

**OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA MEDIANTE LA DESHIDRATACIÓN  
DE GLICEROL EN PRESENCIA DE AI-SBA-15**

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

*Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía,  
Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos 29071 Málaga, Spain  
e-mail autor para correspondencia: cristinags@uma.es*

**INTRODUCCIÓN**

Hoy en día es necesaria la búsqueda de nuevas aplicaciones a los excedentes de glicerol provenientes de la industria del biodiésel, siendo su deshidratación a acroleína, un intermedio muy importante y versátil en la industria química, una interesante alternativa para su valorización. Entre los catalizadores ácidos sólidos empleados para realizar este proceso catalítico se encuentran algunos basados en sílice-alúmina [1-3]. El objetivo del presente trabajo de investigación es la preparación y caracterización físico-química de catalizadores ácidos basados en una sílice mesoporosa dopada con distintas cantidades de aluminio, y la evaluación de su comportamiento catalítico en la deshidratación de glicerol a acroleína en fase gas.

**EXPERIMENTAL**

Se ha sintetizado una sílice mesoporosa tipo SBA-15 de bajo coste, utilizando silicato sódico como fuente de silicio, y se ha dopado con distintas cantidades de Al, siguiendo el procedimiento descrito por Cazalilla y *col.* [4], empleando disoluciones acuosas de cloruro de aluminio e hidróxido de tetrametilamonio. Los materiales obtenidos se han calcinado en aire a 550 °C durante 6 horas, y se han denominado como AISBA-x, donde x indica la relación molar Si/Al (x = 2.5, 5, 10, 15, 30 y 50).

La deshidratación de glicerol se ha llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable de lecho fijo, a presión atmosférica. Los catalizadores se pretrataron en un flujo de N<sub>2</sub> de 15 mL min<sup>-1</sup> a 325 °C, durante 30 min. La disolución de glicerol (10% en peso en agua) se ha alimentado al reactor mediante una bomba HPLC con un flujo de 0.1 mL min<sup>-1</sup> manteniendo el mismo flujo de N<sub>2</sub>. Los productos de reacción y el glicerol remanente se han analizado mediante cromatografía de gases con un detector de ionización de llama.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los catalizadores se han caracterizado mediante diversas técnicas experimentales: DRX, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, XPS, TPD-NH<sub>3</sub> y adsorción de piridina acoplada a espectroscopía FTIR con el fin de establecer una relación entre sus propiedades físico-químicas y el comportamiento catalítico. Se trata de sólidos mesoporosos con estructura hexagonal característica de los sólidos de tipo SBA-15, con valores de superficie específica entre 311 y 478 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Asimismo, se ha demostrado que la incorporación de aluminio a la sílice aumenta la acidez de estos materiales, obteniendo valores entre 183.6 y 911.5 μmoles NH<sub>3</sub>·desorbido por gramo de catalizador, de tal manera que la acidez aumenta con el contenido de aluminio, como es de esperar, excepto para el catalizador AISBA-2.5. Además, se ha detectado la presencia de centros ácidos de Lewis y Brønsted en todos los catalizadores, siendo mayoritarios los centros ácidos de Lewis.

En relación a su actividad catalítica, la acroleína es el producto mayoritario en todos los casos, aunque se han detectado cantidades apreciables de acetaldehído e hidroxiacetona. Todos los catalizadores presentan altos valores de conversión tras 2 horas de reacción (84-100%) y rendimientos a acroleína entre 27 y 35%, pero se desactivan en el transcurso de la reacción. En la Figura 1 puede observarse que la actividad específica, expresada como  $\mu\text{moles}$  de glicerol convertido por  $\text{m}^2$  y unidad de tiempo, aumenta cuando la relación Si/Al disminuye, de acuerdo con el incremento de acidez. Esta misma tendencia puede apreciarse en la acroleína producida, excepto para el catalizador AISBA-2.5 que no mejora los valores máximos alcanzados para el catalizador AISBA-5. Este hecho puede deberse a que prácticamente todo el aluminio se encuentra en la superficie externa del catalizador AISBA-2.5, como puede deducirse de los datos obtenidos por XPS, donde la incorporación de una mayor cantidad de aluminio no se traduce en un incremento de la acidez de este material.

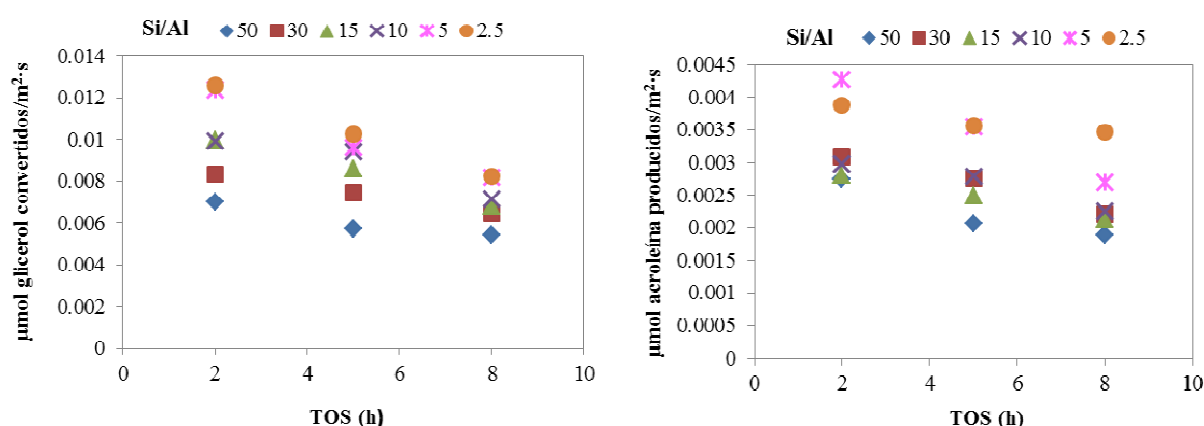


Figura 1. Evolución de la actividad catalítica en función del tiempo de reacción para los catalizadores AISBA-x a 325°C

La optimización de la temperatura de reacción y el estudio de la regeneración se han llevado a cabo con el catalizador AISBA-5, que es el que ha mostrado los mejores resultados catalíticos. Por un lado, aunque la conversión es mayor cuando la reacción se lleva a cabo a 350 °C, una mayor temperatura no implica una mejora del rendimiento en acroleína, ya que se favorece la formación de productos no detectados. Por otra parte, la actividad del catalizador AISBA-5 se recupera tras un tratamiento térmico de regeneración a 550 °C, durante 4 h en aire. Así, se obtienen los mismos valores de conversión de glicerol y rendimiento a acroleína durante varios ciclos si éstos se alternan con su correspondiente tratamiento de regeneración.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2012-38204-C04-02), a la Junta de Andalucía (RNM-1565) y los fondos FEDER por la financiación recibida.

## REFERENCIAS

- [1] R. Estevez, S. López-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, *Chem. Eng. J.* (2015) DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.018.
- [2] C.S. Carriço, F.T. Cruz, M.B. Santos, H.O. Pastore, H.M.C. Andrade, A.J.S. Mascarenhas, *Micropor. Mesopor. Mat.* 181 (2013) 74.
- [3] Y.T. Kim, K.D. Jung, E.D. Park, *Appl. Catal. B-Environ.* 107 (2011) 177.
- [4] M. Gómez-Cazalilla, J.M. Mérida-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1130.