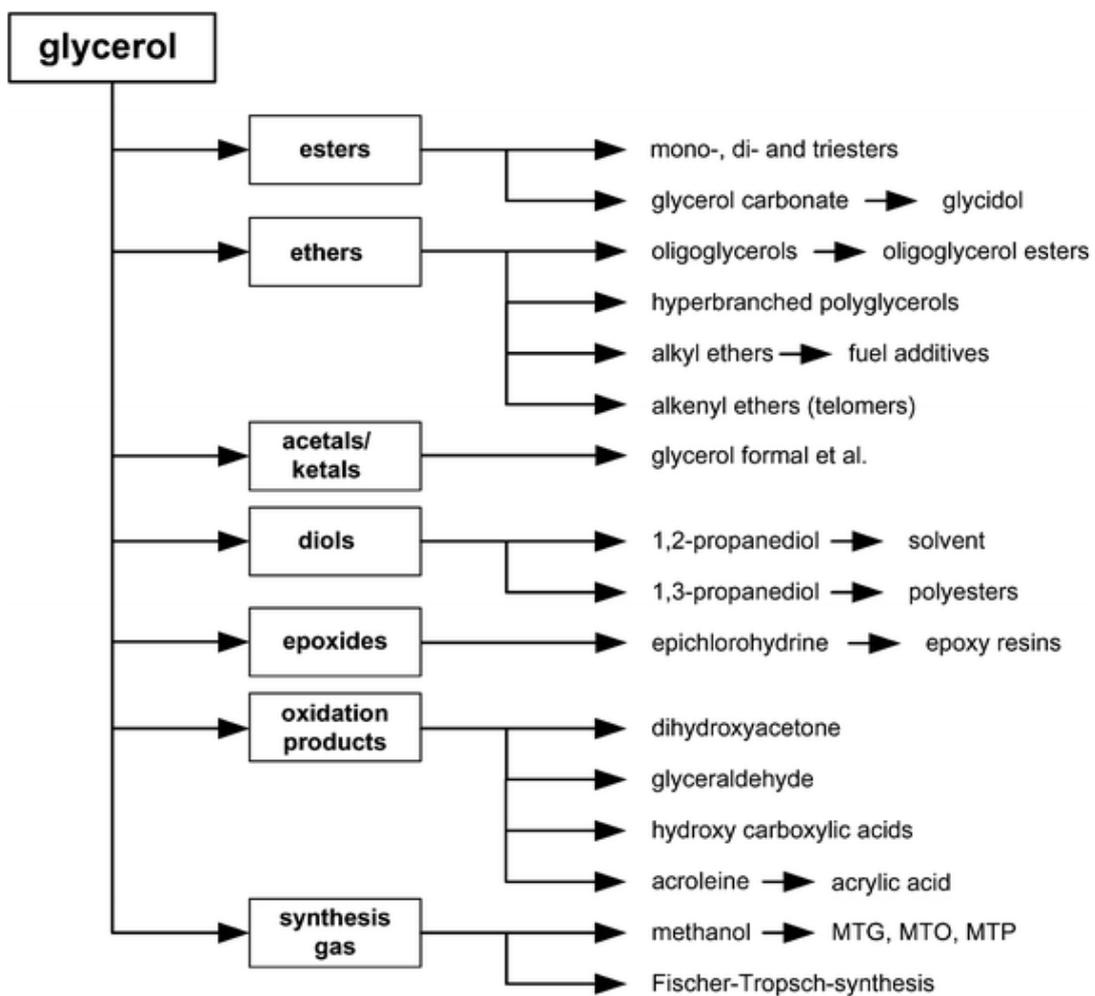


Figura 2. Recopilación de las principales rutas de obtención de compuestos a partir de glicerina.

Entre estas principales rutas, podemos destacar las reacciones catalizadas por ácidos, las más conocidas son la condensación para formar dímeros lineales o cíclicos y

oligómeros [13,14]. La que va a estar en mayor medida, ligada a nuestro estudio será, la deshidratación de dicha glicerina para formar acroleína y otros compuestos relacionados.

La acroleína (propenal), es un intermedio ampliamente usado por la industria química para la producción de ésteres del ácido acrílico (acrilatos), detergentes, medicinas, etc. Se usa también en el tratamiento de aguas y en la industria del petróleo como biocida. La acroleína refinada se usa para la síntesis de metionina, fragancias y colorantes. Además, más del 85 % del ácido acrílico producido a nivel mundial se obtiene por oxidación de la acroleína. La conversión de glicerina en acroleína abriría, por tanto, una nueva ruta para la producción de monómeros de acrilato a partir de materias primas renovables [12,15,16], así como una vía para la utilización de los abundantes recursos de glicerina que existen en la actualidad.

Asimismo, supondría una alternativa interesante al método utilizado actualmente en su obtención, que consiste en la oxidación de propileno empleando como catalizador óxidos mixtos del tipo Bi-Mo(W)-O, tal como se muestra en la Figura 3.

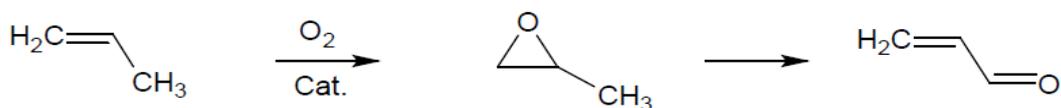


Figura 3. Actual método de obtención de acroleína a partir de propileno

Por este último proceso se obtiene acroleína con una selectividad del 85% con un valor de conversión de propileno del 95% [17]. Sin embargo, al ser un proceso derivado del petróleo, tiene una gran dependencia de los precios de éste y el uso de propileno contribuye directamente a la gran cantidad de dióxido de carbono emitido por las industrias en la atmósfera. Por estos motivos, el desarrollar un proceso para la obtención de acroleína a partir de glicerina tendría como resultado el ahorro de petróleo y supondría un beneficio desde el punto de vista medioambiental.

La reacción de obtención de acroleína a partir de glicerina supone una doble deshidratación, como podemos ver en la Figura 4.

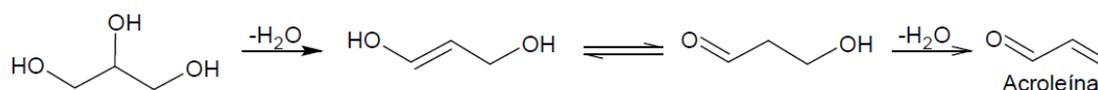


Figura 4. Representación esquemática de la doble deshidratación de glicerina a acroleína

La deshidratación de glicerina a acroleína es conocida desde el siglo XIX. En 1918, Sabatier and Gaudion [18] informaron de la síntesis de acroleína, con un rendimiento del 10%, por la deshidratación de glicerina en fase gaseosa usando como catalizador Al_2O_3 o UO_2 a 360 y 350 °C, respectivamente, con etanol, agua, y alcohol alílico como subproductos. En 1928, Freund publicó que se puede producir acroleína pura a partir de glicerina usando sílice de diatomeas a 180 °C [19]. Ya en 1930 la empresa Schering-Kahlbaum [20] patentó un proceso de obtención de acroleína con un rendimiento del 80% usando como catalizadores fosfatos metálicos, de Cu o Li, impregnados sobre piedra pómez a temperatura entre 300 y 600°C. 18 años más tarde, Hoyt y Manninen [21] propusieron un método para producir acroleína utilizando como catalizadores sólidos basados en el ácido fosfórico. Heinemann y colaboradores [22] estudiaron la deshidratación de distintos compuestos orgánicos (incluyendo glicerina) con catalizadores de bauxita activada y observando un rendimiento a acroleína del 42% a 430°C. En 1993, Degussa [23] informó de un proceso para producir acroleína en fase líquida o gaseosa utilizando sólidos ácidos como catalizadores, mostrando que soluciones acuosas de glicerina (10-40 % en peso) se pueden convertir en acroleína a temperaturas de 180-340°C en fase líquida o a 250-340 °C en fase gaseosa.

En la actual década, esta reacción ha ganado un inmenso interés tanto académica como industrialmente. Un catalizador muy utilizado ha sido el sistema WO_3/ZrO_2 . Así, Dubois y col [24,25] describieron por primera vez su uso para la deshidratación de glicerina en fase gaseosa, obteniendo un rendimiento a acroleína del 73-80% con una conversión del 100% de glicerina. Arda Ulgen y col. [26] lograron un valor de rendimiento a acroleína del 75% con conversión total de glicerina mientras que Xu y col. [27] emplearon WO_3/ZrO_2 del 15% en peso obteniendo un rendimiento del 65%. Por otra parte Matsunami y col. [28] patentaron un proceso en el que se utilizaba como catalizador un “composite” de Si, P, Cs alcanzándose un rendimiento a acroleína del 61.2%. A su vez, Li [29] patentó la misma reacción utilizando zeolitas ácidas obteniendo el rendimiento más alto, 82.1%, con ZSM-11 a 320 °C.

En fase líquida, se han empleado sobre todo catalizadores tipo mordenita, Li_3PO_4 y FePO_4 aunque el mayor rendimiento obtenido ha sido del 36% [4], sin embargo, la reacción en fase gaseosa es más ventajosa para la producción de acroleína que la reacción en fase líquida, porque las condiciones son más fácilmente modulables, obteniéndose mayor conversión, rendimiento y selectividad a acroleína en fase gas que en fase líquida. También, se ha descrito la reacción a otras condiciones experimentales como es en presencia de agua supercrítica (250-390°C y 25-35 MPa) y con una concentración baja de ácidos minerales, como H_2SO_4 , o de sales como ZnSO_4 [30-32].

En general, para la producción de acroleína se requiere catalizadores ácidos, siendo la acidez óptima la comprendida en el rango $-8.2 < H_0 \leq -3.0$ (H_0 es la función de acidez de Hammett) y los centros ácidos de Brönsted más efectivos que los de Lewis [27, 4, 33-42]. En este sentido catalizadores con un valor de H_0 entre -3 y -10 se pueden obtener a partir de materiales silíceos naturales o sintéticos, de zeolitas ácidas o de soportes minerales (TiO_2 , Al_2O_3 y ZrO_2) impregnados con grupos funcionales ácidos como sulfato, fosfato, wolfratos, molibdatos o heteropoliácidos.

La principal ventaja de llevar a cabo la reacción mediante catálisis heterogénea, es que al finalizar la reacción, el catalizador se puede recuperar de una forma tan sencilla, como puede ser una filtración a vacío, pudiéndose reutilizar en reacciones posteriores. Utilizando catálisis homogénea empleando, por ejemplo, ácido sulfúrico como catalizador en fase líquida, es necesario realizar una extracción líquido-líquido para eliminar el ácido, y para ello necesitamos utilizar un disolvente orgánico que sea adecuado no solo en la extracción en sí, sino que también permita una buena separación respecto de los productos cuando se pretendan identificar por cromatografía de gases o bien por gases-masas, lo cual resulta bastante complejo debido a la solubilidad que presenta la acroleína.

Por otro lado, la mayor desventaja de los catalizadores heterogéneos reside en la formación de una gran cantidad de subproductos (25-40%) y una progresiva desactivación del catalizador [33]. Entre los subproductos que se han descrito se encuentran: hidroxipropanona; propanaldehído; acetaldehído; acetona; aductos de la acroleína con glicerina; productos de la policondensación de glicerina y éteres cíclicos de glicerina, tal como puede verse en la Figura 5.

comparativo, se emplearán zeolitas con diferentes relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para analizar cómo influye esta relación en la reacción que ha sido objeto de estudio.

Para ello, se ha analizado la estructura de los catalizadores empleados por diferentes técnicas y sus propiedades ácidas por diferentes métodos. Así, el número de centros ácidos, de naturaleza, Lewis y Brönsted, se ha determinado por termodesorción de piridina (TPD) y espectroscopia IR de reflectancia difusa (DRIFT) empleando piridina como molécula sonda. Asimismo, se ha empleado la reacción test de descomposición de isopropanol.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de los catalizadores

El fosfato de aluminio se obtuvo mediante un método sol-gel, siguiendo el procedimiento que se indica en la Figura 7 [46]:

