

CATALIZADORES DE ZEOLITAS X e Y PARA LA DESHIDRATACIÓN DE GLICEROL HACIA ACROLEÍNA.

Bruno Dalla Costa*, Mauro Nasso, Lucas Tonutti, Carlos Querini

INCAPE, Universidad Nacional del Litoral, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

*bdallacosta@fiq.unl.edu.ar

Introducción

La creciente producción de biodiesel ha generado grandes cantidades de glicerol como subproducto del proceso, lo que da oportunidad para desarrollar nuevas tecnologías para obtener productos de alto valor agregado a partir del mismo. Por deshidratación de glicerol puede obtenerse la acroleína, intermediario para la síntesis de distintos compuestos de interés comercial como el ácido acrílico, acrilonitrilo y alcohol alílico entre otros. Debido a que el proceso convencional para la producción de acroleína parte del propileno, obtenido por oxidación selectiva de fracciones de petróleo, la deshidratación de glicerina representa una ruta alternativa de importancia por sus características renovables. La reacción de deshidratación puede realizarse en fase líquida o en fase gas, y es catalizada por ácidos. Para la reacción en fase gas, se han estudiado varios catalizadores sólidos ácidos a presión atmosférica, como sulfatos metálicos [1], óxidos metálicos [1,2] y zeolitas [1,3]. La performance catalítica para la deshidratación de glicerina se encuentra relacionada con las propiedades ácidas de los materiales. Si bien existen algunas publicaciones acerca del uso de zeolitas H-Y, no se ha reportado el empleo de zeolitas modificadas con iones lantano para regular la acidez. En este trabajo se presentan resultados obtenidos al utilizar zeolitas NaY y NaX modificadas mediante intercambio parcial con iones lantano y amonio, que permiten regular la fuerza de los sitios ácidos.

Experimental

Preparación de Catalizadores: Zeolita Na-Y (Si/Al = 5,3) se calcinó 2 h a 550°C, se intercambió con solución de $(\text{NO}_3)_3\text{La}$ con agitación y en reflujo, se filtró en vacío lavando con agua destilada, se secó en estufa y se calcinó nuevamente. Luego se hizo un segundo intercambio iónico con NO_3NH_4 , repitiéndose el procedimiento para obtener el catalizador Y-LCH. Por otro lado, siguiendo la misma secuencia se obtuvo el catalizador X-LCH partiendo de una zeolita NaX (Si/Al = 1,2).

Caracterización de los catalizadores: Se determinó superficie BET mediante isotermas de adsorción de N_2 y volumen de microporos mediante el método t-plot. La acidez de los materiales se estudió por TPD de piridina. El depósito carbonoso formado se analizó por TPO.

Ensayos de Actividad:

Se utilizó un reactor de lecho fijo operando a 275 °C y presión atmosférica, cargado con 400 mg de catalizador (40-80 mesh). Previo a la reacción el sólido se purgó en corriente de N_2 , durante 1 h a 300 °C. La alimentación consistió en una solución de glicerina en agua al 20 %w con un caudal de 6 g/h, la cual se vaporiza antes del reactor a 250-260 °C en flujo de N_2 . Los productos se colectaron a distintos tiempos en una trampa fría a 5 °C, y posteriormente se realizó el análisis e identificación de compuestos en un cromatógrafo gaseoso con detector FID.

Resultados y Discusión

En la Fig. 1 se muestran los resultados de actividad. En ambos catalizadores

se observa caída de la conversión. El nivel de conversión alcanzado a las 3 horas de reacción resulta mayor para el catalizador Y-LCH, siendo cercano al 60%. Para este material también se ve un mejor rendimiento a acroleína del 30% frente a un 20% del X-LCH a altos tiempos. Sin embargo, la zeolita X presenta un rendimiento inicial mucho más alto, debido a una muy alta selectividad hacia el producto deseado, lo que compensa la menor conversión alcanzada.

En el catalizador Y-LCH que mostró una mejor conversión se observó mayor cantidad de coque luego de la reacción. Los perfiles de TPO (Fig. 2) fueron similares para estos materiales, comenzando la combustión de los compuestos carbonosos a temperaturas por encima a la de reacción. Para quemar completamente los depósitos de coque se requieren temperaturas cercanas a los 750 °C, debido a la formación de estructuras carbonosas de tipo aromáticas durante la experiencia de TPO.

