

La cinética de la síntesis de solketal sobre Zr-S-400 puede modelarse con una cinética simple pseudo-homogénea

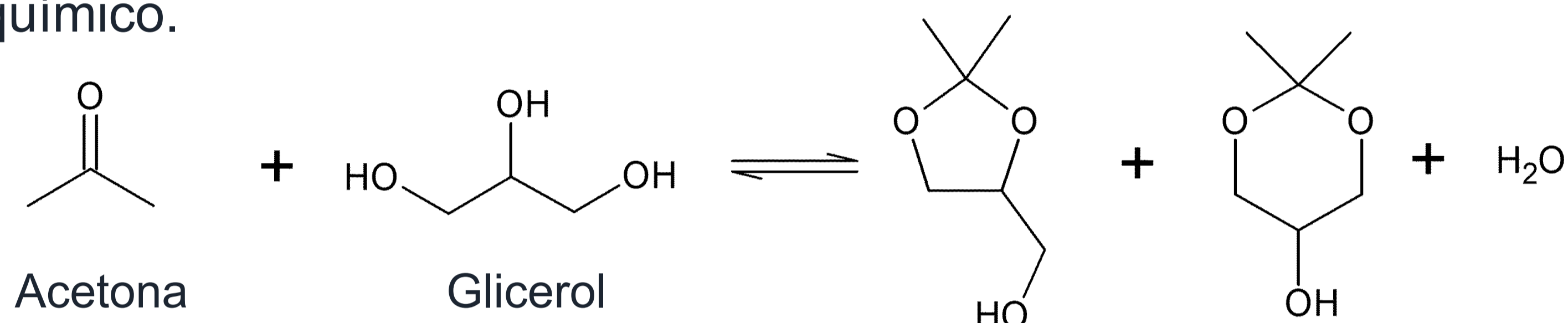
CINÉTICA DE LA KETALIZACIÓN DE GLICEROL CON ACETONA SOBRE ZIRCONIA SULFATADA

Vannucci, Julián A^{1*}, Nichio, Nora N.¹, Pompeo Francisco¹

*julian.vannucci@ing.unlp.edu.ar

La valorización de glicerol mediante procesos catalíticos como la condensación de glicerol con acetona para la síntesis de solketal ha resultado de gran interés por la gran cantidad de aplicaciones de este producto.

La síntesis de solketal se suele llevar a cabo empleando un catalizador con propiedades ácidas, y en exceso de acetona para mejorar la solubilidad de los reactivos, y desplazar el equilibrio químico.