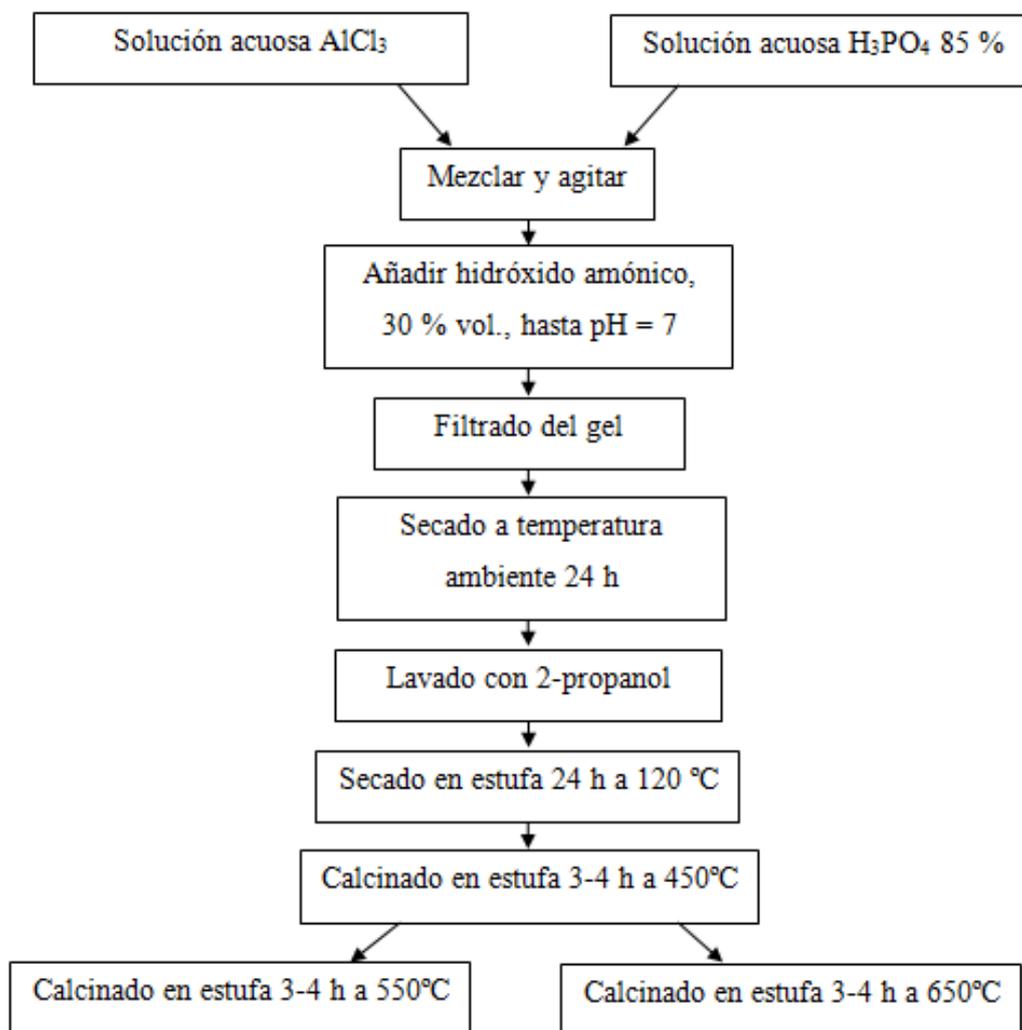


Figura 6. Esquema del procedimiento de síntesis de catalizadores por el método de gelificación

Dicho método de gelificación consiste en la precipitación del fosfato de aluminio a partir de ácido ortofosfórico (85% en peso) y una disolución acuosa 1 M de tricloruro de aluminio en cantidad estequiométrica a fin de obtener una relación molar $\text{P}/\text{Al} = 1$, neutralizando lentamente con hidróxido amónico, hasta alcanzar un pH final entre 6 y 7.

El gel así obtenido se deja en reposo 24 horas, y se filtra a vacío, lavándolo varias veces con alcohol isopropílico. Una vez filtrado, el sólido es secado a temperatura ambiente, durante varios días, y se mantiene adicionalmente, en estufa a 120 °C, entre 7 y 24 horas. Posteriormente, el sólido es calcinado, en aire, a 450°C o 650°C durante 3-4 horas, y, finalmente, tamizado para obtener un tamaño de partícula inferior a 0.149 mm.

Para distinguir el tratamiento térmico al que ha sido sometido el fosfato de aluminio, se nombrará por su correspondiente fórmula, seguida de un número que indica la temperatura de calcinación: AlPO_4450 y AlPO_4650 .

Las zeolitas empleadas, son comerciales de la casa Zeolyst. Dos de ellas son zeolitas ZSM-5 con distinta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se nombrarán como ZSM-5 y la relación entre paréntesis: ZSM-5(50) y ZSM-5(30). También se ha utilizado una zeolita HY (5.2). Para su activación, el único tratamiento que se ha seguido ha sido su calcinación a 600 °C, lo cual no provoca un cambio en su estructura.

2.2. Caracterización de catalizadores

2.2.1. Caracterización textural y estructural

Las propiedades texturales se han determinado a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), utilizando un sistema automático Micromeritics ASAP 2000. Previamente, las muestras fueron desgasificadas a 0,1 Pa. Tanto el nitrógeno como el helio, utilizado para la medida del espacio muerto, son de alta pureza (>99,995 %). La distribución del tamaño de poro se ha calculado utilizando el método de *Barrett, Joyner y Halenda* (BJH), asumiendo un modelo de poro cilíndrico [47]. Las superficies BET fueron calculadas en el intervalo de $p/p_0 = 0.05-0.30$, suponiendo que la molécula de nitrógeno ocupa un área de $16,2 \text{ \AA}^2$.

Por su parte, los difractogramas de rayos X (XRD) se han obtenido con un difractómetro Siemens D-5000, equipado con un sistema de control automático. Se ha utilizado un filtro de Ni, monocromador de grafito y la radiación K_α del Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), a 35 kV y 20 mA. En todos los casos, se realizó un barrido $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, a una

velocidad de goniómetro de 2°/min. Los espectros cristalinos obtenidos se han comparado con estándares JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.2.2. Propiedades ácido-base

a) Termodesorción programada de piridina (TPD)

La desorción a temperatura programada (TPD) es una de las técnicas más ampliamente usadas y más flexibles para caracterizar los sitios ácidos en las superficies de los catalizadores.

Los experimentos de desorción térmica programada “TPD” de los distintos catalizadores se han llevado a cabo en un aparato procedente de la firma comercial PID Eng&Tech equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). En la Figura 7 se muestra el esquema y una fotografía del equipo.

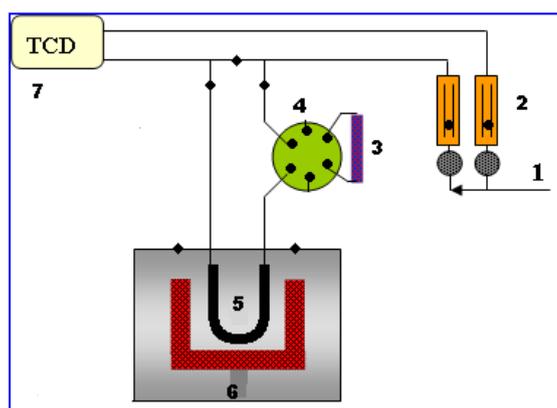


Figura 7. Esquema del dispositivo experimental usado para llevar a cabo los espectros de TPD. 1. Gas portador; 2. Control de flujo; 3. Bucle de inyección; 4. Válvula de 6 vías; 5. Portamuestras; 6. Horno; 7. Detector TCD.

Con el fin de obtener el perfil, los experimentos se llevan a cabo con 50 mg del sólido, se introduce en un portamuestras de cuarzo con forma de U. La temperatura de la muestra se mide mediante un termopar tipo K introducido en el lecho del catalizador.

El proceso al que se somete el catalizador consta de seis etapas, la primera de ellas es un pretratamiento en el que, con una velocidad de 20°C/min, la muestra alcanza una temperatura de 350°C, bajo un flujo de helio. Esta etapa tiene como objetivo eliminar el agua de la muestra. A continuación, se disminuye la temperatura hasta temperatura ambiente y se permite el paso de piridina a través de la muestra, abriendo la

válvula de inyección, hasta que se satura. El tiempo requerido es de 30 minutos. Posteriormente, se eleva la temperatura hasta 50°C en orden a eliminar la piridina fisisorbida.

En la quinta etapa, tiene lugar la desorción de la piridina quimisorbida al aumentar gradualmente la temperatura hasta 400°C a una velocidad de 10°C/min. Por último, hay una etapa de seguridad en la que se baja la temperatura y los flujos de gases se cortan.

Previamente, se ha realizado una calibración que permite obtener la cantidad de piridina quimisorbida y, por ende, la acidez total de los sólidos. Además esta acidez es el resultado de la valoración de centros de Lewis y de Brönsted. El error estimado en las medidas es del 5%.

b) Espectroscopía infrarroja de reflexión difusa

Los espectros de IR se han llevado a cabo con un espectrofotómetro infrarrojo (ABB Bomen MB Series) equipado con una "cámara ambiental" (SpectraTech, P/N 0030-100) incluyendo un dispositivo de reflexión difusa, con una resolución de 8 cm⁻¹ y 256 barridos por término medio. La muestra es purgada con un flujo de nitrógeno (50 mL/min, deshidratado y deoxigenado) durante las medidas.

Los espectros se han efectuado en un intervalo de número de onda de 4000-600 cm⁻¹. La cámara de control ambiental permite realizar los espectros hasta temperaturas de 400°C. Asimismo, permite tanto el paso de los gases de reacción a través de la muestra como la evacuación de la misma. El control de temperatura ha sido realizado insertando, directamente, un termopar en el interior de la muestra.

Previo al análisis de IR, los sólidos se tratan, térmicamente, a 350°C durante 60 minutos. A continuación, se adquiere el espectro de referencia a 350°C y se baja hasta temperatura ambiente. Una vez que ha bajado a temperatura ambiente, se produce la adsorción de piridina sobre la superficie del catalizador durante 30 min. Se lleva de nuevo el catalizador al espectrofotómetro infrarrojo y se alcanza una temperatura de 50°C. El catalizador se mantiene a esta temperatura durante 30 min y se efectúa, posteriormente, el espectro a dicha temperatura. A los 60 min, se vuelve a realizar otra

medida. Posteriormente, se sube la temperatura hasta 150°C y se repite nuevamente el proceso, y lo mismo sucede a 200°C y a 300°C.

c) **Reacción test isopropanol**

La reacción del isopropanol se ha llevado a cabo en un reactor microcatalítico tubular de lecho fijo y flujo continuo, a presión atmosférica. El análisis de la alimentación y de los productos se realizó en línea por Cromatografía de gases empleando un cromatógrafo equipado con dos detectores uno de ionización de llama (FID) y otro de conductividad térmica (TCD). Todo el equipo está controlado por un sistema informático.

El isopropanol es inyectado a una velocidad constante de 0.6 mL/h empleando una bomba de desplazamiento positivo para líquidos (Perfusor VI B. Braun) equipada con una jeringa de 50 mL que proporciona caudales desde 0,6 a 600mL/h. El isopropanol se introduce en el vaporizador a una temperatura de 160°C donde es arrastrado por N₂ al reactor.

El Cromatógrafo de gases dispone de una columna capilar DB-WAX (100%, polietilenglicol) de 60m de longitud, 0,25mm de diámetro y 0,25µm de espesor. La columna, donde se separan el reactante y todos los productos de reacción, está conectada al detector de ionización de llama FID, que está a una temperatura de 250°C. El paso por esta columna está regulado con una válvula de 6 vías que posee también el cromatógrafo.

Para cada procedimiento experimental se ha utilizado 0.02 g de catalizador, el cual se localiza en la parte central del microreactor, entre un lecho de lana de vidrio y de bolitas de vidrio para que se difunda adecuadamente. Previo a la reacción, se realiza un pretratamiento del catalizador a 300°C durante 30 minutos con un flujo de 20 mL/min de N₂ que actúa como gas portador. A continuación, se baja la temperatura hasta la temperatura de reacción 170, 190, 210 y 230°C y se inyecta el isopropanol 0.6mL/h cada 10 minutos durante una hora, es decir, un total de 6 análisis.

Para la expresión de los resultados experimentales, se han utilizado las siguientes ecuaciones en el cálculo de la conversión de isopropanol (X_{ISO}), rendimiento (R_i) y selectividad (S_i) a los productos de reacción:

$$X_{ISO} = \frac{\text{moles de 2 - propanol transformados}}{\text{moles de 2 - propanol alimentados}} \cdot 100$$

$$R_i = \frac{\text{moles de producto } i \text{ obtenidos}}{\text{moles de 2 - propanol alimentados}} \cdot 100$$

$$S_i = \frac{\text{moles de producto } i \text{ obtenidos}}{\text{moles de 2 - propanol transformados}} \cdot 100$$

Para el cálculo de las velocidades de transformación del 2-propanol, así como para la formación de los distintos productos se ha empleado la siguiente ecuación:

$$v = \frac{X_{ISO}}{100 \cdot w} \cdot F$$

Siendo X_{ISO} , la conversión del isopropanol, W el peso de catalizador empleado y F el flujo de isopropanol alimentado (0.6 mL/h).

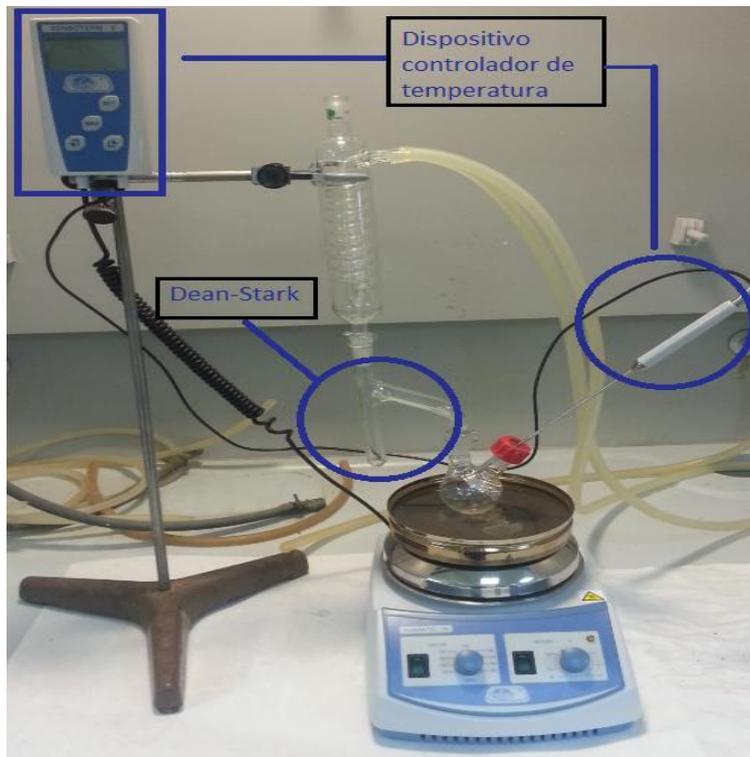
2.3 Reacción de deshidratación de glicerina en fase líquida

La reacción de deshidratación de la glicerina en fase líquida se ha llevado a cabo en un matraz de fondo redondo, empleando tanto calefacción convencional (en placa y en manta calefactora) como calefacción por microondas. En este último caso, el equipo empleado es de la marca CEM-discover y consta de un microondas acoplado online con un ordenador, desde el cual se controlan las condiciones experimentales de presión, temperatura y potencia. En nuestro caso, las distintas experiencias se realizaron a presión atmosférica en modo de trabajo *OPEN VESSEL*.

