

Efecto del soporte sobre la actividad de catalizadores basados en Cu para la deshidratación de glicerina en fase gas

Francisco Maldonado-Martín, Jaime Ros, Miriam Oliva, Joaquín Ruiz, Lucía García

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-876555341, e-mail: fmaldonado@unizar.es

Resumen

En este trabajo se estudia el efecto del soporte de catalizadores basados en Cu para promover la conversión selectiva de glicerina a acetol y acroleína.

Introducción y objetivos

Aproximadamente el 2–3 % de las emisiones antropogénicas de CO₂ provienen del sector aeronáutico. Ante la dependencia de combustibles fósiles, se promueve el uso de biomasa para obtener combustibles sostenibles de aviación [1]. La glicerina, principal subproducto de la producción de biodiésel por transesterificación [2], puede transformarse en compuestos valiosos como el acetol y acroleína, ambos obtenidos por la deshidratación de glicerina [3]. Estos productos son útiles en diferentes sectores industriales como la preparación de combustibles de aviación sostenibles y el sector farmacéutico, entre otros. En este contexto, se estudiará la conversión catalítica en fase gas de glicerina a acetol y acroleína mediante catalizadores de Cu soportados sobre diferentes materiales como: zeolitas, Al₂O₃ y TiO₂, preparados mediante impregnación húmeda.

Materiales y métodos

Materiales

Los materiales empleados han sido los siguientes: Cu(NO₃)₂·3H₂O, etanol (Labkem) y agua miliQ, zeolitas comerciales (CBV780, CBV712, CBV400; Zeolyst), Al₂O₃ (Sigma-Aldrich), TiO₂ (Sigma-Aldrich).

Preparación de catalizadores

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda impregnando los soportes (CBV780, CBV712, CBV400, Al₂O₃ y TiO₂) con un 15 % en peso de Cu. Para ello se disolvió la cantidad necesaria de Cu(NO₃)₂·3H₂O en etanol mientras que el soporte

se dispersó en agua miliQ. A continuación, se añadió gota a gota la disolución etanólica sobre la suspensión acuosa del soporte manteniendo agitación. La mezcla se mantuvo bajo agitación durante 2 h y en un baño de ultrasonidos 2 h adicionales. Finalmente, la mezcla se dejó secar a 105 °C y se calcinó a 500 °C durante 3 h.

Experimentos catalíticos

Los experimentos se realizaron en una instalación experimental de pequeña escala de laboratorio con un reactor de lecho fijo y alimentación descendente. El reactor tubular de cuarzo, con un diámetro interno de 10.0 mm, contenía un lecho de 0,6 g de catalizador sobre una base de lana de cuarzo. Empleando una bomba HPLC se alimentó un caudal de 0,2 mL/min de disolución acuosa con un 10 % en peso de glicerina. Se utilizó un caudal de 40 mL/min de N₂ como gas portador y patrón interno. La corriente de salida del reactor pasó a través de un sistema de condensación sumergido en un baño de hielo para separar los productos líquidos de los gases permanentes. Los gases se analizaron en un microGC con detectores TCD, mientras que los productos líquidos se analizaron mediante GC-FID. Los experimentos se llevaron a cabo a 227 °C a presión atmosférica durante 2 horas.

Resultados y Discusión

Los resultados de rendimiento de carbono a líquidos, gases y sólidos se muestran en la Figura 1A. Los experimentos sin catalizador (blanco) indican unos bajos rendimientos a líquidos y sólidos de 0,9 y 1,1 %, respectivamente.

Los catalizadores no zeolíticos (Cu/Al₂O₃ y Cu/TiO₂) presentan un rendimiento a gases del 1,1 y 0,1 %, respectivamente, siendo 1,1 % el mayor obtenido. El catalizador Cu/Al₂O₃ presenta el mayor rendimiento a líquidos entre los catalizadores soportados (68,1 %), mientras que Cu/TiO₂ presenta el menor (28,2 %). La formación de depósitos carbonosos se cuantifica como rendimiento a sólidos, mostrando los

catalizadores no zeolíticos los menores valores: 2,3 y 0,1 %. El menor rendimiento a sólidos presentado por el catalizador Cu/TiO₂ puede ser resultado de su baja actividad catalítica. Los catalizadores zeolíticos presentan valores de rendimiento a gases bajos (0,2 – 0,1 %), mostrando Cu/CBV780 el menor. El mayor rendimiento a líquidos de los catalizadores zeolíticos lo presenta Cu/CBV780 (60,7 %), mientras que Cu/CBV712 presenta el menor, 35,1 %. Los valores de rendimiento a sólidos oscilan entre 10,3 – 7,4 %, siendo notablemente superiores a los obtenidos con los catalizadores no zeolíticos, lo cual debe actuar restringiendo el rendimiento a líquidos de los catalizadores zeolíticos.