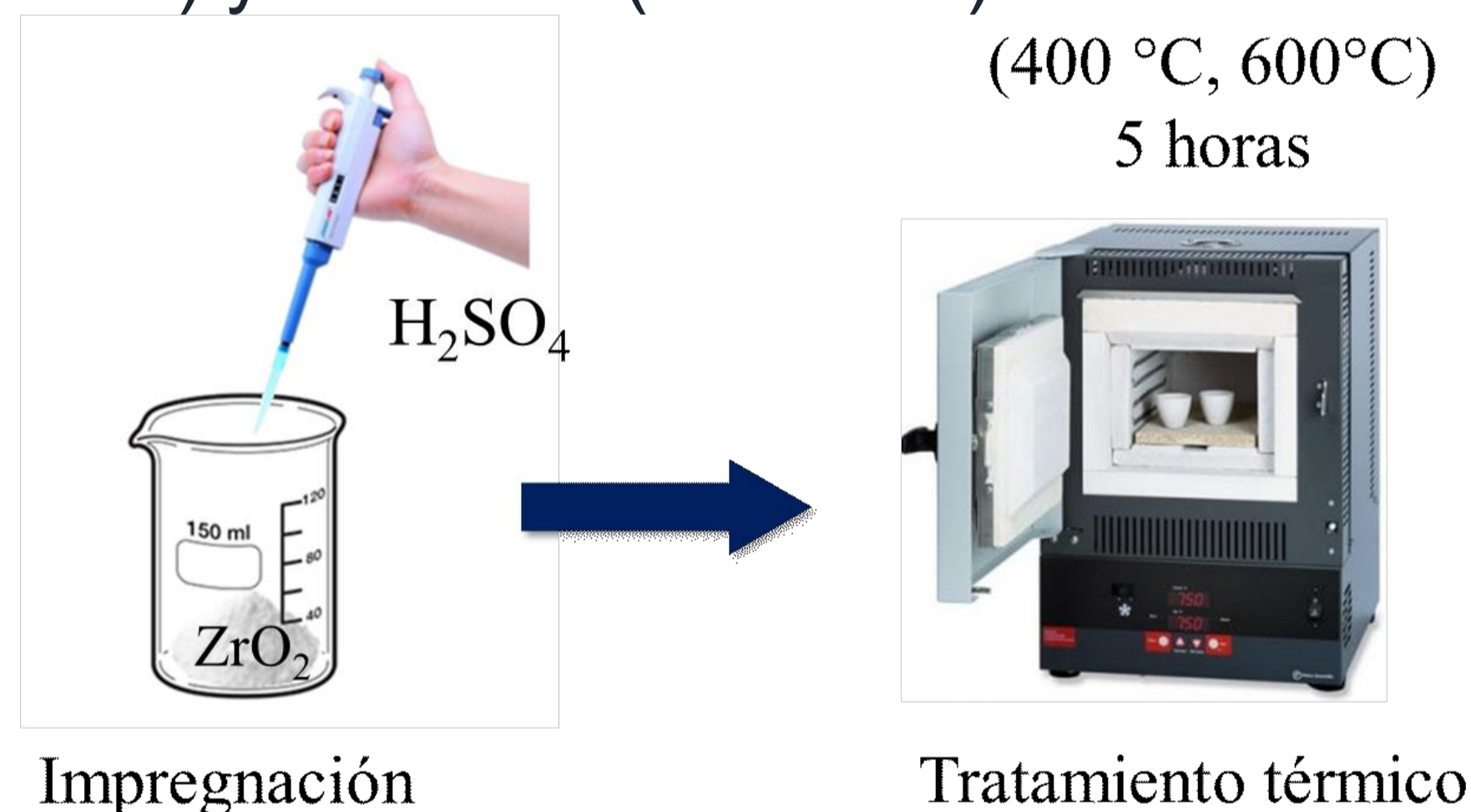


Solketal 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol

Este trabajo tiene como objetivo desarrollar un catalizador eficiente para la síntesis de solketal, y determinar los parámetros termodinámicos y cinéticos de la reacción.

Síntesis del catalizador

Un óxido comercial de zirconio (Zr), se sometió a tratamiento térmico por 5 horas resultando en la muestra Zr₆₀₀. Ambos materiales Zr y Zr₆₀₀ fueron modificados con una cantidad apropiada de una solución 0,5M de H₂SO₄, y luego fue tratado térmicamente en aire a 400°C (Zr-S-400, Zr₆₀₀-S-400) y a 600 °C (Zr-S-600).



Evaluación de actividad

Los resultados de actividad catalítica muestran que el material precalcinado y sulfatado Zr₆₀₀-S-400 presenta dos tercios de la actividad catalítica del material Zr-S-400.

Muestra	Velocidad de reacción inicial (mol.min ⁻¹ .g ⁻¹)
Zr-S-400	0,0497
Zr-S-600	0,0075
Zr ₆₀₀ -S-400	0,0361

- El agregado de grupos sulfatos genera sitios ácidos de tipo Brönsted sobre el ZrO₂, que resultan activos para la síntesis de solketal.

Caracterización

Muestra	BET			Titulación potenciométrica	
	Superficie BET (m ² .g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	E ₀ (mV)	meq n-butilamina.g ⁻¹
Zr	105	0,34	5,1	63	0,20
Zr ₆₀₀	49	0,30	12,3	134	0,15
Zr-S-400	58	0,23	5,8	560	0,75
Zr-S-600	86	0,29	5,9	310	0,52
Zr ₆₀₀ -S-400	24	0,13	11	510	0,52

Los resultados de caracterización, muestran una mayor densidad de sitios ácidos y fuerza ácida en los materiales calcinados a menor temperatura.

Por medio de FTIR con adsorción de piridina, se pudo determinar que el proceso de impregnación de especies sulfato permite generar sitios ácidos de Brönsted sobre el material.