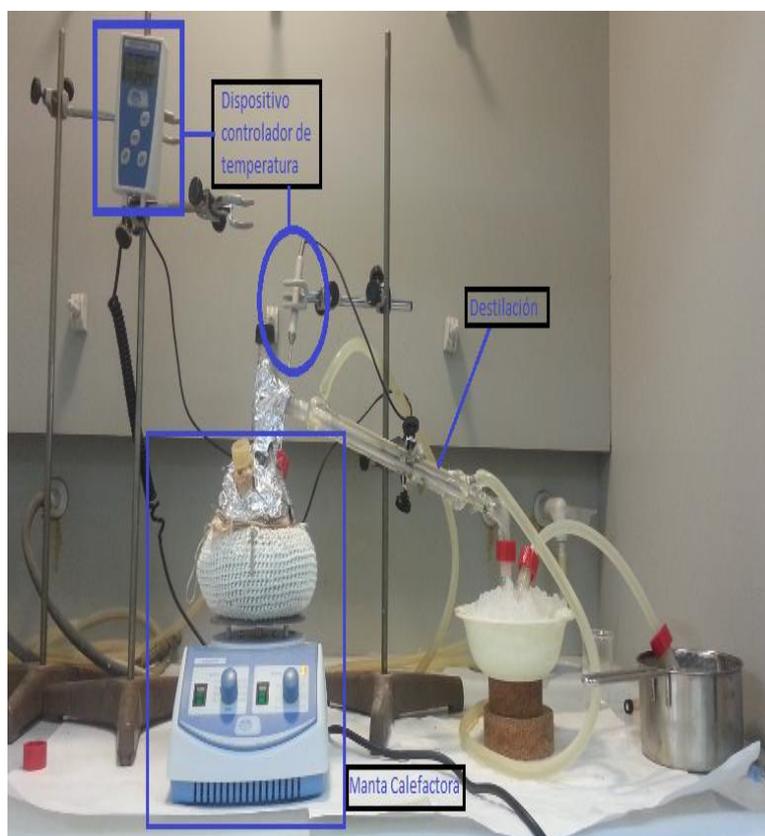
Además, se han empleado diferentes métodos para coleccionar los productos, lo cual resulta necesario porque, debido a las altas temperaturas se puede producir polimerización de la acroleína y de la propia glicerina, con lo cual es necesario separar el producto de reacción conforme se va formando. En primer lugar se ha utilizado un Dean-Stark acoplado a un sistema de reflujo, indicado en la fotografía 1 y en segundo

lugar, viendo la imposibilidad de recoger un gran volumen de producto, se empleó un sistema de destilación (Fotografía 2).

Fotografía 1: Montaje de reacción con Dean-Stark, como medio colector, y placa convencional como aparato calefactor.



Fotografía 2: Sistema de destilación con controlador de temperatura y manta calefactora.



En este nuevo montaje, la placa calefactora se cambió por una manta calefactora con agitación para matraces de la marca J. P. Selecta, para que el calor incidiese en el matraz de fondo redondo de manera más homogénea, con el fin de trabajar a temperaturas más elevadas sin pérdida de calor.

La glicerina empleada es de Sigma-Aldrich y presenta una pureza del 99.5%. La identificación de los productos se ha llevado a cabo mediante patrones cromatográficos, por comparación de los productos puros en base al tiempo de retención, y/o por Cromatografía de Gases-Masas en un sistema CG-EM (VARIAN CP 3800, QUADRUPOLE MS 1200) equipado con una columna capilar SUPELLOWAX 10(100%, polietilenglicol) de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro y 0,25 μm de espesor.

El análisis cuantitativo de los productos se realizó por cromatografía de gases, en un cromatógrafo Hewlett Packard, modelo 5890 Series II, empleando una columna capilar de polietilenglicol de 25 m de longitud, 0.5 mm de diámetro y 0.25 μm de espesor. El programa del análisis cromatográfico se ha optimizado con el fin de conseguir la mejor separación de los picos cromatográficos. El análisis es el siguiente: 90°C durante 6 minutos, una rampa de 20°C/min hasta llegar a 220°C donde se mantiene la temperatura hasta que el tiempo total de análisis es de 22.5 minutos.

En lo que se refiere a la expresión de los resultados experimentales, se han utilizado las ecuaciones [1], [2] y [3], mostradas a continuación, para el cálculo del rendimiento de glicerina a un producto i (R_i), conversión total de glicerina (X_{GL}) y selectividad al producto i (S_i), respectivamente.

$$R_i (\%molar) = \frac{\text{moles } i}{\text{moles } GL_i} \cdot \frac{n^\circ \text{ de Carbonos de } i}{3} \quad [1]$$

$$X_{GL} = \frac{\text{moles } GL_i - \text{moles } GL_f}{\text{moles } GL_i} \quad [2]$$

$$S_i (\%) = \frac{R_i}{X_{GL}} \cdot 100 \quad [3]$$

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización

3.1.1 Propiedades texturales y estructurales

El fosfato de aluminio empleado, presenta isothermas del tipo IV, de acuerdo a la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [48], con ciclo de histéresis del tipo A, según la clasificación de de Boer [49], que se corresponde con la presencia de mesoporos en los sólidos. Por otro lado, las propiedades correspondientes a las zeolitas son las proporcionadas por la casa comercial. Las propiedades texturales, área superficial específica, el volumen de poro y el diámetro de poro se muestran en la Tabla 1. Además para las zeolitas se indica la dimensión de la celda unidad.

Tabla 1. Propiedades texturales de los sólidos.

Catalizador	$S_{BET}(m^2/g)^a$	$V_p(cm^3/g)$	$D_p(\text{Å})$	Dimensiones de la celda unidad (Å)
AlPO ₄ -450	218	0.96	177	-
AlPO ₄ -650	179	1.17	261	-
ZSM-5(50)	400	-	-	20.1x19.7x13.1
ZSM-5(30)	425	-	-	20.1x19.7x13.1
HY	660	-	-	a = b = c = 24.35

Como se puede ver, al aumentar la temperatura de calcinación, la S_{BET} y el volumen de poro disminuyen, mientras que el diámetro de poro aumenta. Por otra parte, el área superficial de las zeolitas tipo ZSM-5 es prácticamente igual mientras que la HY exhibe un área más elevada. Además, las zeolitas ZSM-5 tienen las mismas dimensiones de celda, que son diferentes a la HY la cual exhibe una estructura cúbica y un tamaño mayor de celda.

En cuanto a los rayos X, puede observarse como el fosfato simple de Al, Figura 8, con independencia del tratamiento térmico al que ha sido sometido, presenta solamente una banda ancha entre 15-40° característica de los fosfatos metálicos amorfos. En cambio, las zeolitas, Figura 9, exhiben, como era de esperar, carácter cristalino, mostrando el difractograma que las caracteriza. De hecho, el tratamiento térmico no afecta a la estructura característica de las zeolitas hasta los 1000°C.

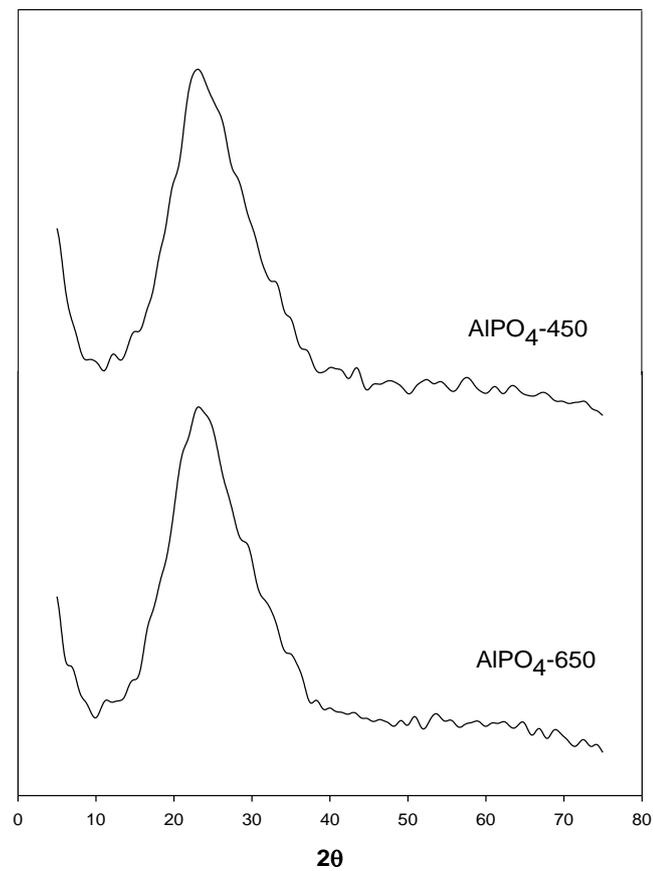


Figura 8. Diffractograma de rayos X del fosfato de aluminio

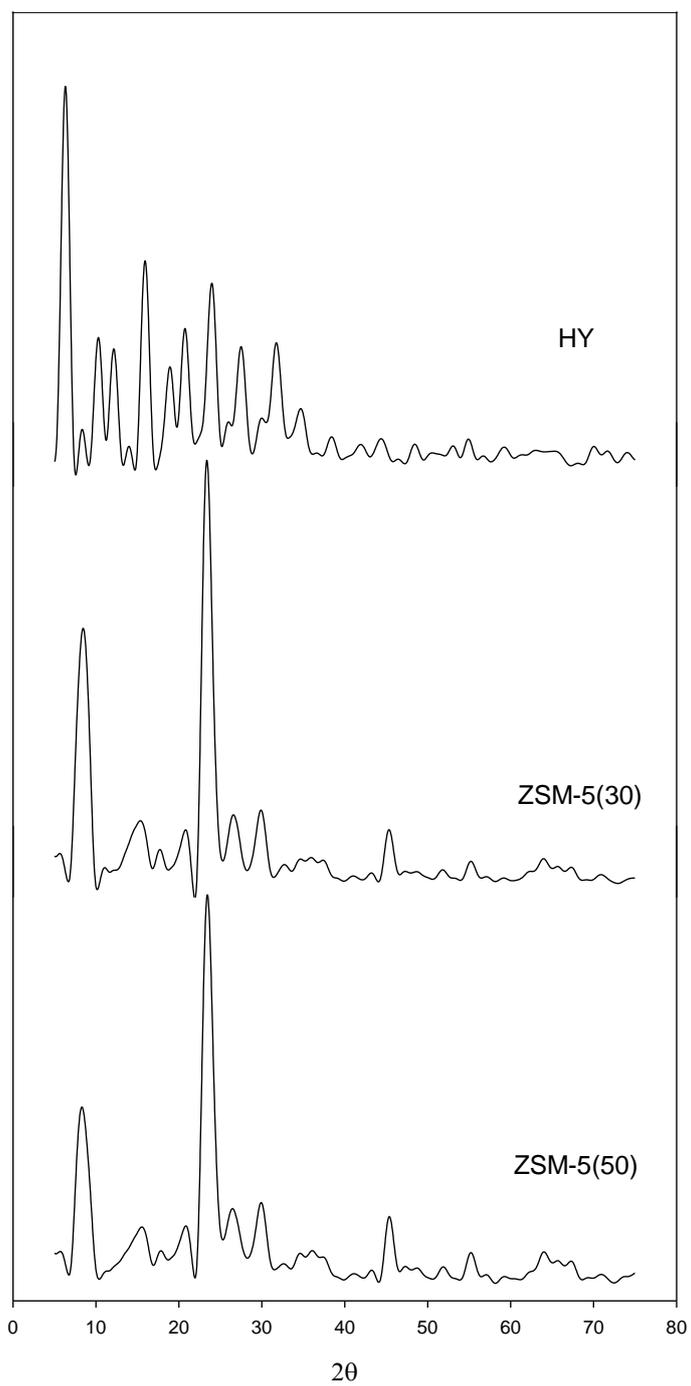


Figura 9. Difractograma de rayos X de las distintas zeolitas

3.1.2. Propiedades ácido-base

a) Termodesorción programada de piridina (TPD)

Los perfiles obtenidos para los diferentes sólidos analizados se muestran en las Figuras 10 y 11, mientras que en la Tabla 2 están recogidos los valores de acidez total de los sólidos (piridina adsorbida por gramo de sólido) y densidad de centros ácidos (piridina adsorbida por m² de sólido).

Como puede observarse en la Figura 10, con independencia del tratamiento térmico, el fosfato de aluminio presenta un máximo de intensidad a una temperatura de 120°C aproximadamente. El AlPO₄-450 presenta un máximo de mayor intensidad que el AlPO₄-650, sin embargo, vemos como a partir de 280°C la intensidad del calcinado a 450 es algo menor que la que presenta el de 650. También se puede observar como a partir de 300°C ninguno de los dos sólidos desorben piridina.