La selectividad de carbono a acetol, acroleína y acetona con respecto a productos líquidos identificados por GC-FID se presenta en la Figura 1B. El acetol y la acroleína son los productos principales de la reacción. El blanco muestra una selectividad a acetol de 22,5 %. El catalizador Cu/Al₂O₃ es el más selectivo a acetol, 96,4 %, mientras que Cu/TiO₂ presenta un valor de 85,1 %. La acroleína se obtuvo únicamente en los catalizadores de Cu soportados sobre zeolita, con selectividades entre 58,2 – 6,6 %, presentando Cu/CBV780 el mayor valor. Se comprueba como las selectividades a acroleína y acetol, obtenidas en los catalizadores zeolíticos, presentan tendencias inversas, así, la selectividad a acetol muestra valores entre 87,2 – 37,5 %, siendo Cu/CBV400 el más selectivo entre las zeolitas impregnadas. La acidez de los catalizadores debe ser responsable de la selectividad obtenida, en función de la afinidad del catalizador por una deshidratación simple en el grupo hidroxilo primario o una doble deshidratación cuyo primer paso ocurre en el grupo hidroxilo secundario. La acetona es el tercer producto mayoritario. El catalizador Cu/TiO₂ es el más selectivo a acetona (7,4 %), mientras que Cu/CBV780 y Cu/Al₂O₃ son los menos selectivos, con un valor de 0,2 %. Entre los catalizadores soportados sobre zeolita Cu/CBV712 presenta la mayor selectividad a acetona, 5,2 %.

Conclusiones

Las condiciones operacionales y el sistema experimental favorecen la formación de productos líquidos. El soporte influye significativamente en el comportamiento catalítico. Así, los catalizadores no zeolíticos presentan una relación $C_{\text{productos líquidos}}/C_{\text{productos totales}}$ notablemente superior a los zeolíticos, ya que la elevada formación de depósitos carbonosos restringe su rendimiento a líquidos. En el caso de los catalizadores zeolíticos, se comprueba que el acetol y la acroleína compiten por la

selectividad. En el caso de los catalizadores no zeolíticos, el acetol es el producto mayoritario, ya que prácticamente no se produce acroleína.

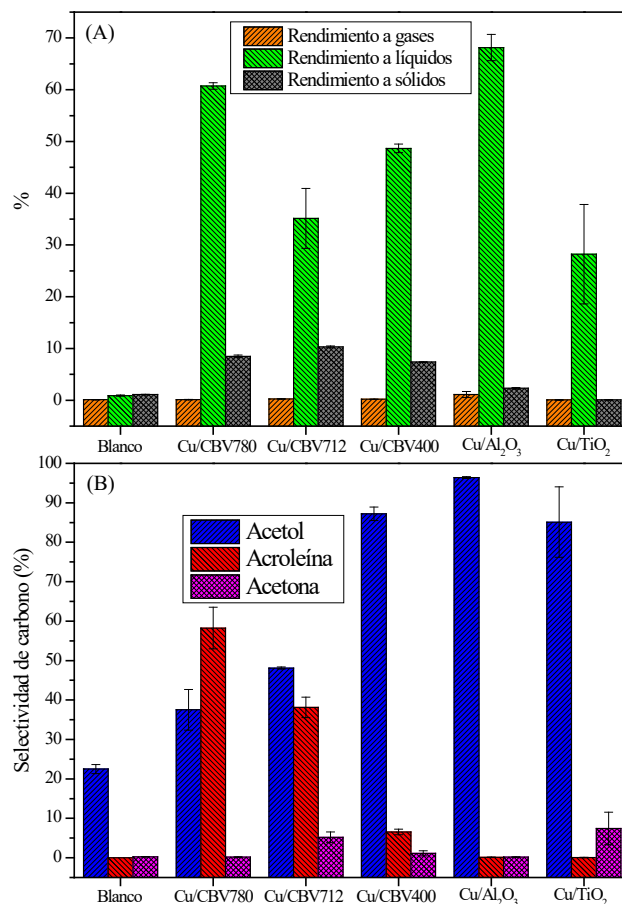


Figura 1. Rendimiento de carbono a productos(A). Selectividad de carbono a productos líquidos (B).

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a los proyectos PID2020-114985RB-I00 (financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033), y PID2024-160640OB-I00 (financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por FEDER,UE), así como a la ayuda predoctoral concedida a Francisco Maldonado Martín PRE2021-100578 (financiada por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por FSE+). Los autores también agradecen la ayuda del Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI-Universidad de Zaragoza y al Gobierno de Aragón (Ref. T22_23R).

REFERENCIAS

- [1] Díaz Cordero, GERALDA. El cambio climático. *Ciencia y sociedad*, 2012.
- [2] Betancourt-Aguilar, Carmen, Mello-Prado, Prado, Castellanos, Leónides, Campos, Cid. Características de la glicerina generada en la producción de biodiesel, aplicaciones generales y su uso en el suelo. *Cultivos Tropicales*, 2016, vol. 37, no 3, p. 7-14.
- [3] Sun, Y. Yamada, and S. Sato, "Efficient production of propylene in the catalytic conversion of glycerol," *Appl. Catal. B*, vol. 174–175, pp. 13–20, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.APCATB.2015.02.022.

