

Síntesis de acroleína empleando los catalizadores ácidos silicotungsticos y molibdato de bismuto

Synthesis of acrolein using the catalysts silicotungstic acid and bismuth molybdate

Jessica Rojas¹, Alfredo Filippini^{1,3}, Nelson Gomes¹, Manuel Díaz¹, Susana Pinto-Castilla^{1,2,*}, Paulino Betancourt³

¹Unidad de Control y Gestión de Desechos Químicos / Centro de Química “Dr. Gabriel Chuchani” / Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, Edo. Miranda, Venezuela.

²Laboratorio de Físicoquímica de Superficies/ Centro de Química “Dr. Gabriel Chuchani” / Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, Edo. Miranda, Venezuela.

³Laboratorio de Desarrollo de Procesos/ Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica/ Universidad Central de Venezuela (UCV), Facultad de Química, Caracas, Venezuela.

(*) Correo electrónico del autor de correspondencia: cspc99@gmail.com / cpinto@ivic.gob.ve

Recibido 15/3/2019

Aceptado para publicación 1/4/2019

Resumen

Se llevó a cabo la síntesis de acroleína, mediante catálisis homogénea a partir de la reacción de deshidratación de glicerol empleando ácido silicotungstico comercial, obteniéndose un porcentaje de rendimiento del 17%. Así como también, mediante catálisis heterogénea, se sintetizó la acroleína a partir de la oxidación parcial de propileno usando un catalizador de molibdato de bismuto previamente sintetizado, obteniéndose un porcentaje de conversión del 50%. El catalizador de molibdato de bismuto fue caracterizado mediante DRX y análisis textural y los productos de reacción se evaluaron mediante Cromatografía de gases y Espectrometría de masas.

Palabras Clave: *acroleína, oxidación parcial, deshidratación, molibdatos de bismuto.*

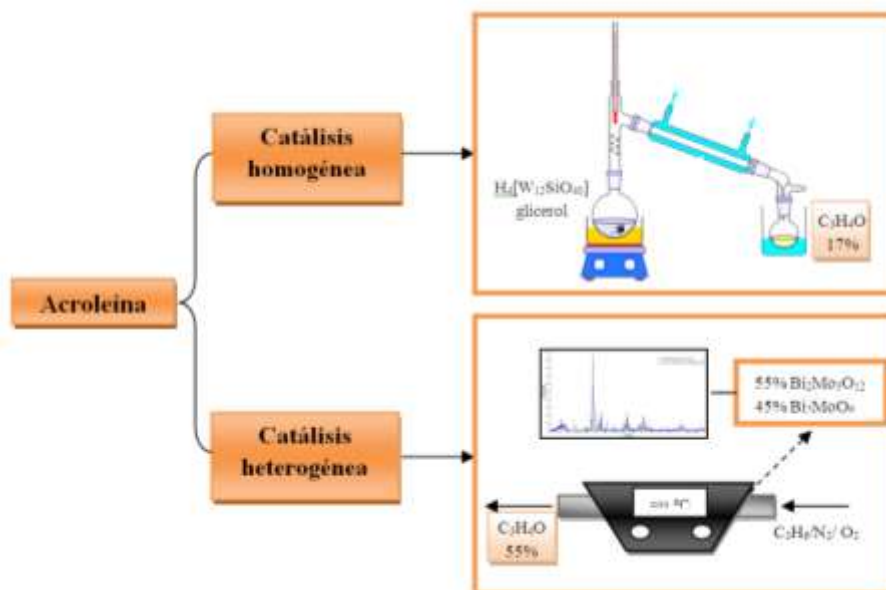
Abstract

The synthesis of acrolein, was carried out through homogenous catalyst by the dehydration reaction of glycerol using a commercial silicotungstic acid, with a yield of 17%. In addition, by heterogeneous catalysis the acrolein was also synthesized from the propylene oxidation using a synthesized bismuth molybdate catalyst, reaching a 50% conversion. The bismuth molybdate was characterized by X-ray diffraction and a textural analysis. The products were analyzed by gas-chromatography and with coupled mass spectroscopy.

Key Words: *acrolein, partial oxidation, dehydration, bismuth molybdate.*

Highlights

1. Se sintetizó acroleína mediante catálisis homogénea y heterogénea.
2. Se obtuvo un porcentaje de rendimiento de 17% mediante catálisis homogénea y de 50% mediante catálisis heterogénea.
3. El análisis cromatográfico mostró que el producto obtenido estaba libre de impurezas.