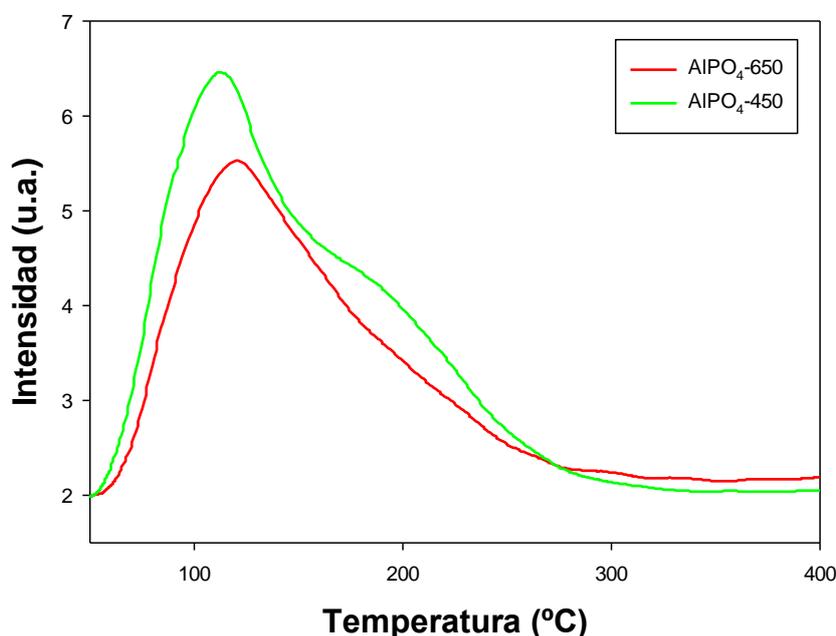


Figura 10. Perfil TPD del fosfato de aluminio calcinado a 450 y 650°C.

Por su parte, los perfiles obtenidos para las zeolitas, Figura 11, son similares entre sí, con un máximo de intensidad en torno a 110°C. Un aspecto a destacar es que las zeolitas HY y ZSM-5(30) presentan una pequeña desorción por encima de los 300°C, sin embargo la ZSM-5(50) no.

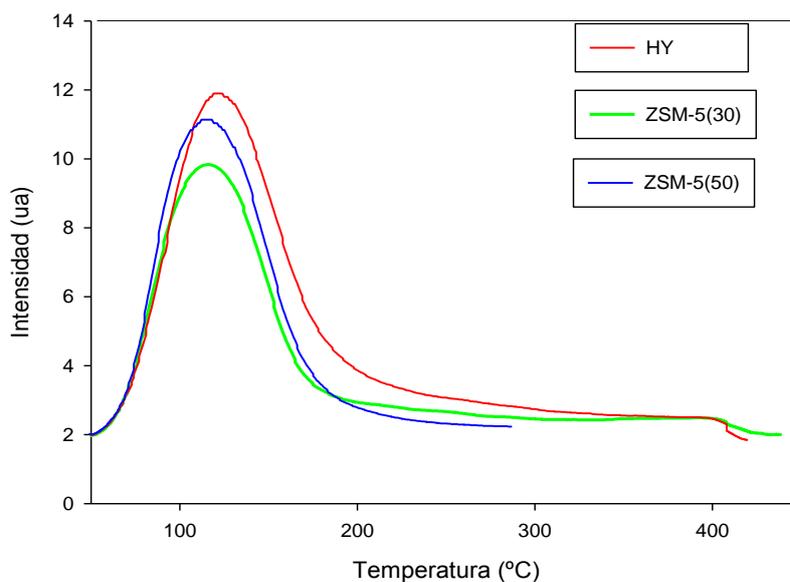


Figura 11. Perfil TPD para las zeolitas utilizadas.

El análisis cuantitativo se ha llevado a cabo empleando la recta de calibrado mostrada en la Figura 12.

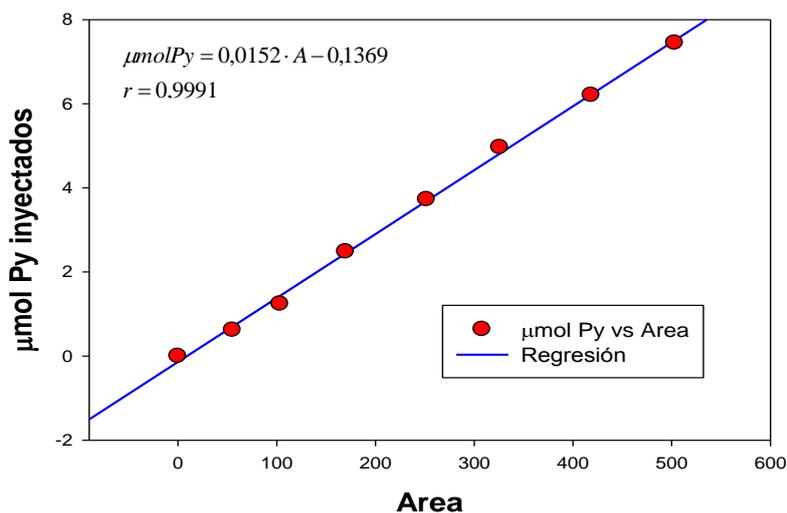


Figura 12. Recta calibrado empleada en el análisis de TPD-Py

Como se puede observar en la Tabla 2, la cantidad de piridina adsorbida por el fosfato de aluminio desciende al aumentar la temperatura de calcinación, mientras que la zeolita ZSM-5, con independencia de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, adsorbe

aproximadamente igual, mostrando la mayor capacidad de adsorción la HY. Estos valores de adsorción están de acuerdo con los valores de superficie BET de los sólidos.

Si nos fijamos en los valores de densidad de centros ($\mu\text{mol/g.m}^2$), el sólido que presenta una mayor densidad de centros es el AlPO_4 , que presenta valores similares para las dos temperaturas de calcinación, mientras que las tres zeolitas exhiben una densidad de centros similar e inferior a la del fosfato de aluminio.

Tabla 2. Piridina adsorbida por cada catalizador y fortaleza de los centros ácidos obtenido por TPD

Catalizador	Py ($\mu\text{mol/g}$)	Py ($\mu\text{mol/g.m}^2$)	Fortaleza de los centros ácidos (%)		
			(80-200°C)	(200-300°C)	(300-400°C)
AlPO_4-450	145.9	0.67	76	24	-
AlPO_4-650	108.9	0.61	91	9	-
ZSM-5(50)	194.7	0.46	100	-	-
ZSM-5(30)	204.8	0.51	81	12	7
HY	287.5	0.44	81	12	7

Por otro lado, la evaluación de la fortaleza de los centros se ha llevado a cabo midiendo el área, por deconvolución del perfil TPD, a tres intervalos de temperatura: centros de fortaleza débil-media (80-200°C), centros de fortaleza media-fuerte (200-300°C) y centros muy fuertes (300-400°C).

Los datos obtenidos, que se muestran en la Tabla 2, indican que en todos los sólidos predominan los centros de fortaleza débil-media. Además, exceptuando la zeolita ZSM-5(50), el resto de los sólidos exhiben también centros de fortaleza media-fuerte, siendo el AlPO_4 -450 el que presenta un mayor porcentaje (24%). La calcinación a 650°C, tiene como consecuencia una disminución apreciable de este tipo de centros. Por su parte, la zeolita ZSM-5 de menor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, presenta igual porcentaje que la zeolita HY, el cual es inferior al del AlPO_4 -450. No obstante, estas dos zeolitas son las únicas que presentan centros muy fuertes, aunque en muy bajo porcentaje (7%).

Por tanto, teniendo en cuenta el porcentaje de centros de fortaleza media-fuerte y la densidad de centros, se constata que el AlPO_4 -450 es el sólido que presenta la mayor densidad de estos centros, mostrando los otros tres sólidos valores prácticamente iguales y claramente inferiores, aproximadamente la tercera parte.

Espectroscopía infrarroja de reflexión difusa

La espectroscopia IR de reflexión difusa permite diferenciar la naturaleza de los centros ácidos ya que la piridina adsorbida da bandas a diferentes números de onda dependiendo de que se adsorba sobre centros de Lewis (bandas entre 1440-1460 cm^{-1}), o sobre centros de Brönsted (banda aproximadamente a 1550 cm^{-1}) [43,50]. Los espectros obtenidos tras la desgasificación de los distintos sólidos a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 13 (fosfato de aluminio) y en la Figura 14 (zeolitas).

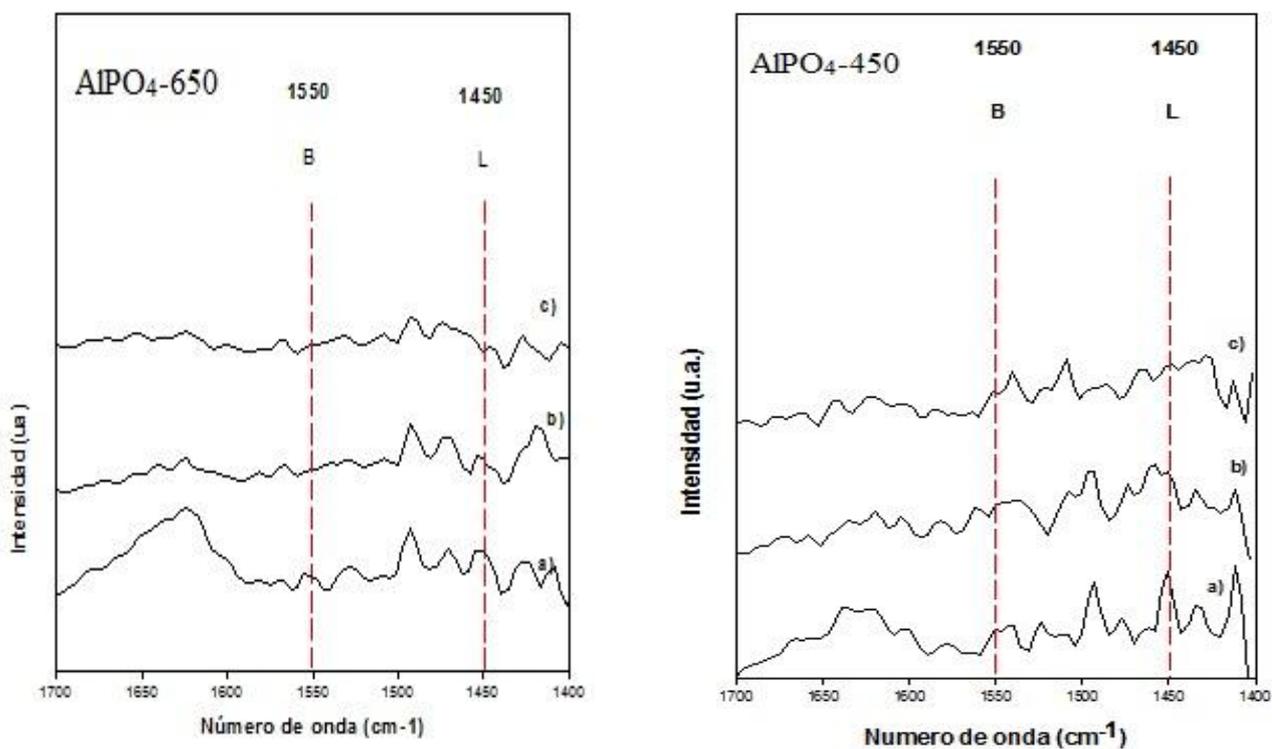


Figura 13. Espectros de la piridina adsorbida después de desgasificar a a) 50°C, b) 150°C y c) 200°C durante 30 minutos.

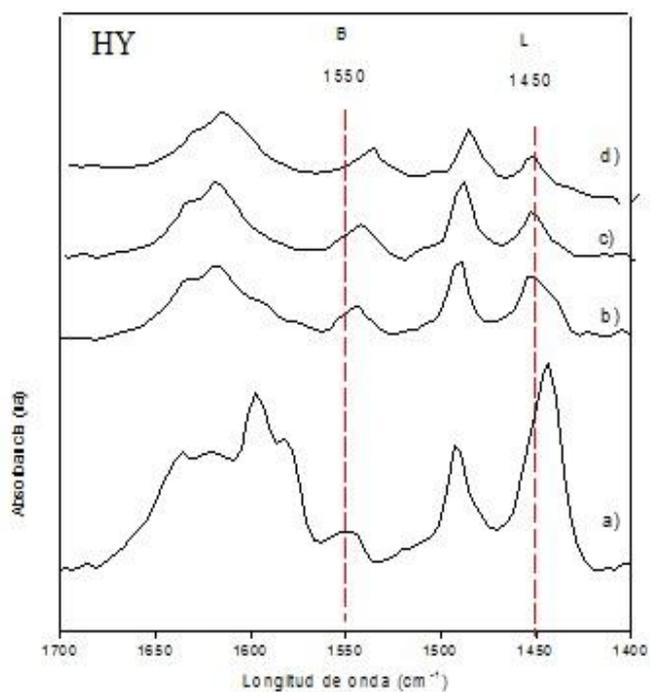
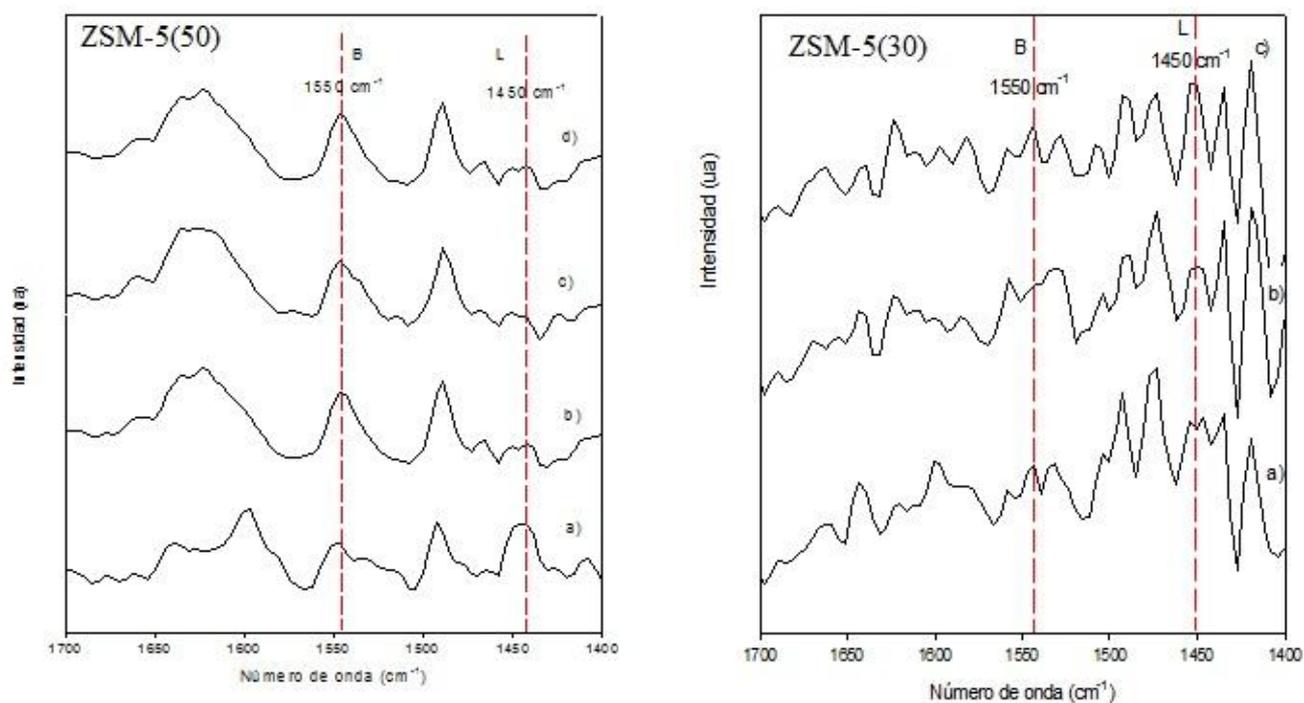


Figura 14. Espectros de la piridina adsorbida después de desgasificar a a) 50°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 300 °C durante 30 minutos.

