

FACULTAD DE INGENIERÍA

CONVERSIÓN CATALÍTICA DE GLICEROL EN COMPUESTOS OXIGENADOS: ESTUDIO CINÉTICO DE LA SÍNTESIS DE SOLKETAL

Vannucci, Julián

Pompeo, Francisco (Dir.); Nichio, Nora (Codir.)

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA). Facultad de Ingeniería, UNLP.

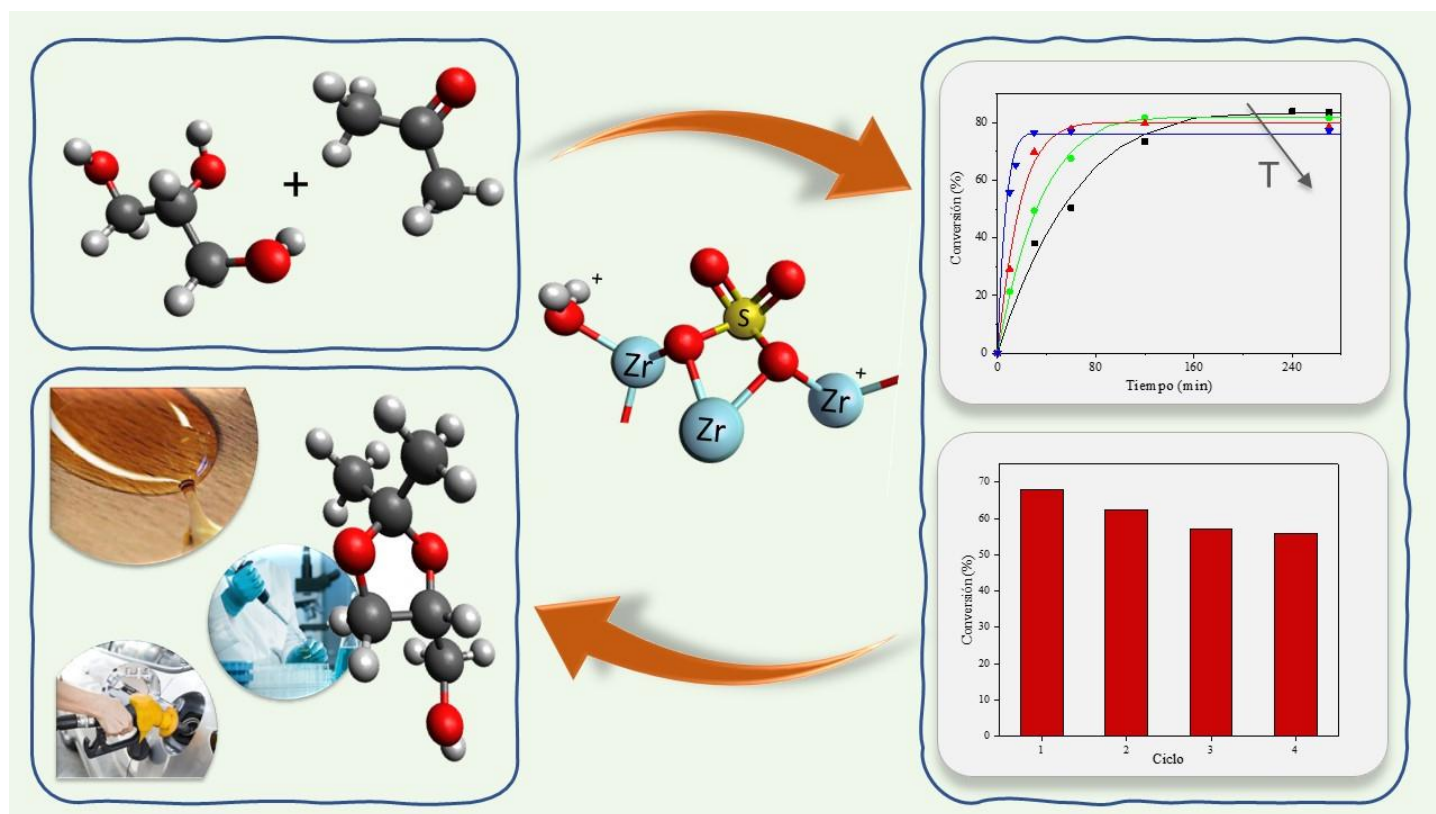
julian.vannucci@ing.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: Solketal, Glicerol, Zirconia Sulfatada, Modelo Cinético, Reactor Batch.

CATALYTIC VALORIZATION OF GLYCEROL INTO OXYGENATED COMPOUNDS: A KINETIC STUDY OF THE SYNTHESIS OF SOLKETAL

KEYWORDS: Solketal, Glycerol, Sulfated Zirconia, Batch Reactor, Kinetic Model.

Resumen gráfico



Resumen

El glicerol procedente de la industria del biodiesel, puede ser utilizado en el concepto de biorrefinería como materia prima para obtener productos de alto valor agregado a través de rutas químicas, bioquímicas o termoquímicas. Uno de los procesos de conversión de glicerol que ha ganado interés en los últimos años es la condensación para producir compuestos oxigenados. Particularmente, la condensación de glicerol con acetona en presencia de un catalizador ácido conduce a la formación de solketal, un cetal cíclico que se emplea como antidetonante en formulaciones de naftas, como solvente en la formulación de pesticidas y preparaciones farmacéuticas, y es utilizado en la síntesis de resinas poliésteres, poligliceroles y plastificantes, entre otros.

El objetivo de la tesis es la síntesis de catalizadores ácidos que permitan el desarrollo de estos procesos industriales. Para esto se sintetizaron una serie de catalizadores ácidos por medio de la impregnación de óxido de zirconio con ácido sulfúrico 0,5M, y fueron caracterizados por DRX, titulación potenciométrica, adsorción-desorción de N₂, FTIR con piridina y XPS para relacionar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la densidad y fuerza de sitios ácidos generados sobre el material. Entre los catalizadores estudiados, el material impregnado y calcinado en aire a 400 °C con una relación molar S/Zr = 0,23 mostró ser el más activo

debido a la mayor densidad y fuerza de sitios ácidos causados por la generación de nuevos sitios Brønsted. Este catalizador mostro una velocidad de reacción inicial de 0,0497 mol.min-1.g-1 permitiendo alcanzar una conversión del 80% en 1 hora de reacción a 40 °C (relación molar glicerol:acetona = 1:6). Al estudiar el desempeño del material en cuatro ciclos de reacción consecutivos, se pudo observar una disminución del 16% con respecto a su actividad inicial, y se demostró la estabilidad de las especies sulfato en la superficie (S/Zr ~ 0,2).

Adicionalmente, se estudió la termodinámica y la cinética de la reacción junto con la influencia de algunas condiciones operativas como la relación molar de reactivos, y el contenido de agua en la mezcla reactiva. A partir de este estudio se determinó una entalpía molar y una energía libre estándar de $\Delta H^\circ = -11,6 \pm 1.1$ kJ.mol⁻¹ y $\Delta G^\circ = 4,0 \pm 0.1$ kJ.mol⁻¹. Teniendo en cuenta que la adsorción de agua en el catalizador no afecta el número de sitios ácidos disponible, se pudo desarrollar una expresión cinética pseudo-homogenea simple y se ajustó a los datos experimentales, obteniendo una energía de activación de $88,1 \pm 8.9$ kJ.mol⁻¹.

Multimedia

<http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/114219>