Resumen Gráfico / Graphical Abstract**1. Introducción**

La creciente demanda de materia prima en la industria de los polímeros en Venezuela ha conllevado a la necesidad de un aumento en la producción de insumos a nivel nacional. Entre los polímeros con mayor demanda, por su alta estabilidad química, se encuentran los acrilatos y sus derivados, los cuales pueden ser producidos a nivel industrial a través de diversos medios, empleando catalizadores para poder llevar a cabo dicho proceso. Estos catalizadores pueden ser tanto homogéneos como heterogéneos, cabe destacar que ambos procesos catalíticos se diferencian no solo por las fases activas sino también por los precursores utilizados [1,2].

Los métodos más empleados en la industria para la producción de acrilatos, específicamente de acroleína, son la oxidación parcial del propano y propileno y la deshidratación del glicerol. El primero es un proceso catalítico heterogéneo en donde se emplean catalizadores de oxidación basados en óxidos de metales y mezcla de óxidos metálicos, siendo el más estudiado el molibdato de bismuto en sus diferentes fases cristalina [2], mientras que el segundo es una prometedora alternativa ecológica al actual proceso de producción de acroleína comercial a base de propileno, que conduce al ahorro de petróleo y a la reducción de costos ya que el glicerol es un subproducto sin valor en la producción del biodiesel, considerado un desecho a nivel industrial, en este caso uno de los catalizadores más empleados es el ácido silicotungstico [3,4].

Ambos procesos tienen sus ventajas y desventajas, por lo que en el presente trabajo se estudió la eficiencia y capacidad de adaptación para ambos métodos, utilizando los catalizadores antes mencionados.

2. Metodología experimental.**2.1. Síntesis del catalizador**

El ácido silicotungstico fue suministrado por la casa Sigma-Aldrich ($\geq 99.9\%$ de pureza). Para la síntesis del catalizador de molibdato de bismuto se mezcló una solución de nitrato de bismuto con una solución de heptamolibdato de amonio en una relación molar de Bi/Mo 2:3, bajo agitación constante a 70°C por 1 hora, el producto obtenido se secó a 120°C por 12 horas y posteriormente, se calcinó a 480°C por 24 horas bajo una atmósfera de aire.

2.2. Síntesis de la acroleína

2.2.1. Catálisis heterogénea

Se diseñó un montaje para poder llevar a cabo la reacción en un reactor cilíndrico, de acero inoxidable, de tipo empacado, relleno de carburo de silicio con un flujo continuo, utilizando una mezcla de entrada de propileno, oxígeno y nitrógeno como gas inerte, en una relación de C_3H_6/N_2 de 5/95 y una relación de O_2/N_2 de 10/90 en un horno a una temperatura de $450^\circ C$.

2.2.2. Catálisis homogénea

La reacción se llevó a cabo en un sistema por carga. Para ello, en un balón de tres bocas acoplado a un sistema de destilación, se agregaron 500 ml de glicerol (6,85 moles) y se llevó a calentamiento hasta $260^\circ C$. Una vez alcanzado dicho valor de temperatura, se añadió gota a gota 2,92 g de ácido silic tungsténico ($8,82 \times 10^{-4}$ moles) disuelto en 100 ml de glicerol (1,37 moles) a $50^\circ C$. Se mantuvo la reacción durante 1 hora. Se obtuvieron alrededor de 200 ml de una mezcla de productos la cual fue destilada posteriormente a $46^\circ C$, obteniéndose un total de 45 ml de acroleína ($6,75 \times 10^{-1}$ moles) completamente pura, con un rendimiento del 17%.

2.3. Métodos de caracterización

El sólido sintetizado se caracterizó por DRX utilizando un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance (Cu K α radiación). Adicionalmente se realizó el análisis textural por la adsorción-desorción de N_2 en un equipo Micrometrics ASAP 2010. Los gases de salida en el reactor se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases HP series 6890 con un detector FID y una columna capilar Petrocol HD50. La acroleína fue caracterizada mediante un espectrómetro de gases acoplado a cromatografía de gases marca Agilent Technologies, modelo 7890 (A) GC System.

3. Resultados y discusión

En la figura 1-a, se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 para el catalizador de molibdato de bismuto, se puede observar que posee un comportamiento de tipo 3, lo que corresponde a un sólido macroporoso o no poroso, el cual es esperado por ser un catalizador másico [5].

