



Sevilla, 26 28 Junio 2013

SECAT '13

Catalizadores y reactores estructurados

Nb₂O₅ SOPORTADO EN SBA-15 PARA LA DESHIDRATACIÓN DE GLICEROL A ACROLEÍNA

J.A. Cecilia, A. Moreno Ruíz, C. García Sancho, R. Moreno Tost, J. Mérida Robles, J. Santamaría González, P.J. Maireles Torres.

Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos s/n 29071 Málaga (Spain)

rmtost@uma.es

INTRODUCCIÓN

La acroleína (2-propenal) es el aldehído insaturado más simple, la cual posee numerosas aplicaciones industriales, entre las que destacan su uso como intermedio en la síntesis del poliacrilato sódico, como absorbente, y su empleo en la síntesis del aminoácido esencial metionina, utilizado como suplemento alimenticio en la alimentación animal. La producción industrial de la acroleína se basa en la oxidación selectiva del propeno, de origen fósil, en presencia de catalizadores complejos de BiMoO_x [1]. Debido a la disminución de los recursos petroquímicos, los recursos renovables se están haciendo más competitivos. Entre ellos destaca el glicerol, subproducto de la industria de producción de biodiésel. El glicerol tiene más de 1500 aplicaciones directas en las industrias farmacéuticas, alimentarias o cosmética [2]. Entre las posibles reacciones que se están explorando destaca la deshidratación del glicerol a acroleína; debido a que la glicerina cruda se encuentra diluida en agua, es necesaria la búsqueda de catalizadores sólidos ácidos que sean activos y resistentes a la presencia de agua, evitando así el paso de separación y disminuyendo el coste de producción de acroleína. Con este fin, se han ensayado diferentes catalizadores sólidos ácidos, entre los que se encuentra el Nb₂O₅ [3].

EXPERIMENTAL

Se ha preparado una familia de catalizadores mediante impregnación a humedad incipiente de una sílice mesoporosa tipo SBA-15, utilizando como sal precursora un oxalato de niobio. A continuación, los materiales se secaron a 60 °C y se calcinaron a 400 °C durante 4 horas. Estos materiales se han denominado como SBA_xNb, siendo *x* el porcentaje de Nb₂O₅ incorporado a cada uno.

La reacción se realizó en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable a presión atmosférica y 325 °C. Para los ensayos catalíticos se utilizó 0.5 g de catalizador, diluidos con SiC hasta un volumen de lecho de 3 cm³. Los catalizadores fueron pretratados *in situ* con un flujo de nitrógeno de 30 ml min⁻¹ a 325°C durante 30 min. La disolución de glicerol con un 10% en peso, se alimentó al reactor con un flujo de 0.05 ml min⁻¹, empleando como gas de arrastre un flujo de N₂ de 30 ml min⁻¹. Los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases.

RESULTADOS

Los difractogramas a bajo ángulo confirman que en todos los casos se mantiene la estructura hexagonal tras la incorporación de óxido de niobio a la sílice mesoporosa y posterior calcinación. A alto ángulo, se comprobó que no aparecían fases cristalinas de niobio en ninguno de los casos. Asimismo, se estudiaron las propiedades texturales de los materiales mediante adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose isothermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, confirmando así la estructura mesoporosa de estos materiales. Además, se ha estudiado la acidez de estos catalizadores mediante DTP- NH_3 , observándose un incremento de la misma conforme se aumenta la cantidad de Nb_2O_5 incorporado al soporte.

Se estudió el comportamiento catalítico de esta familia de catalizadores en la deshidratación de glicerol a acroleína en función del tiempo. Puede observarse como a medida que se aumenta el contenido en Nb_2O_5 , se ven incrementados tanto la conversión de glicerol (Fig. 1) como el rendimiento a acroleína (Fig.2), alcanzándose rendimientos en torno a un 34% para SBA12Nb, transcurridas 2 y 5 horas de reacción. Sin embargo, en todos los casos puede apreciarse una ligera desactivación de los catalizadores tras 24 horas.

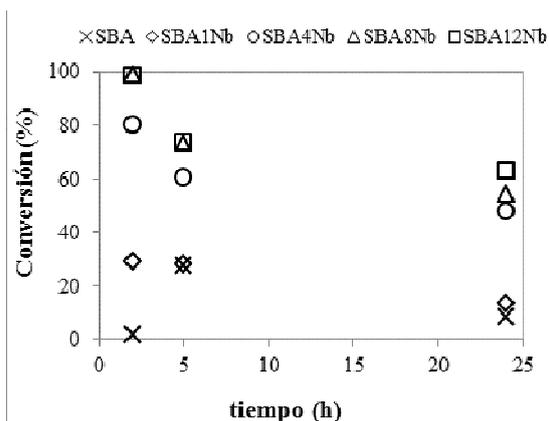


Figura 1. Evolución en el tiempo de la conversión de glicerina (SBAxNb)

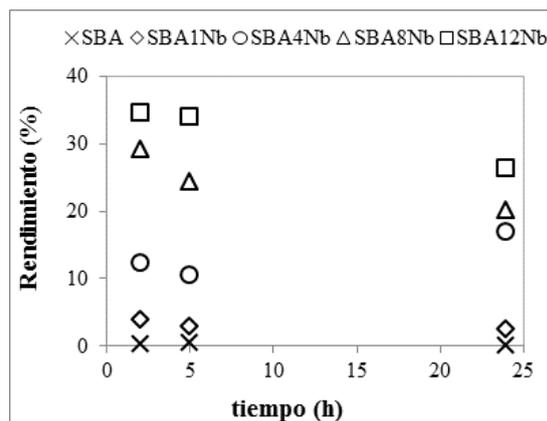


Figura 2. Evolución en el tiempo del rendimiento a acroleína (SBAxNb)

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto ENE2009-12743-C04-03), Fondos FEDER y a la Junta de Andalucía (P09-FQM-5070) por la financiación, y RMT al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación dentro del Programa Ramón y Cajal (RYC-2008-03387).

REFERENCIAS

- [1] M.M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A*: 145 (1996) 1.
- [2] "The Future of Glycerol. New Uses of a Versatile Raw Material", M. Pagliaro, M. Rossi, *RSC Green Chemistry Book Series* (2008).
- [3] S.H. Chai, H.P. Wang, Y. Liang, B.Q. Xu, *J. Catal.* 250 (2007) 342.