De acuerdo a los espectros obtenidos, en línea general, los sólidos analizados muestran tanto centros ácidos de Brönsted como de Lewis. Además, las bandas correspondientes a dichos centros disminuyen al aumentar la temperatura de desgasificación, aunque existen diferencias entre ambos centros, lo que indica que exhiben diferente fortaleza.

Con el fin de estimar que tipo de centros son más abundantes y la fortaleza de los mismos en los diferentes catalizadores se ha obtenido la relación entre el área de las bandas a 1450 (L) y 1550 (B) cm^{-1} .

Tabla 3. Valores de L/B de los distintos sólidos a diferentes temperaturas de desgasificación.

Catalizador	L/B (50°C)	L/B (150°C)	L/B (200°C)	L/B (300°C)
AlPO ₄ -450	0.85	-	-	-
AlPO ₄ -650	2.28	2.10	-	-
ZSM-5(50)	1.03	0.23	-	-
ZSM-5(30)	2.88	-	-	-
HY	21.76	2.37	1.03	-

Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3. De acuerdo a estos, y admitiendo el error que se comete en las medidas, el AlPO₄-450 poseería mayor número de centros Brönsted que de Lewis. Además, un aumento en la temperatura de calcinación conllevaría una disminución, especialmente en el número de centros de Brönsted ya que la relación L/B es mayor que 1 en el AlPO₄-650. Este resultado, que está de acuerdo a lo obtenido en el TPD, es lógico teniendo en cuenta que al aumentar la temperatura de calcinación tendría lugar una deshidroxilación de los grupos -OH superficiales.

En lo que a las zeolitas se refiere, en todas ellas predominarían los centros de Lewis. Este predominio sería mayor conforme aumenta el contenido de Al₂O₃ (o disminuye el de SiO₂).

Por su parte, la disminución observada en las relaciones L/B al aumentar la temperatura de desgasificación indicaría una mayor fortaleza de los centros de Brönsted que de los de Lewis.

b) Reacción test 2-propanol

La descomposición del isopropanol ha sido, y es ampliamente utilizada como reacción test para la caracterización de centros ácidos y básicos (redox) de los óxidos metálicos [51-55].

Está generalmente aceptado que la descomposición transcurre por dos reacciones paralelas: deshidratación a propeno, mayormente sobre centros ácidos, y deshidrogenación a propanona sobre centros básicos o pares de centros ácido-base o sobre centros redox y básicos, Figura 15. A temperaturas bajas y presión parcial elevada de 2-propanol, tendría lugar la formación de diisopropil éter por deshidratación de dos moléculas de 2-propanol, sobre centros ácidos. No obstante, el papel de los centros ácidos y básicos en la formación de propeno y propanona no está aun lo suficientemente claro.

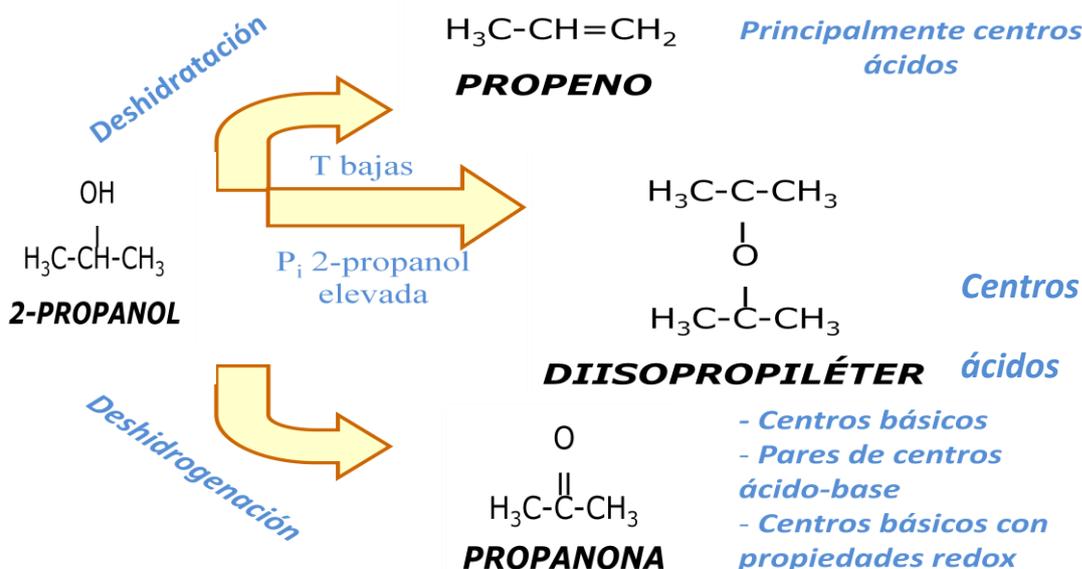


Figura 15. Productos obtenidos en la descomposición del 2-propanol y centros responsables de la formación de cada uno de ellos.

Los valores de conversión, rendimiento y selectividad obtenidos a las distintas temperaturas estudiadas para cada uno de los sólidos se muestran en la Tabla 4. Estos valores son media (error < 10%) de los valores obtenidos para cada temperatura, ya que ningún sólido experimenta desactivación durante la reacción.

Tabla 4. Valores de conversión (X_{iso}), rendimiento y selectividad a propeno (C=C), diisopropil éter (C-O-C) y de acetona (C=O) en la transformación del 2-propanol.

Catalizador	T(°C)	X_{ISO} (%mol)	Rendimiento (% molar)			Selectividad (%molar)		
			C=C	C-O-C	C=O	C=C	C-O-C	C=O
AlPO₄ 450	170	<0.5	<0.5	-	<0.5	40	-	60
	190	1	0.50	<0.5	<0.5	53	4	43
	210	2	1	<0.5	<0.5	68	7	25
	230	5	4	0.7	<0.5	79	13	8
AlPO₄-650	170	2	2	<0.5	<0.5	90	1	9
	190	3	3	<0.5	<0.5	92	3	5
	210	6	5	<0.5	<0.5	88	8	4
	230	5	3.7	0.6	<0.5	83	14	3
ZSM-5(50)	170	1	1	-	<0.5	83	-	17
	190	2	2	-	0.7	69	-	31
	210	4	3	<0.5	1	74	1	25
	230	22	21	<0.5	0.9	95	1	4
ZSM-5(30)	170	6	6	<0.5	<0.5	94	4	2
	190	20	19	0.6	<0.5	96	3	1
	210	47	46	0.5	<0.5	<99	1	<0.5
	230	65	64.5	<0.5	<0.5	>99	<0.5	<0.5
HY	170	32	31	<0.5	<0.5	98	1	1
	190	56	56	<0.5	<0.5	>99	<0.5	<0.5
	210	94	94	<0.5	<0.5	>99	<0.5	<0.5
	230	>99	99.7	-	<0.5	>99	-	<0.5

Como se puede observar, la conversión aumenta con la temperatura y con todos los catalizadores, la descomposición del isopropanol produce propeno como producto mayoritario (por encima del 80% de selectividad). El diisopropil éter también es observado pero con valores raramente superiores al 10% en todo el intervalo de temperatura. De igual forma, los valores de selectividad para la acetona son muy bajos excepto para el AlPO₄-450 y la zeolita ZSM-5(50) catalizadores, donde podemos ver que se alcanzan valores muy superiores a los que se alcanzan con el resto de catalizadores. Los valores tan elevados de conversión y de selectividad a propeno, tiene como consecuencia que los valores de los rendimientos para el resto de productos sean muy bajos, de hecho, para el diisopropil éter, el rendimiento no supera el 1%, siendo este 1% también el rendimiento máximo encontrado para la acetona.

A modo comparativo, para temperaturas inferiores a 210°C, se pueden ordenar los catalizadores en función de la conversión que presentan: HY > ZSM-5(30) > AlPO₄-650 ≥ ZSM-5(50) > AlPO₄-450. De hecho, las zeolitas, exceptuando la ZSM-5(50) presentan valores mucho más elevados que el fosfato de aluminio a cualquiera de las temperaturas a las que se ha llevado la reacción.

Asimismo, se puede ver como el mayor rendimiento a propeno se alcanza con la zeolita HY, siendo dicho rendimiento relativamente baja para el AlPO₄-650 y la ZSM-5(50), a la vez que muy bajo para el AlPO₄-450. En lo referente al diisopropil éter, el AlPO₄-450 es el que presenta un mayor rendimiento, mientras que para la acetona es la ZSM-5(50) y el AlPO₄-450.

Con el fin de estimar el efecto del área superficial sobre la actividad de los catalizadores, se han obtenido los valores de velocidad de transformación del isopropanol, así como los valores de velocidad de formación del propeno, por m², como se puede ver en la Tabla 5.

Como puede observarse, el orden de actividad de los catalizadores es el mismo que el encontrado para la conversión y diferente al obtenido en la adsorción de piridina, Tabla 2. Es decir, no existe una relación directa entre el número de centros ácidos (o densidad de centros) y la capacidad para formar propeno. Lo que si se constata es que los sólidos en los que predominan los centros ácidos de Lewis, Tabla 3, son los más activos. En estudios anteriores, tampoco hemos encontrado una relación directa entre ambos resultados [59, 62]. Una posible explicación podría ser la participación de centros básicos en la formación de propeno además de los centros ácidos. En este aspecto, la deshidratación puede tener lugar por un mecanismo concertado E2, en el cual se ven involucrados ambos sitios en sólidos que no son puramente ácidos o básicos.

Tabla 5. Valores de velocidad de transformación de isopropanol (V_{ISO}) y velocidad de formación de propeno

	Temperatura	V_{ISO}		$V_{C=C}$
	(°C)	($\mu\text{mol/s.g}$)	(nmol/s.m^2)	(nmol/s.m^2)
AlPO₄-450	170	<0.5	2	0.5
	190	1	5	2
	210	2	9	6
	230	6	29	21
AlPO₄-650	170	2	14	13
	190	4	20	19
	210	6	35	31
	230	5	27	22
ZSM-5(50)	170	2	4	3
	190	3	6	4
	210	5	11	8
	230	24	11	56
ZSM-5(30)	170	7	17	16
	190	21	53	49
	210	51	127	119
	230	71	176	165
HY	170	34	52	51
	190	61	99	93
	210	103	156	155
	230	109	165	165

A partir de los valores de velocidad ilustrados en la Tabla 5, se han obtenido los valores de energía de activación para la formación de isopropanol y para la formación de propeno con cada uno de los sólidos (Tabla 6), a partir de la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6. Valores de Energía de Activación, E_a , y coeficiente de Arrhenius para la transformación del 2-propanol y la formación de propeno.

Catalizador	Isopropanol		Propeno	
	E_a (kcal/mol)	$\ln A$ (mol/s.g)	E_a (kcal/mol)	$\ln A$ (mol/s.g)
AlPO₄-450	21 ± 2 $r^2 = 0.9940$	8.57 ± 1.72	25.8 ± 1.5 $r^2 = 0.9965$	13.5 ± 1.6
AlPO₄-650	10 ± 1 $r^2 = 0.9938$	-1.81 ± 1.19	9.5 ± 0.9 $r^2 = 0.9955$	-2.24 ± 0.98
ZSM-5(50)	11 ± 1 $r^2 = 0.9959$	-0.79 ± 1.10	9.53 ± 2.79 $r^2 = 0.9596$	-2.75 ± 3.04
ZSM-5(30)	21.0 ± 0.8 $r^2 = 0.9992$	11.97 ± 0.89	17.68 ± 2.37 $r^2 = 0.9823$	8.31 ± 2.54
HY	11.52 ± 0.07 $r^2 = 1$	2.82 ± 0.08	10.12 ± 0.07 $r^2 = 1$	3.04 ± 0.07

En general, los sólidos más activos exhiben valores de E_a más pequeños. Los valores obtenidos son análogos a los encontrados con otros sistemas catalíticos [59].