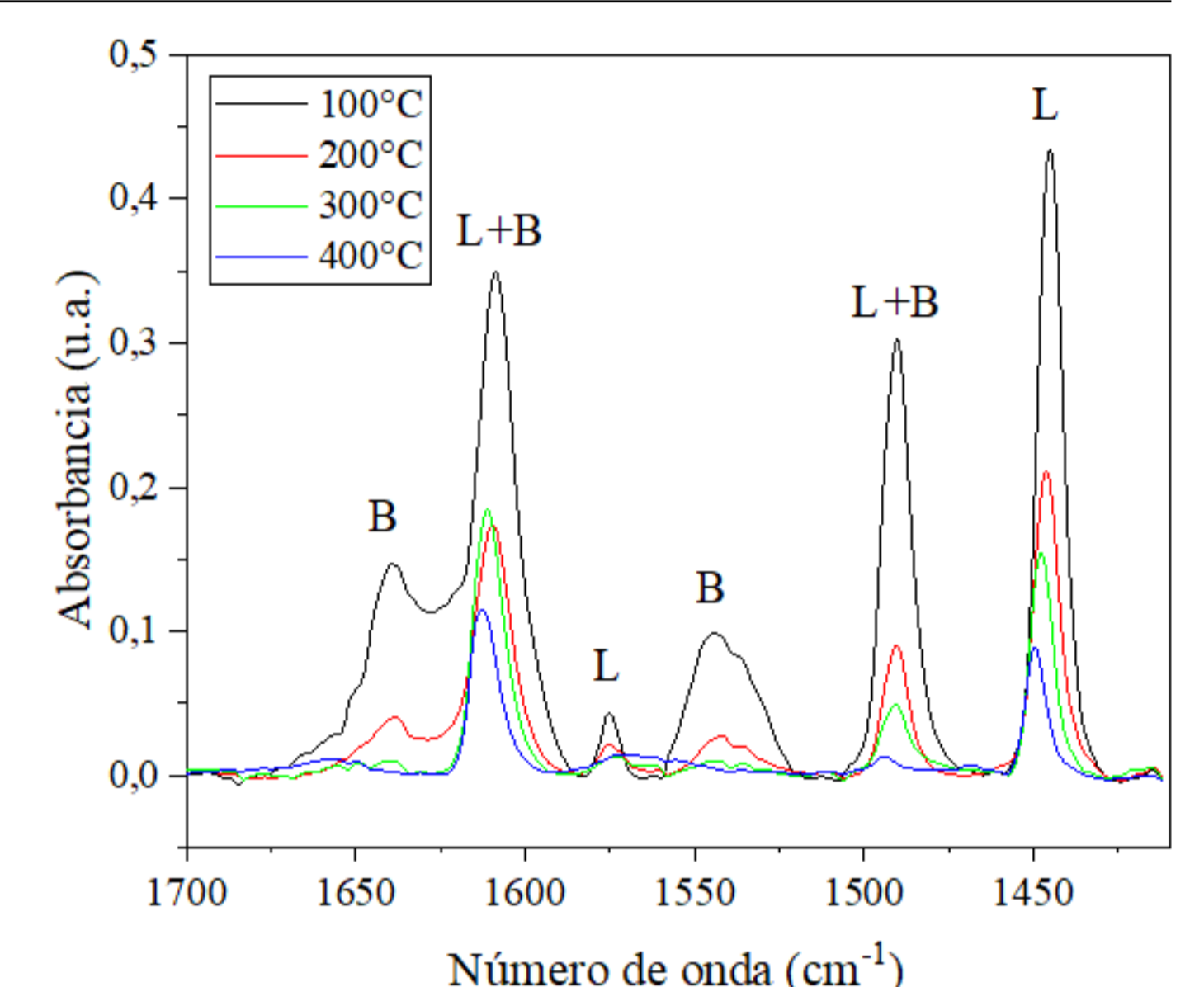


Fig. 1: Espectro FTIR de piridina sobre Zr-S-400. L = Lewis; B = Brönsted.

Estudio termodinámico y cinético

Los parámetros termodinámicos de la reacción se determinaron calculando las constantes de equilibrio a distintas temperaturas según:

$$K_{eq} = \frac{a_{Solk} \cdot a_W}{a_{Gly} \cdot a_{Ac}}$$

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

A partir de la linealización $\ln(K_{eq}) = 1397 \frac{1}{T} - 6304$, se estimaron valores de ΔH^0 y ΔG^0 en $-11,6 \pm 1,1$ kJ.mol⁻¹, y $4,0 \pm 0,1$ kJ.mol⁻¹ respectivamente.