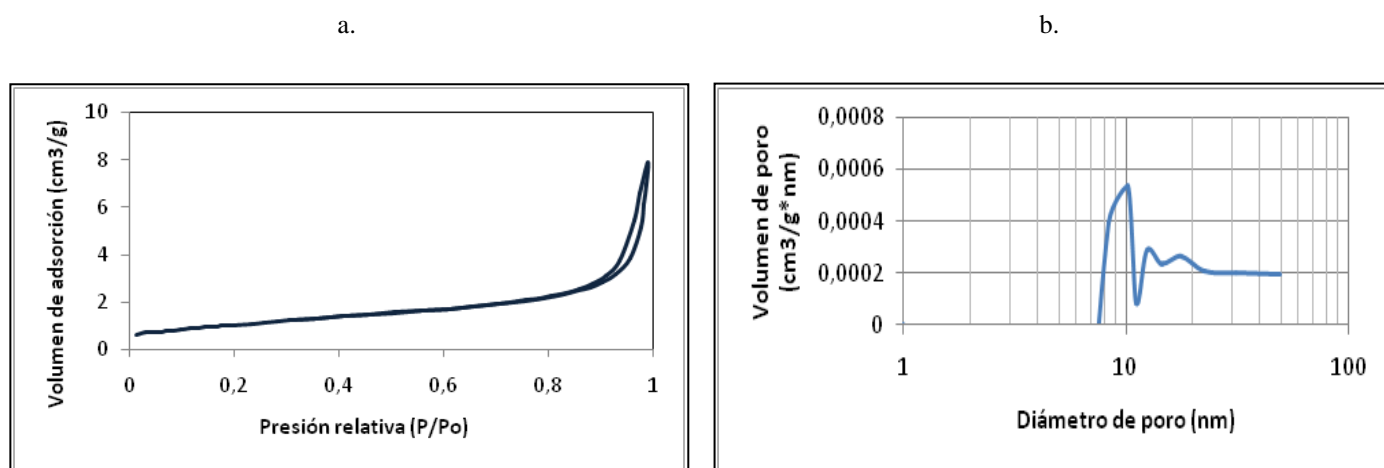


Figura 1. Estudio textural para el catalizador másico: a) Isotherma de adsorción-desorción de N_2 y b) Distribución de tamaños de poro.

El análisis textural muestra que el sólido posee un área específica de $11,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, calculado con el método BET. A partir del modelo BJH, se obtuvo la distribución de tamaños de poro (Figura 1-b), obteniendo un volumen promedio de $0,0169 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y un diámetro promedio de poro de $237,9 \text{ \AA}$.

Al realizar las pruebas catalíticas para el catalizador de molibdato de bismuto, después de realizar varias optimizaciones a las condiciones de operación, se obtuvo una conversión de 50% de propileno a acroleína con una selectividad superior al 95%. Este valor de conversión se debe a las fases presentes en el catalizador las cuales fueron determinadas mediante Difracción de Rayos X (DRX) y cuyo difractograma se observa a continuación:

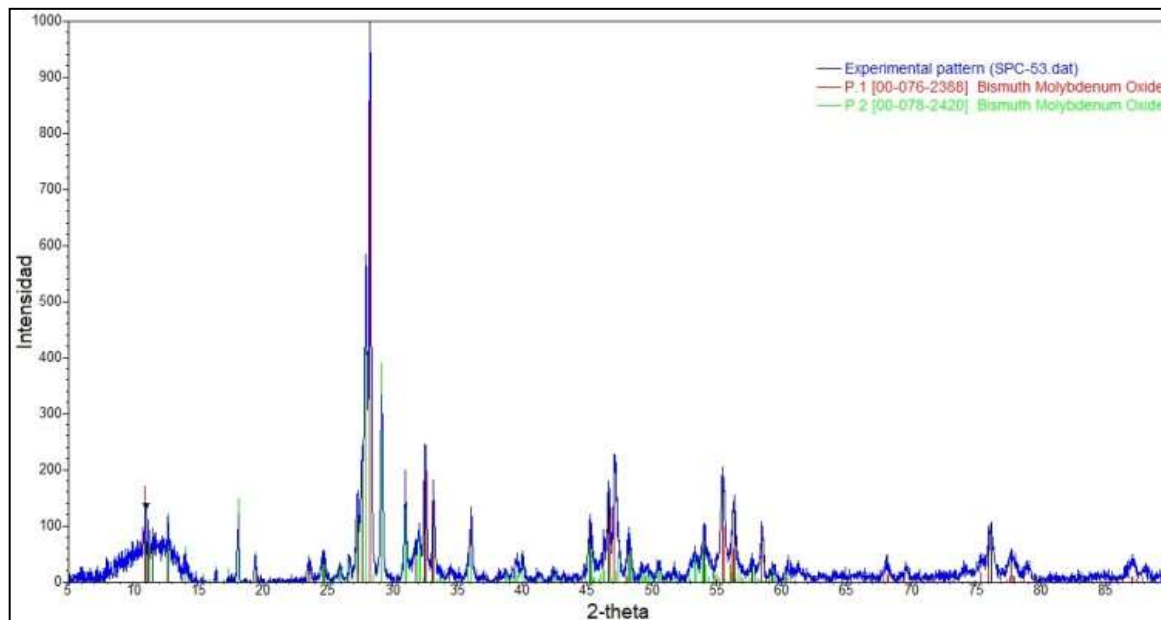


Figura 2. Difractograma del catalizador de molibdato de bismuto.

Al observar las fases presentes en el catalizador, se puede determinar la razón por la cual el porcentaje de conversión resultó tan alto considerando que se trata de un catalizador másico [6]. Esto se debe a que dicho sólido presenta una proporción relativa de 55% de la fase $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, la cual posee una actividad catalítica similar a la fase Bi_2MoO_6 que se encuentra en una proporción de 45%.

Por su parte, la obtención de acroleína mediante la deshidratación del glicerol es un método alternativo de gran importancia debido a que la materia prima utilizada es de bajo costo y prácticamente considerada un desecho a nivel industrial, en este caso, se empleó aceite vegetal usado.

Es así que el glicerol es un subproducto principal en la metanólisis natural de triglicéridos para la producción de biodiesel [3]. Los ésteres de ácidos grasos resultantes se utilizan directamente como biodiesel, mientras que el glicerol permanece como un subproducto sin valor. Particularmente en la Unidad de Control y Gestión de Desechos Químicos del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, el glicerol es obtenido a partir de la transesterificación del aceite comestible usado, reacción que se lleva a cabo para la obtención de biosolvente.

Como consecuencia, se han investigado varios procesos para valorizar el glicerol y transformarlo en productos químicos valiosos. Cuando se considera un objetivo comercial, la deshidratación del glicerol bruto para la producción de acroleína, es una de las más prometedoras debido al importante papel de la misma como precursor en la síntesis de DL-metionina y ácido acrílico [4].

Usando ácido silicotungstínico como catalizador en la reacción de deshidratación de glicerol, se produjo acroleína con un porcentaje de rendimiento del 17%. Es importante resaltar, que durante los ensayos experimentales se evidenció que la presencia de humedad en el medio de reacción afecta la formación del compuesto deseado, siendo un paso crucial en la generación del producto. Además de ello, según lo reportado en la literatura, también se puede formar hidroxiacetona y ácido acético como subproductos de la reacción. Asimismo, se formó un residuo polimérico, lo que indica que el ácido silicotungstínico también puede catalizar la reacción intermolecular entre las moléculas de glicerol y las moléculas de producto resultantes [3]. En la Figura 3, se presentan los posibles productos que se pueden formar a partir de la reacción de deshidratación del glicerol usando ácido silicotungstínico como catalizador.