Por otra parte, la existencia de un efecto de compensación o correlación isocinética ha sido puesta de manifiesto al existir una relación lineal ($r^2 = 0.96$) entre los valores de E_a y $\ln A$ obtenidos para la reacción de transformación de isopropanol con los catalizadores estudiados, como se muestra en la Figura 16, y de acuerdo a la ecuación:

$$\ln A = \ln \alpha + \frac{E_a}{\theta \cdot R}$$

Donde R es la constante de los gases ideales, θ es la temperatura isocinética a la cual se han obtenido valores idénticos de la constante de reacción α . El valor de θ obtenido es muy similar al obtenido con fosfatos de vanadio y aluminio [59].

Si para una serie de catalizadores existe un efecto de compensación y, por tanto, valores similares de parámetros isocinéticos, implicaría un mecanismo de reacción común. En base a esto, la reacción de deshidratación procedería por el mismo mecanismo con cada uno de los catalizadores estudiados en el presente trabajo, que implicaría la participación de centros básicos además de los centros ácidos.

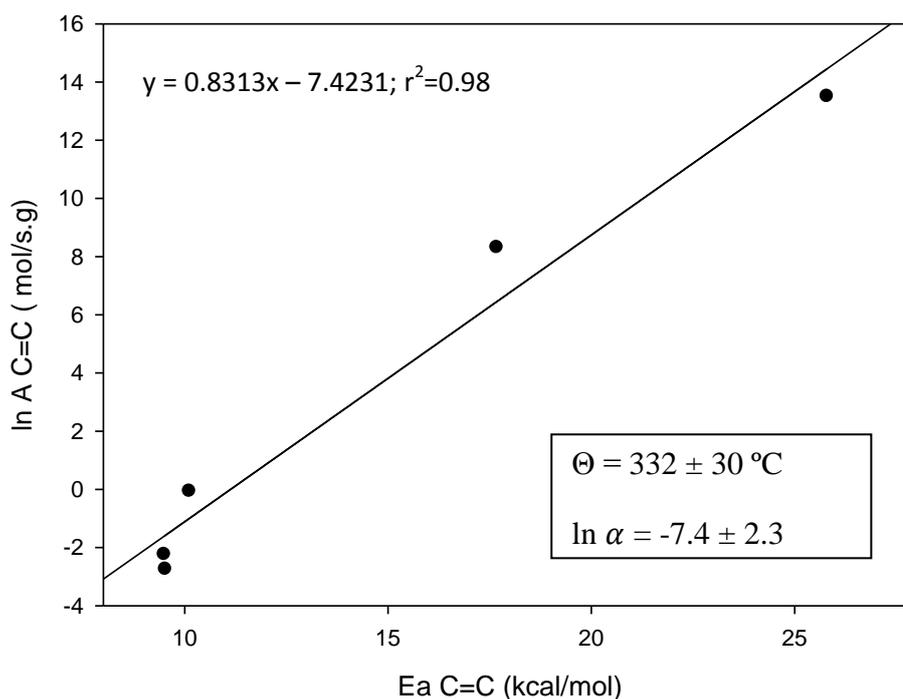


Figura 16. Representación de E_a frente a $\ln A$ para la formación de propeno

3.2. Reacción de deshidratación de glicerina en fase líquida

Se ha estudiado la influencia que, sobre el comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) de los sólidos ejerce la temperatura de reacción, la cantidad de catalizador, el tipo de calefacción y los diversos montajes utilizados. Normalmente, este estudio se ha llevado a cabo con una carga nueva de catalizador, siendo el $\text{AlPO}_4\text{-650}$ el más utilizado. Una vez elegidas las condiciones experimentales idóneas, se ha estudiado el comportamiento catalítico del resto de sólidos empleados en este trabajo. También se ha estudiado el reúso del $\text{AlPO}_4\text{-650}$.

a) Productos de reacción

Con todos los catalizadores estudiados se ha obtenido como principal producto la acroleína, en una menor proporción han sido detectados también hidroxiacetona, que resulta de una deshidratación intramolecular; 1,3-dioxanol, que sería el acetal resultante de la reacción entre la glicerina y el formaldehído. También, en mucha menor proporción se han obtenido 1,3-Dioxolano-4-metanol,2-etenil, que sería el acetal

resultante de la reacción entre la glicerina y el propanal; el 3-Dioxolano-4-metanol,2-etil que sería el acetal correspondiente a la reacción entre la glicerina y la acroleína y, por último, el 6 oxa-biciclo [3, 1, 0] hexan-3-ol.

En el caso de la identificación por espectrometría de masas el análisis se le ha realizado al producto líquido obtenido tras la reacción. En la Figura 17 se muestra un cromatograma de masas donde se pueden ver los principales productos. Los porcentajes dados por el espectrómetro de masas para asignar a los productos han sido los siguientes: hidroxiacetona, 85%; 1,3-dioxanol, 90%; 1,3-Dioxolano-4-metanol,2-etnil, 87%; 1,3-Dioxolano-4-metanol,2-etil, 60%; 6 oxa-biciclo [3, 1, 0] hexan-3-ol, 40%. Los espectros de masas se muestran en la Figura 18.

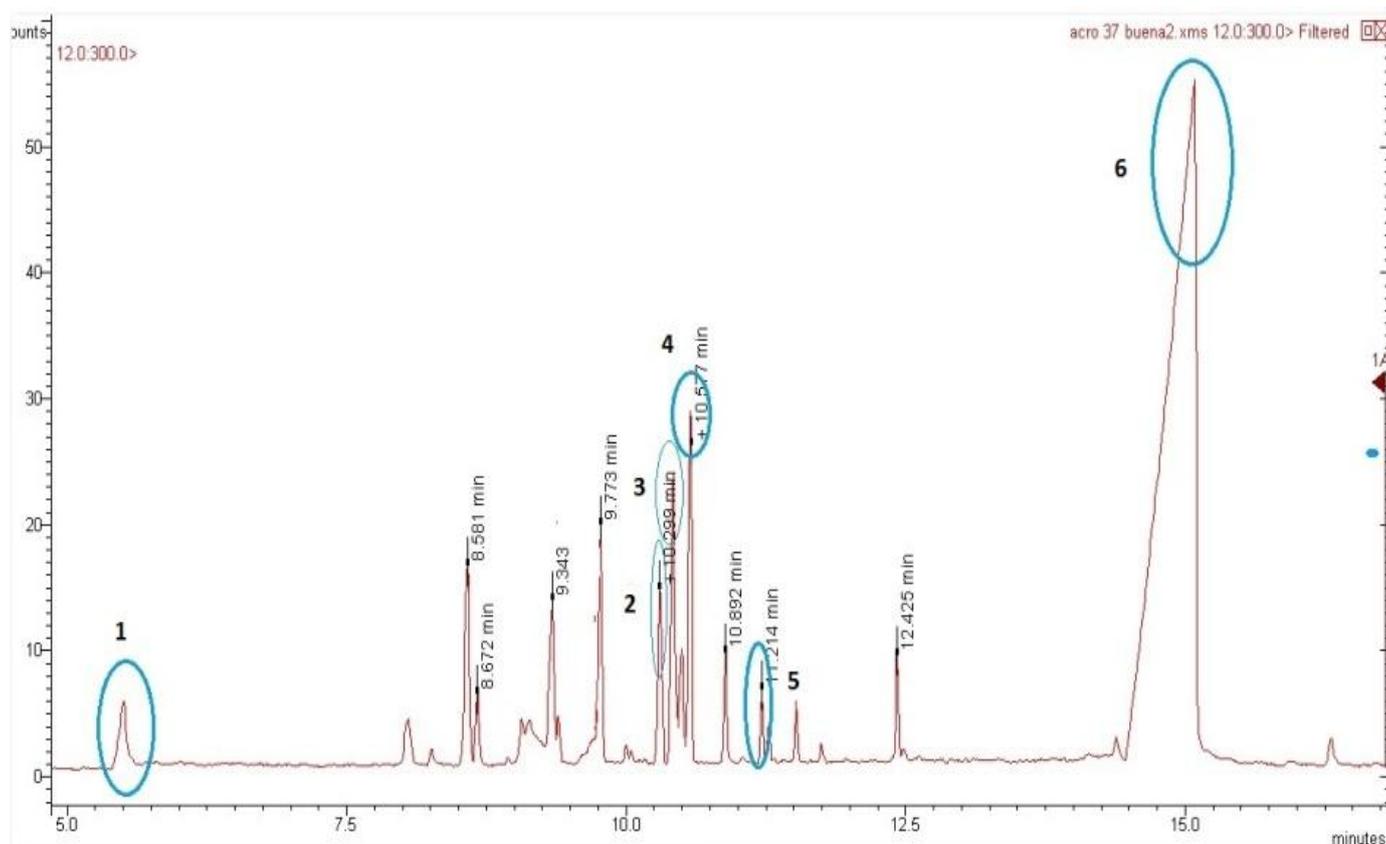


Figura 17. Cromatograma correspondiente a los productos de reacción obtenidos con $\text{AlPO}_4\text{-650}$.

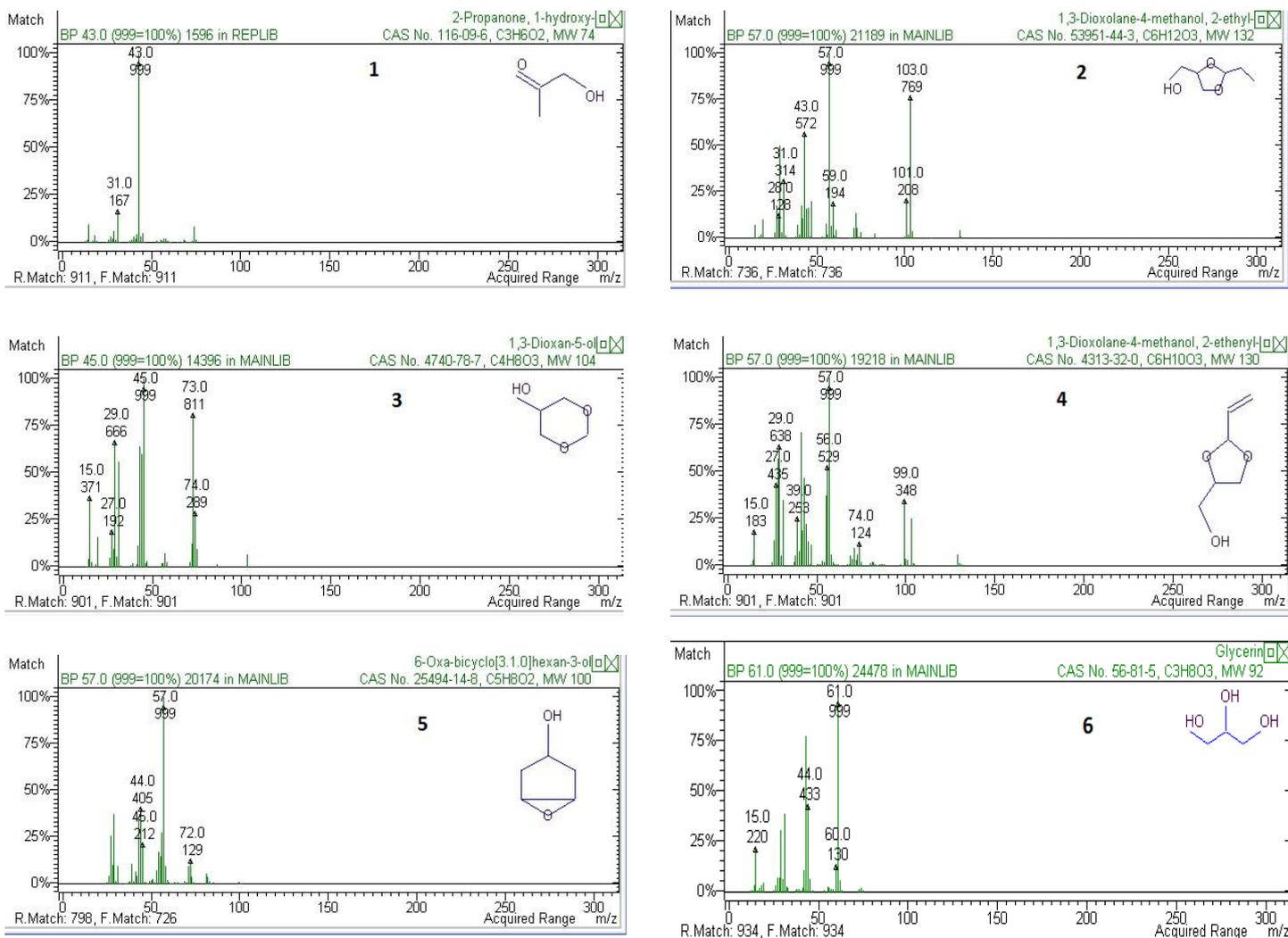


Figura 18. Espectro de masas de los productos asignados

b) Experiencias realizadas

En primer lugar, la reacción se llevó a cabo en el dispositivo con el Dean-Stark acoplado, a diferentes condiciones, mostradas en la Tabla 7, empleando como catalizador $\text{AlPO}_4\text{-650}$ y obteniendo diferente cantidad de producto para cada experiencia.

Tabla 7. Experimentos llevados a cabo empleando el Dean-Stark como colector empleando $\text{AlPO}_4\text{-650}$.