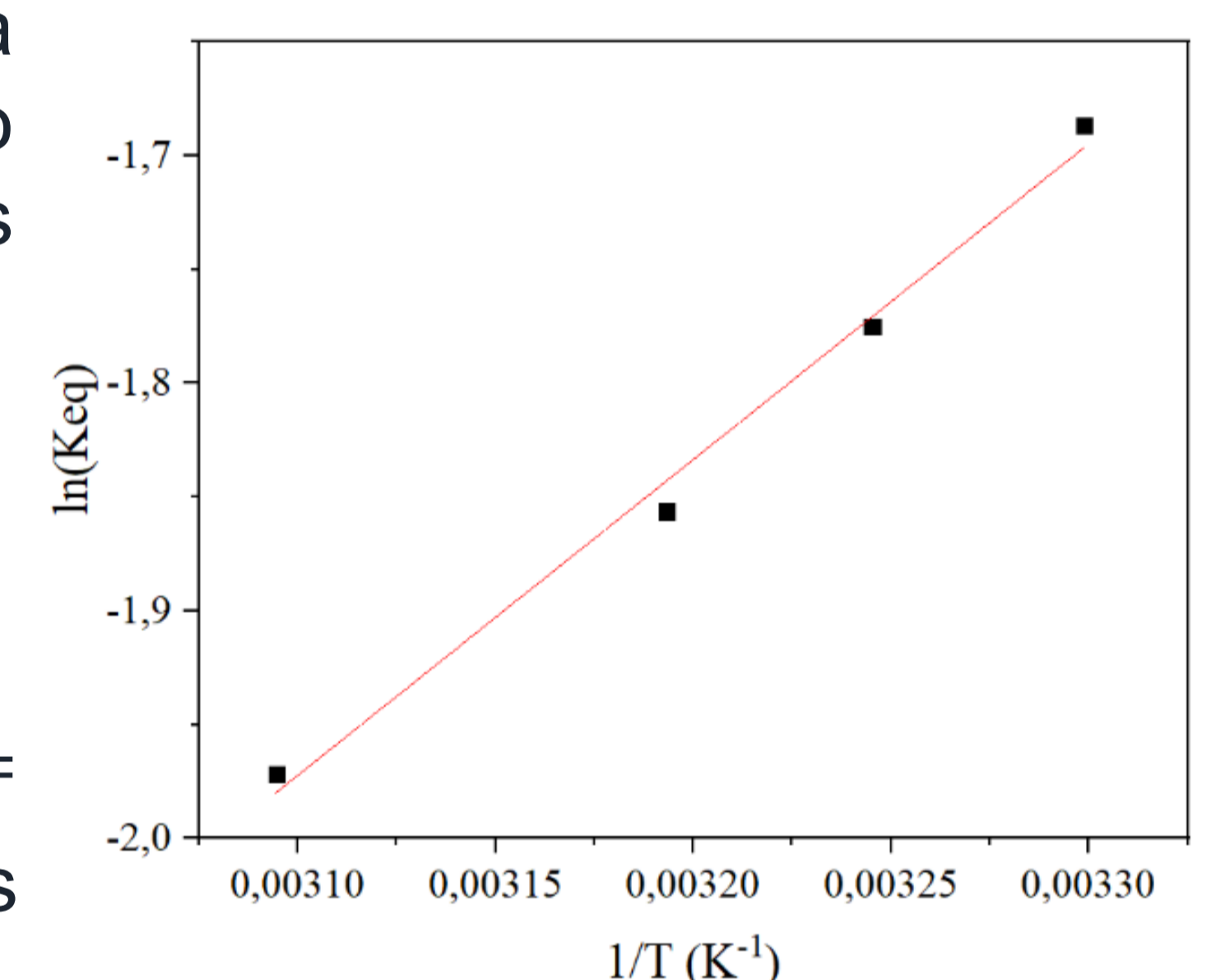


Fig. 2: Linealización de ln(Keq) vs 1/T

Para el estudio cinético, se desarrolló un modelo de tipo LHHW, el cual incluye la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador, seguido de tres reacciones consecutivas, y la desorción final de los productos, y se consideró que ninguno de los componentes se adsorbe fuertemente en la superficie.

