

O13-CFQ

COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE FOSFATOS METÁLICOS EN LA TRANSFORMACIÓN DE GLICERINA EN FASE GASEOSA

S.Lopez-Pedrajas*, D.Luna, J.M. Marinas, F.M.Bautista.

*Dpto. Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales. Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, España. *e-mail: q52lopes@uco.es*

Introducción

La glicerina es un subproducto importante en la producción de biodiesel. La conversión de glicerina en acroleína, por reacción de deshidratación, podría ser una ruta importante para aprovechar los residuos de glicerina. En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento catalítico de una serie de fosfatos metálicos simples (Al, Fe, Co, Ni, Mn, Cu) y binarios (AlFePO, AlVPO, AlCaPO) de diferentes características ácidas en la reacción de transformación de glicerina a acroleína, en fase gaseosa.

Experimental

Los catalizadores fueron preparados por un método sol-gel [1], a excepción del pirofosfato de cobre que es comercial (Probus). Se ha utilizado también, a modo de comparación, un sistema de hierro soportado sobre fosfato de aluminio obtenido por impregnación. Los catalizadores han sido analizados por rayos X, Sus propiedades texturales así como las propiedades ácidas, mediante la termodesorción programada de piridina, han sido también obtenidas.

La reacción se ha llevado cabo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo, a presión atmosférica. El análisis 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). El catalizador (100 mg) fue sometido a un pretratamiento a la temperatura de reacción (220-320°C) y 1 h en flujo de N₂ (75 cm³/min). Una disolución acuosa de glicerina al 36% en peso (99.5%, Sigma-Aldrich) fue alimentada con un flujo de 0.6 mL/h. La reacción se llevó a cabo durante, al menos, 10 h y los productos fueron condensados e identificados por CG-MS. La conversión (X) y la selectividad de los productos (S_i) se expresa en % molar en base al número de átomos de C.

Resultados y discusión

El producto mayoritario ha sido acroleína. La conversión aumenta con el tiempo de reacción hasta alcanzar el estado estacionario (2-3 horas de reacción). Los catalizadores presentan una buena estabilidad no sufriendo desactivación después de más de 10h de reacción. De los fosfatos simples, FePO₄ y AlPO₄, son los que exhiben los mejores comportamientos catalíticos con valores de rendimiento a acroleína del 32% y 68%, respectivamente. No obstante, la modificación del fosfato de aluminio con otro metal, aún en pequeñas cantidades, tiene como consecuencia catalizadores más activos y selectivos para producir acroleína. Entre ellos, destacan el sistema de hierro soportado y el fosfato binario de aluminio y vanadio que presentan valores del 80% en el rendimiento a acroleína. La transformación de la glicerina con todos los catalizadores estudiados transcurriría por un mecanismo común, en base al efecto de compensación existente entre los parámetros cinéticos, E_a y ln A, obtenidos para cada catalizador. La participación de otro tipo de centros, posiblemente con características redox, en adición a los centros ácidos no podría ser descartada.

Referencias

- [1] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros, A.A. Romero, Appl. Catal. B, **2007**, 70, 611.

Agradecimientos: MICINN (CTQ2010-18126), MEC (ENE 2011-27017) y fondos FEDER; Junta de Andalucía y fondos FEDER (P07-FQM-2695, P09-FQM-4781; P11-TEP-7723). S. Lopez-Pedrajas está agradecida al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte por la beca FPU.