Experiencia	Temperatura (°C)	Peso catalizador (g)	V _{GL} (mL)	Tiempo (h)	Volumen obtenido (mL)
1	225	0.05	25	7	1
2	225	0.2	25	7	1.5
3	240	0.2	25	7	2
4	250	0.2	25	7	4

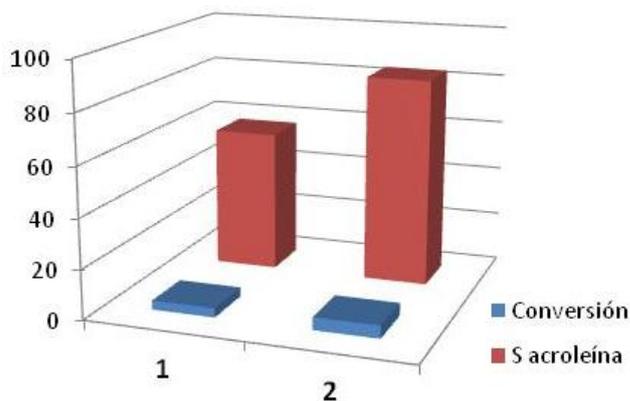


Figura 19. Valores de conversión y selectividad para las experiencias 1 y 2.

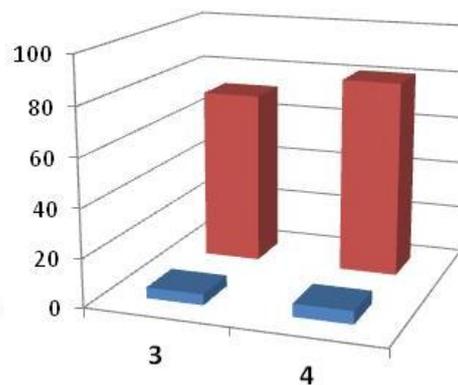


Figura 20. Valores de conversión y selectividad para las experiencias 3 y 4.

Como se puede observar, un aumento en el peso de catalizador y de la temperatura supone un aumento en la conversión y en la selectividad a acroleína.

El empleo de microondas como calefacción empleando una potencia de 200 W, Tabla 8, supone en relación a la calefacción convencional una disminución en la conversión, mientras que la selectividad aumentó ligeramente (experiencias 3 y 5).

Tabla 8. Condiciones de reacción y volumen de producto obtenido para la experiencia realizada con microondas, empleando $\text{AlPO}_4\text{-650}$

Experiencia	Temperatura (°C)	Peso catalizador (g)	V_{GL} (mL)	Tiempo (h)	Volumen obtenido (mL)
5	240	0.2	25	0.7	1
6	240	0.36	30	1	3.5

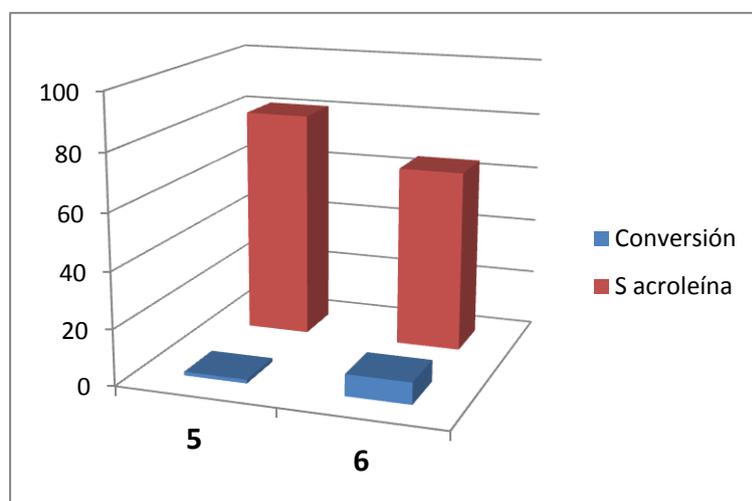


Figura 21. Valores de conversión y selectividad para las experiencias 5 y 6.

Sin embargo, se puede observar como una disminución de la relación glicerina/catalizador empleando microondas, supone un aumento de la conversión pero una disminución de la selectividad a acroleína. Además, un aumento en la temperatura y/o en el peso de catalizador para conseguir mayor rendimiento dio problemas de funcionamiento en el microondas. En ausencia de catalizador no se ha observado conversión, lo que indica que no hay contribución térmica en la transformación de glicerina a acroleína. Con el objetivo de aumentar la conversión y, dado que el Dean-Stark tiene una capacidad bastante limitada, se propuso el dispositivo de destilación.

Con el dispositivo de destilación y empleando manta calefactora se ha dejado la reacción a mayor temperatura (270°C) y se estudian diferentes relaciones glicerina/catalizador y diferentes tiempos de reacción. Además, se añadió una cantidad fija de hidroquinona de Sigma, con el objetivo de evitar en lo posible, la polimerización de la acroleína que es muy probable sucede a estas temperaturas. De hecho, el residuo que queda en el matraz después de cada reacción, presenta un aspecto oscuro indicativo de formación de compuestos poliméricos. Esta hidroquinona no influye en la obtención de los productos, como se pudo comprobar con la realización del blanco. Las experiencias realizadas quedan recogidas en la Tabla 9 y los resultados en las Figuras 22 y 23.

Tabla 9. Condiciones de reacción y volumen de producto obtenido para el montaje definitivo con $\text{AlPO}_4\text{-650}$.

Experiencia	Temperatura (°C)	Peso catalizador (g)	V_{GL} (mL)	Tiempo (h)	Volumen obtenido (mL)
7	270	0.36	30	7	6.6
8a	270	1	30	5	4
8b	270	1	30	24	11
9	270	1	30	30	15

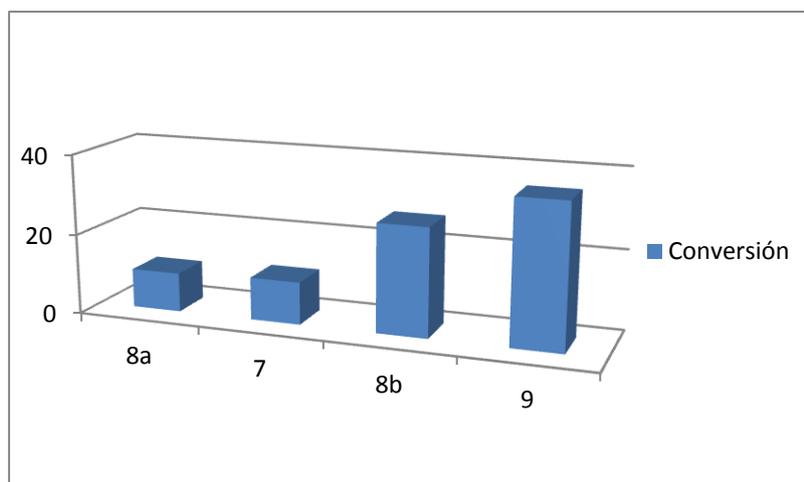


Figura 22. Valores de conversión para las experiencias de la Tabla 9.

A la vista de los resultados obtenidos en la Figura 22, se puede observar cómo, para las experiencias 7 y 8a, no se aumenta la conversión a pesar de haber disminuido la relación glicerina/catalizador. Esto se debe a que el tiempo de reacción en la experiencia 8a fue menor que para la 7, ya que si vemos los resultados obtenidos para las experiencias 8b y 9, se aprecia como la conversión es muy superior cuando la relación glicerina/catalizador es menor y el tiempo de reacción aumenta.

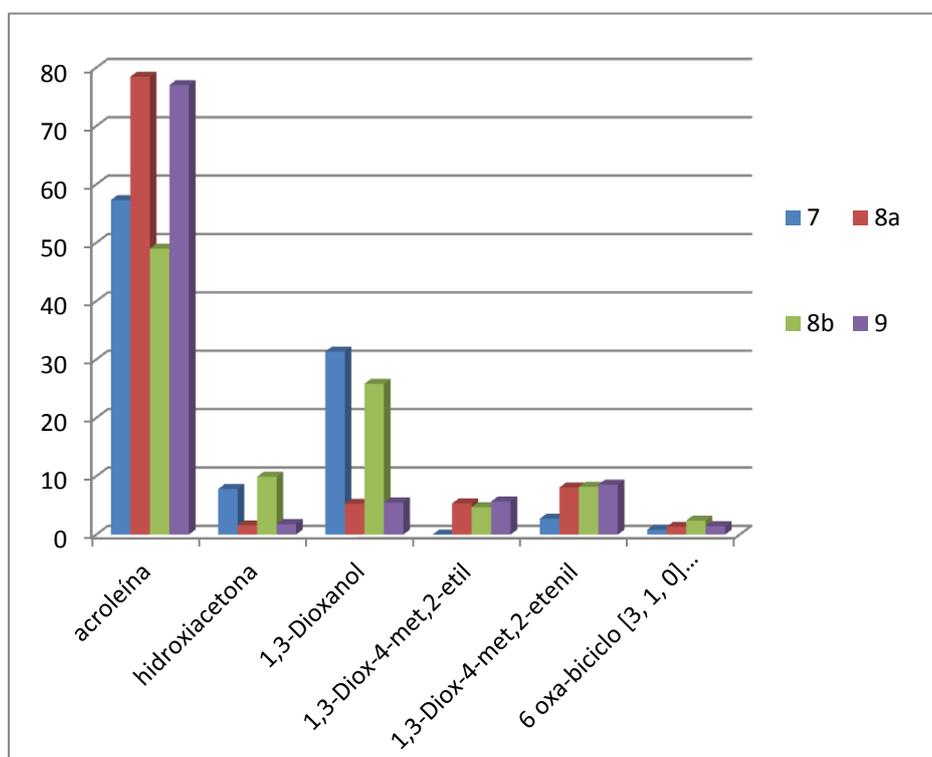


Figura 23. Valores de selectividad para los diferentes productos obtenidos en las experiencias de la Tabla 9.

En cuanto a las selectividades obtenidas para las experiencias de la Tabla 9, se puede ver como la mejor selectividad a acroleína se obtiene para la experiencia 7, si bien es aproximadamente igual a la selectividad obtenida para la experiencia 9, para la que se obtiene mucha más conversión.

Finalmente, se ha llevado a cabo la experiencia con distintos catalizadores, con el objetivo de comparar la efectividad de los mismos en la reacción de deshidratación. Para ello se han cogido las condiciones de las experiencias anteriores de temperatura para los que se obtenía un mayor rendimiento. Se utilizó además la misma cantidad de catalizador y el mismo tiempo de reacción para todas las experiencias. Se han realizado dichas experiencias tanto con calefacción convencional, empleando manta calefactora, como con calefacción por microondas, aunque con esta última no se han obtenido datos para las zeolitas. Las experiencias con los distintos sólidos empleados se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones de reacción y volumen de producto obtenido con los distintos catalizadores.

Experiencia	Catalizador	Temperatura (°C)	Peso catalizador (g)	Volumen glicerina (mL)	Tiempo (h)	Volumen obtenido (mL)
10	AlPO ₄ -450	270	1	30	24	9
11	AlPO ₄ -650	270	1	30	24	11
12	ZSM-5(50)	270	1	30	24	2.3
13	ZSM-5(30)	270	1	30	24	4
14	HY	270	1	30	24	3.8

Los resultados de conversión y selectividad obtenidos para las experiencias de la Tabla 9 se pueden observar en las Figuras 24 y 25.

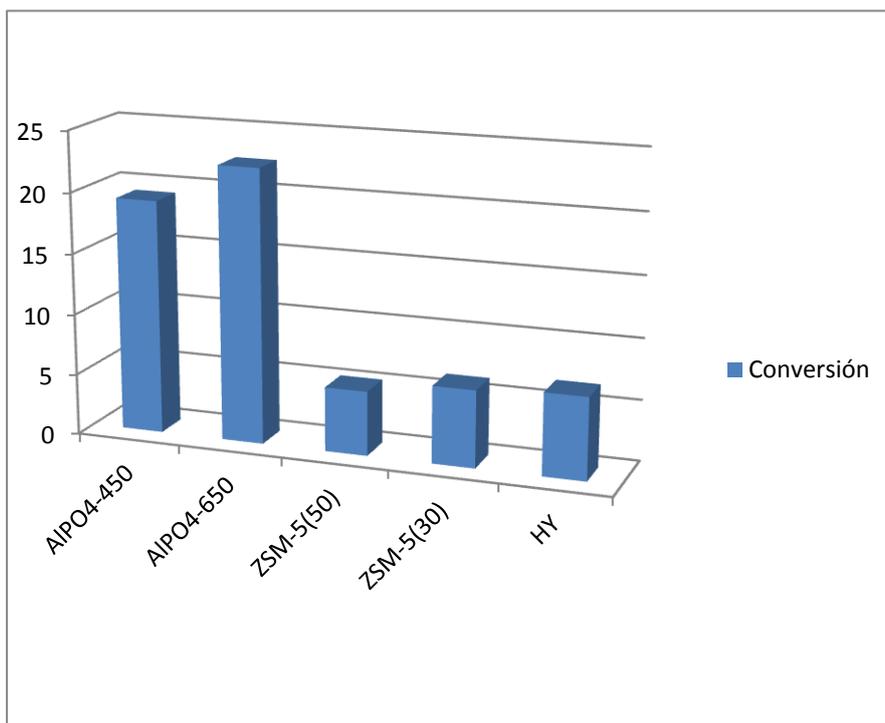


Figura 24. Valores de conversión para las experiencias de la Tabla 10.