$$r = k \left(a_{Gly} \cdot a_{Ac} - \frac{a_{Solk} \cdot a_W}{K_{eq}} \right)$$

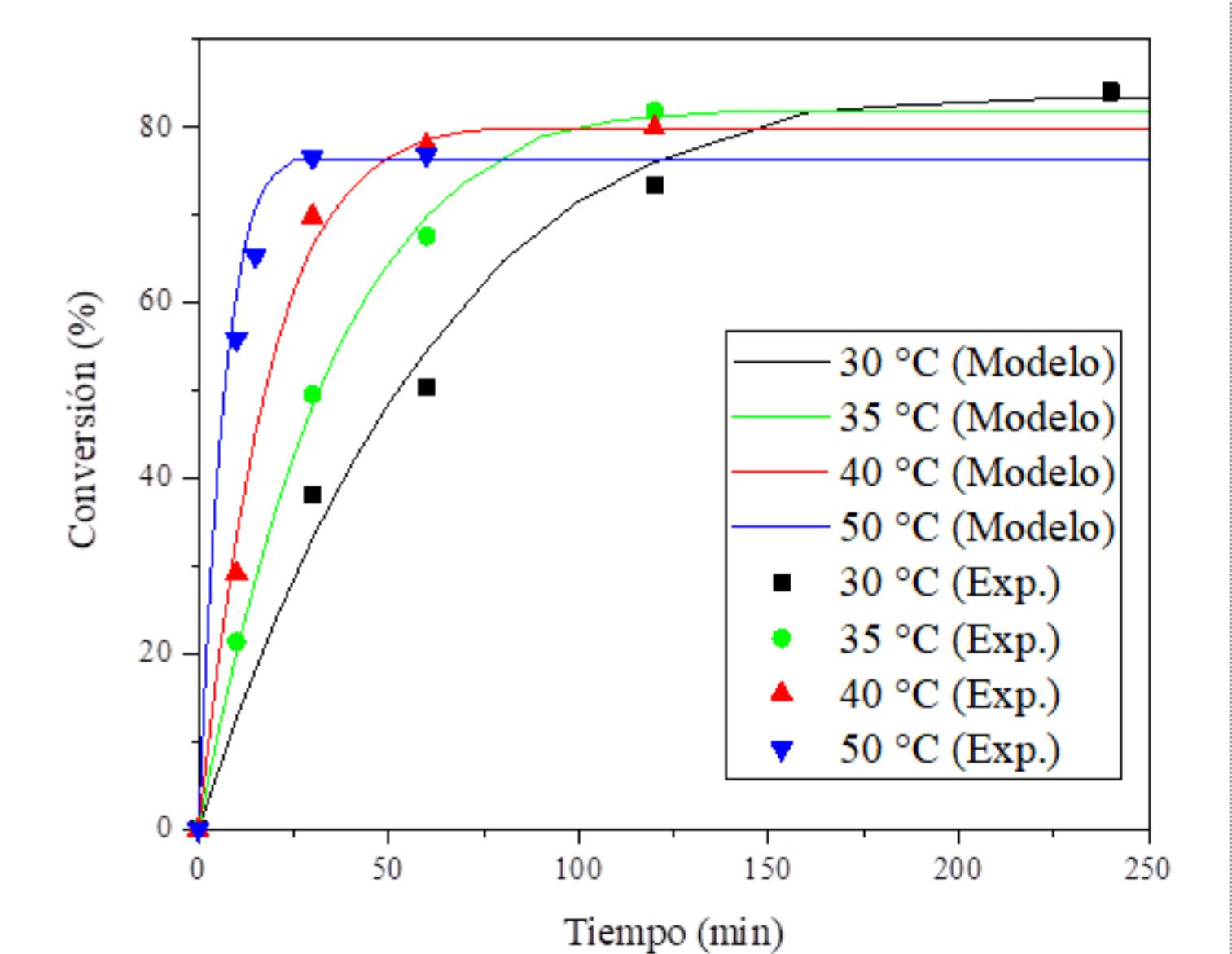
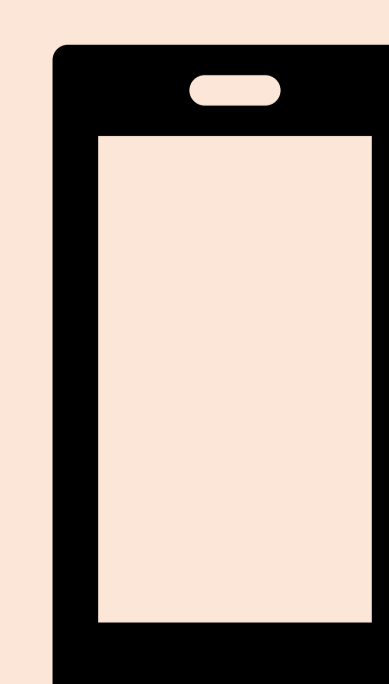


Fig. 3: Comparación modelo vs datos experimentales

A partir del ajuste de los datos, se determinó una energía de activación (E_a) de $88,1 \pm 8,9$ kJ.mol⁻¹.

Conclusiones

- La reacción puede ser modelada con un modelo simple pseudo-homogéneo.
- La energía de activación del material Zr-S-400 es de $88,1$ kJ.mol⁻¹.



Scan Me!