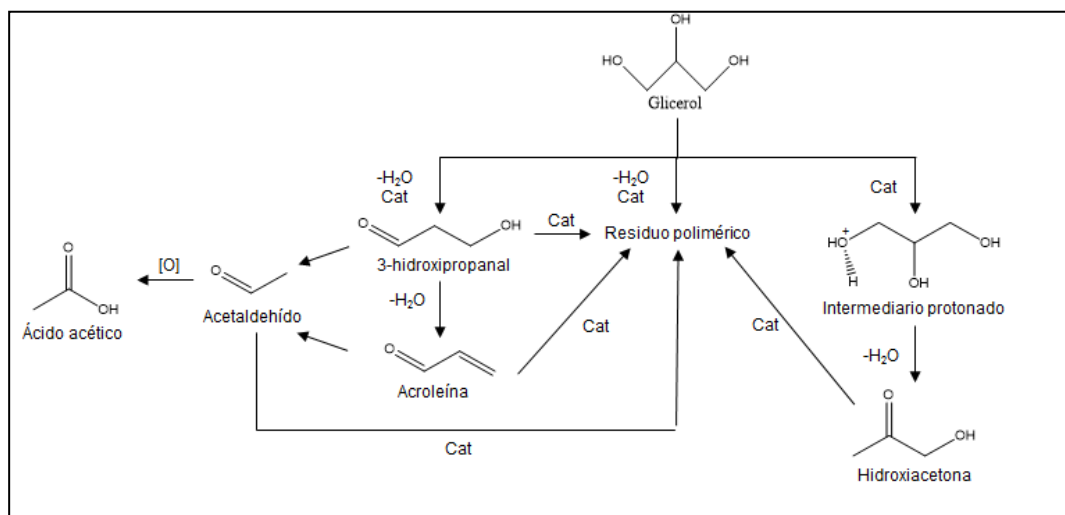


Figura 3. Productos de reacción de la deshidratación del glicerol (Modificado de [3]).

El producto obtenido fue caracterizado mediante espectrometría de masas tal como se muestra en la siguiente figura:

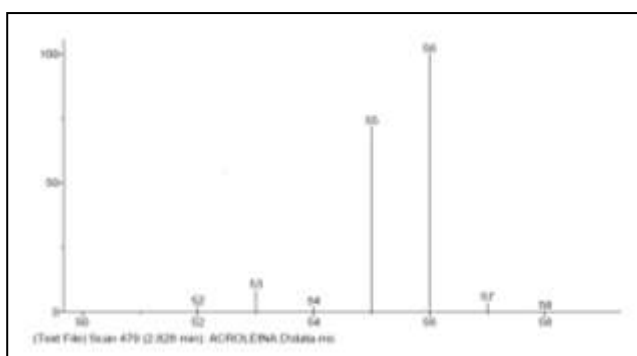


Figura 4. Espectro de masas de la acroleína obtenida mediante catálisis homogénea.

Es conocido que el pico que corresponde al ion molecular proporciona información acerca del peso molecular y de la fórmula de un compuesto. De esta manera se puede observar, que el valor del pico base es de 56 g mol^{-1} , se corresponde con el peso molecular de la acroleína que es de $56,06 \text{ g mol}^{-1}$. Este resultado permitió confirmar que efectivamente se logró sintetizar el compuesto deseado. Además de ello, a partir del análisis cromatográfico se corroboró la pureza del mismo.

Finalmente, pudo apreciarse que ambos métodos son de gran importancia para la obtención de acroleína, sin embargo la síntesis a partir de propileno es más idónea para ser realizada a nivel industrial, debido a su facilidad y menor tiempo de obtención del mismo. Por su parte, la obtención a partir de glicerol es un método más ecológico pero más delicado en cuanto a la pureza de la materia prima, ya que la presencia de humedad en el medio de reacción afecta la formación del compuesto deseado.

4. Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis de acroleína mediante dos métodos catalíticos: a partir de la oxidación parcial de propileno usando un catalizador de óxido de bismuto y molibdeno y a partir de la reacción de deshidratación de glicerol, empleando como catalizador el ácido silicotungstico, obteniéndose un porcentaje de conversión de 50% y 17%, respectivamente. Ambos métodos son de gran importancia para la producción del mencionado compuesto a nivel nacional, sin embargo la oxidación de propileno es la más adecuada a nivel industrial, mientras que la deshidratación de glicerol es un método más ecológico ya que el mismo es considerado un desecho de poco valor agregado.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Lic. Marcel Inojosa perteneciente al Laboratorio de Fotoquímica por los análisis de Espectrometría de Masas, a la Ing. Yraida Díaz del Laboratorio de Físicoquímica de Superficies por el análisis textural y al Ing. José Manuel Azocar del Centro de Oceanología y Estudios Antárticos por los análisis de DRX, todos pertenecientes al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Referencias

1. C. Zhao, I. Wachs, *Catal. Today* 118 (2006) 332-343.
2. H. Wittcoff, B. Reuben, J. Plotkin, *Industrial Organic Chemicals*, (Ed.). Wiley-Interscience, (2004), Nueva Jersey.
3. L. Shen, H. Yin, A. Wang, Y. Feng, Y. Shen, Z. Wu, T. Jiang, *Chem Eng J* 180 (2012) 277-283.
4. Katryniok B., Paul S., Capron M., Lancelot C., Bellière-Baca V., Reye P., Dumeignily F., *Green Chem.* 12 (2010) 1922-1925.
5. G. Leofantia, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207-219.
6. H. Fansuri, G.H. Pham, S. Wibawanta, R.D. Radford, D.K. Zhang, *Dev. Chem. Eng. Mineral Process* 12 (2004) 333-340.