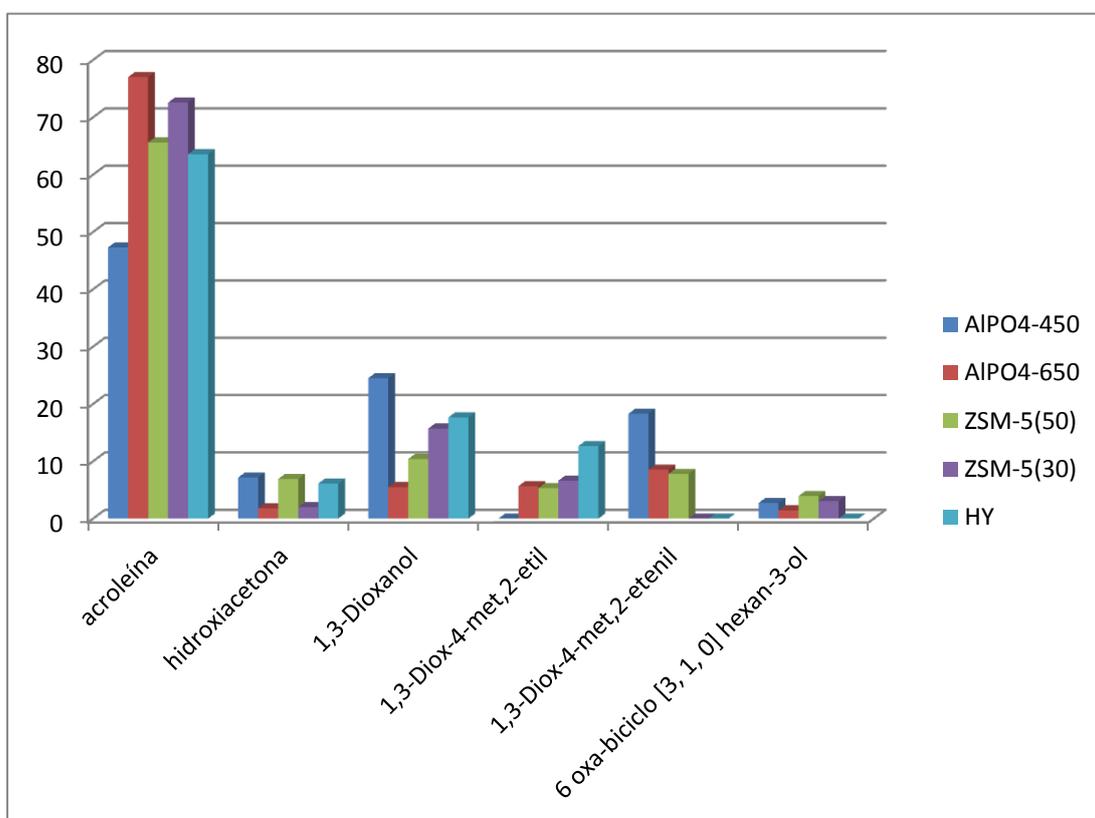


Figura 25. Valores de selectividad para los diferentes productos obtenidos en las experiencias de la Tabla 10.

Se puede observar que los valores de conversión, son mayores cuando el catalizador utilizado es el fosfato de aluminio, siendo esta conversión máxima para el $\text{AlPO}_4\text{-650}$. Para las diferentes zeolitas se obtienen valores similares de conversión, en torno al 5 o 6%, bastante menores que para el fosfato de aluminio.

Atendiendo a las selectividades obtenidas a los distintos productos, vemos como para todos los catalizadores, la selectividad a acroleína es superior al resto de los productos, seguido del dioxanol pero ya en una proporción mucho menor. La selectividad a acroleína es mayor para el $\text{AlPO}_4\text{-650}$ y la menor para el $\text{AlPO}_4\text{-450}$.

Como hemos podido observar en vista a los resultados obtenidos, el AlPO_4 presenta una mayor actividad que las zeolitas en la reacción de deshidratación de glicerina. Además, como hemos comentado anteriormente, el valor de rendimiento del AlPO_4 calcinado a 650°C es el más activo de todos los sólidos empleados, obteniéndose la mayor conversión a acroleína.

De acuerdo a los resultados obtenidos por DRIFT y comparando los valores de L/B, vemos como el $\text{AlPO}_4\text{-650}$ presenta un mayor número de centros Lewis que el calcinado a 450°C , si bien se puede corroborar en el TPD como estos centros son de naturaleza débil-media mayoritariamente, luego la deshidratación de la glicerina a acroleína es catalizada, en mayor medida, por centros Lewis mientras que con los centros Bronsted se ve como se forman mayoritariamente compuestos de condensación. Sin embargo, las zeolitas ZSM-5(30) y HY, presentan mayor relación L/B que el $\text{AlPO}_4\text{-650}$, luego la diferencia de actividad tan elevada no puede deberse únicamente a la acidez que presentan los catalizadores, sino también a la estructura de los sólidos, presentando las zeolitas canales muy pequeños que dificultarían su actividad. Un resultado que apoyaría esta valoración es el hecho de que la zeolita HY presenta una mayor conversión, siendo esta la que presenta unas dimensiones de celda unidad mayores.

Por otro lado, los valores de conversión obtenidos en nuestras experiencias están dentro de los valores esperados que aparecen en la literatura, teniendo en cuenta que existe poca bibliografía sobre la reacción llevada a cabo en fase líquida. Zsigmond y col [6] han empleado un disolvente donde se suspende el catalizador y se va añadiendo la glicerina lentamente. La relación glicerina/catalizador que han empleado ha sido muy

superior a la empleada en nuestro trabajo. A la misma temperatura de reacción, la máxima conversión obtenida en su estudio ha sido del 30% empleando ácido fosfotungstenico. Dicho valor de conversión no dista mucho del obtenido en nuestro estudio, que ha sido del 23%. Zsigmond y col también han reportado que al aumentar la temperatura hasta un valor de 320°, la conversión aumenta hasta alcanzarse el 100%.

Además, Shen y col. [3] han obtenido valores de conversión del 100%, si bien esta conversión ha sido obtenida analizando tanto el producto de la reacción que ha condensado, como la glicerina que no ha reaccionado en el reactor. Este valor de conversión se ha obtenido para el ácido silicotungstenico.

Por otro lado, a pesar de la dificultad que supone recuperar el catalizador, se ha estudiado el reúso del $\text{AlPO}_4\text{-650}$, debido a que es el catalizador para el que se han obtenido los mejores valores de conversión y selectividad. Se ha recuperado el 60% del catalizador, el cual presentó un color oscuro debido a la polimerización que tiene lugar en el medio de reacción como ya se ha indicado.

Tras secarlo en estufa a 120°C, se ha vuelto a emplear en las mismas condiciones indicadas en la Tabla 10, obteniéndose una disminución apreciable tanto en la conversión como en la selectividad, valores de 7 y 45% respectivamente. El bloqueo de poros debidos a las especies poliméricas sería la causa principal de esta menor actividad del catalizador recuperado.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la deshidratación de glicerina a acroleína en fase líquida con catalizadores heterogéneos como medio para valorizar la glicerina obtenido como subproducto en la producción de biodiesel.

Los sólidos catalíticos empleados han sido fosfato de aluminio, obtenido mediante un simple y barato método sol-gel y calcinado a dos temperaturas, 450 y 650°C, y zeolitas comerciales ZSM-5 (con dos relaciones diferentes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) y HY. Con el fosfato de aluminio calcinado a 650°C se han conseguido los mejores resultados, de hecho, estos valores de conversión (23%) y selectividad (77%) a acroleína son comparables a los indicados en la bibliografía para otros sólidos ácidos.

En base a los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades ácidas de los sólidos, la formación de acroleína parece estar relacionada con centros ácidos de Lewis de fortaleza media, mayoritarios en el $\text{AlPO}_4\text{-650}$, mientras que los centros ácidos de Bronsted, que exhiben mayor fortaleza, favorecerían la condensación de la glicerina, como se observa en el $\text{AlPO}_4\text{-450}$. Los valores más bajos de acroleína obtenidos empleando las zeolitas comerciales, en relación al AlPO_4 , no pueden ser explicados solamente en base a la diferencia en las propiedades ácidas que exhiben dado que no es muy grande, de hecho, son más activas en la formación de propeno. Por tanto, esta diferencia de actividad podría explicarse en base a la estructura de las zeolitas con celdas de dimensión más pequeña menor que los poros del fosfato de aluminio y que por tanto se bloquearían más rápidamente.

AGRADECIMIENTOS

MEC y fondos FEDER (CTQ2010-18126, ENE 2011-27017)); Junta de Andalucía y fondos FEDER (P11-TEP-7723). Rafael Estévez agradece a la Sociedad Española de Catálisis (SECAT) la concesión de la beca-ayuda para la realización del trabajo fin de Máster.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Izquierdo, M. Galán, L. Jutglar, M. Villarrubia. *An. Quim.* 2012, **108(I)**, 40-43.
2. A. Díaz-Álvarez, J. Francos, B. Lastras-Barrera, P. Crochet, V. Cadierno. *The Royal society of Chemistry.* 2011, **47**, 6208-6227.
3. L. Shen, H. Yin, A. Wang, Y. Feng, Y. Shen, Z. Wu, T. Jiang. *Chemical Engineering Journal.* 2012, **180**, 277-283.
4. A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'connor. *Journal of Catalysis*, 2008, **257**, 163-171.
5. F. Wang, J. Xu, J. Dubois, W. Ueda. *ChemSusChem.* 2010, **3**, 1383-1389.
6. A. Zsigmond, P. Bata, M. Fekete, F. Notheisz. *Journal of Environmental Protection.* 2010, **1**, 201-205.
7. A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner. *Green Chem.* 2008, **10**, 13-30.
8. W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, J. Supercrit. Fluids. 2002, **22**, 37-53.
9. M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4434.
10. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2411
11. C.-H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 527
12. M. McCoy, *Chem. Eng. News* 84 (2006) 7
13. J. Barrault, J.-M. Clacens, Y. Pouilloux, *Top. Catal.* 27 (2004) 137
14. M. Richter, Y.K. Krisnandi, R. Eckelt, A. Martin, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2112
15. P. McMorn, G. Roberts, G.J. Hutchings, *Catal. Lett.* 63 (1999) 193
16. S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1329
17. G.W. Keulks, L.D. Krenzke, T.M. Notermann, *Adv. Catal.* 27 (1978) 183
18. P. Sabatier, G. Gaudion, *Compt. Rend.* 166 (1918) 1033
19. E. Freund, US Patent 1 672 378 (1928), to Chemische Fabrik Auf Actien
20. French Patent 695,931 (1930) to Schering-Kahlbaum AG
21. H.E. Hoyt, T.H. Manninen, US Patent 2 558 520 (1951), to U.S. Industrial Chemicals

22. H. Heinemann, R.W. Wert, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2928
23. A. Neher, T. Haas, D. Arntz, H. Klenk, W. Girke, U.S. patent 5 387 720, 1995, to Degussa Aktiengesellschaft
24. J.L. Dubois, C. Duquenne, W.H. Hoelderich, J. Kervennal F Patent 2,882,053 (2005) to Arkema SA
25. J.L. Dubois, C. Duquenne, W.H. Hoelderich F Patent 2,884,818 (2006) to Arkema SA
26. A. Ulgen, W.G. Hoelderich, *Catal. Lett.* 131 (2009) 122
27. S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Green Chem.* 9 (2007) 1130
28. E. Matsunami, T. Takahashi, H. Kasuga, Y. Arita WO Patent 119,528 (2007) to Nippon Shokubai Co. Ltd
29. X.Z. Li (2007) CN Patent 101,070,276 A to Shanghai Huayi Acrylic Acid Co
30. S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M.J. Antal, *Fuel* 66 (1987) 1364
31. M.J. Antal Jr., W.S.L. Mok, G.N. Richards, *Carbohydr. Res.* 199 (1990) 111
32. L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.* 8 (2006) 214
33. S.-H., Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *J Catal.* 250 (2007) 342
34. B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, *ChemSusChem* 2 (2009) 719
35. Q. B. Liu, Z. Zhang, Y. Du, J. Li, X. G. Yang, *Catal. Lett.*, 127 (2009) 419
36. M. Watanabe, T. Lida, Y. Aizawa, T. M. Aida, H. Inomata, *Bioresour. Technol.*, 98 (2007) 1285
37. A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A: Gen.*, 378 (2010) 11
38. C. J. Jia, Y. Liu, W. Schmidt, A. H. Lu, F. Schuth, *J. Catal.*, 269 (2010) 71
39. Y. T. Kim, K. D. Jung, E. D. Park, *Microporous Mesoporous Mater.*, 131 (2010) 28
40. Y. Liu, H. Tuysuz, C. J. Jia, M. Schwickardi, R. Rinaldi, A. H. Lu, W. Schmidt, F. Schuth, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 1238
41. K. Pathak, K. M. Reddy, N. N. Bakhshi, A. K. Dalai, *Appl. Catal. A: Gen.*, 372 (2010) 224
42. B. R. Sereshki, S. J. Balan, G. S. Patience, J. L. Dubois, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010) 1050
43. F.M. Bautista, B. Delmon, *Appl. Catal. A* 130 (1995) 47

44. F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, R. Quirós, A.A. Romero, *Appl. Catal. A* 243 (2003) 93-107
45. Luna, F.M. Bautista, J.M. Campelo, J.M. Marinas, A.A. Romero, R.A. Quirós, 2006
46. F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quirós, A.A. Romero, *Appl. Catal. B*, 70 (2007) 611
47. E.P. Barret, L.G. Joyner y B.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373
48. S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723
49. J.H. de Boer, "Structure and Properties of Porous Materials", (Eds. D.H. Everet y S. Stone), Butterworths, Londres (1958) 68
50. Nicolás M. Bertero, Andrés F. Trasarti, Carlos R. Apesteguía, Alberto J. Marchi, *Appl. Catal. A: Gen* 458 (2013) 28-38
51. M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras y F.J. Urbano, *J. Catal*, 161, 829 (1996)
52. F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, M.T. Siles. *Catalysis Today* 78 (2003) 269-280
53. F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas. *Catalysis Today* 112 (2006) 28-32.
54. A. Klisinska, S. Loidant, B. Grzybowska, J. Stoch y I. Gressel, *Appl. Catal. A*, 309, 17 (2006)
55. F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas. *Catalysis Today* 128 (2007) 183-190.