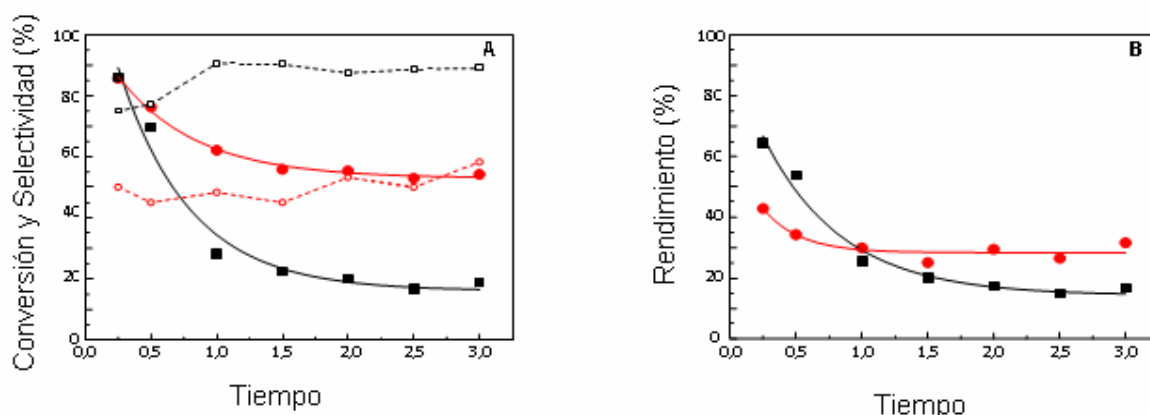


Figura 1 A) Conversión de glicerol y selectividad a acroleína Y-LCH (—●—, —○—), X-LCH (—■—, —□—)
B) Rendimiento a acroleína Y-LCH (—●—) y X-LCH (—■—)

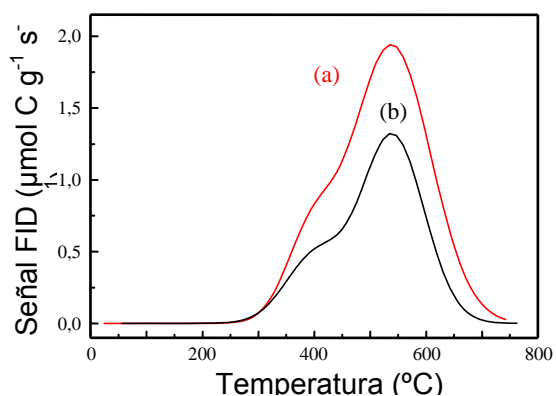


Figura 2. TPO (a) Y-LCH, (b) X-LCH

Tabla 1. Acidez de los catalizadores y contenido de coque luego de la reacción.

Catalizador	% C	Acidez (mmoles Py g^{-1})
Y-LCH	19	1.35
X-LCH	12	0.88

Por TPD de piridina se determinó que la densidad de sitios ácidos es mayor para el catalizador Y-LCH. La mayor disponibilidad de sitios activos en este material es lo que permite alcanzar mayores conversiones, ya que si bien al inicio de la reacción se deposita coque desactivando parcialmente el catalizador, queda actividad residual para la continuidad de la reacción. En el catalizador X-LCH, el descenso brusco de la conversión es debido a que se cubre un porcentaje importante de sitios activos. Sin embargo, la fuerza ácida de los que quedan disponibles es tal que favorece notablemente al mecanismo de reacción hacia acroleína dando lugar a una elevada selectividad. Otros productos observados fueron acetaldehído, propanal, metanol, etanol y propilenglicol entre otros.

Importancia

El aprovechamiento del glicerol obtenido del proceso de biodiesel es de gran

importancia para lograr darle un uso adecuado y cerrar el proceso productivo. La deshidratación hacia acroleína es una buena opción, por lo que resulta atractivo estudiar catalizadores sólidos para dicha reacción. El material debe tener una buena actividad para lograr conversiones importantes, pero también debe regularse la densidad de sitios ácidos y sobre todo la fuerza ácida de los mismos para tener buenas selectividades, ya que esto facilitará el proceso de purificación de la corriente de productos.

Referencias

- 1 W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp, J. Mol. Catal. A: Chem. 309 (2009) 71.
- 2 S.H. Chai, H.P. Wang, Y. Liang, B.Q. Xu, Green Chem. 9 (2007) 1130.
- 3 S.H. Chai, H.P. Wang, Y. Liang, B.Q. Xu, J. Catal. 250 (2007) 342.