

CINÉTICA DE LA KETALIZACIÓN DE GLICEROL CON ACETONA SOBRE ZIRCONIA SULFATADA

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

¹ Laboratorio de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 1 esq. 47, CP 1900, La Plata, Argentina.

* fpompeo@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: solketal, zirconia sulfatada, reactor batch, modelo cinético

RESUMEN

En este trabajo, una serie de catalizadores ácidos fueron sintetizados a partir de un óxido de zirconio comercial impregnados con una solución 0,5M de H₂SO₄. Los resultados de caracterización mostraron una correlación entre la temperatura de calcinación y los sitios ácidos generados en el material. Entre los catalizadores preparados, la zirconia sulfatada calcinada en aire a 400 °C (Zr-S-400), fue la más activa debido a su mayor densidad y fuerza de sitios ácidos causado por la generación de nuevos sitios de Brønsted. El catalizador Zr-S-400 mostró una velocidad de reacción inicial de 0,0497 mol.min⁻¹.g⁻¹, y alcanzó una conversión de glicerol del 80% en 1 hora de reacción a 40°C (relación molar glicerol:acetona = 1:6).

Adicionalmente, la termodinámica y cinética de la reacción fue evaluada. Las siguientes propiedades termodinámicas fueron estimadas: $\Delta H^\circ = -11,6 \pm 1,1$ kJ.mol⁻¹ y $\Delta G^\circ = 4,0 \pm 0,1$ kJ.mol⁻¹. Teniendo en cuenta que la adsorción de agua no afecta el número de sitios ácidos disponibles en el catalizador, se desarrolló una expresión cinética simple, del tipo pseudo-homogenea, y se ajustaron los datos experimentales en el rango estudiado. Basado en este modelo, la energía de activación estimada para la reacción fue de $88,1 \pm 8,9$ kJ.mol⁻¹.

INTRODUCCIÓN

El glicerol representa una de las moléculas plataformas con mayor cantidad de aplicaciones en diversas industrias. En la actualidad, el desarrollo de nuevas tecnologías para otorgarle valor agregado al glicerol se ha convertido en uno de los focos de investigación a nivel mundial. En particular, la valorización mediante procesos catalíticos como la condensación de glicerol con acetona para la síntesis de solketal (Figura 1) ha resultado de gran interés [1], por sus potenciales aplicaciones como solvente verde, plastificante en la industria polimérica [2], agente solubilizante en sistemas biodegradables para la liberación controlada de sustancias medicinalmente activas [3] y como aditivo para naftas en las cuales permite aumentar el número de octano y reducir la formación de gomas [4].

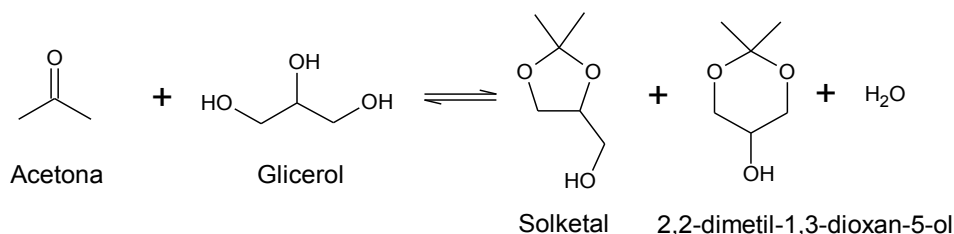


Figura 1: Ketalización de glicerol con acetona.

Dado que la miscibilidad entre el glicerol y la acetona es baja, normalmente se suele emplear un exceso de acetona para mejorar la solubilidad y a su vez, desplazar el equilibrio químico hacia la formación de solketal. A pesar de estos problemas de solubilidad, varios autores reportaron la síntesis de solketal con catalizadores heterogéneos como resinas de

intercambio iónico, heteropoliácidos, zeolitas, sílices mesoestructuradas [2] y arcillas acidificadas [5].

Los óxidos metálicos promovidos representan uno de los catalizadores prometedores para este tipo de reacción debido a su estabilidad, actividad y regenerabilidad. En reacciones que se requieren materiales ácidos, las especies sulfato representan uno de los aditivos más utilizados para óxidos metálicos [6]. Reddy et al. comparo diversos aditivos de zirconia, como W, Mo y iones sulfato concluyendo que las especies sulfato generan una mayor actividad catalítica del material debido a que otorga al mismo una mayor área superficial y número de sitios ácidos [7]. Aunque este estudio demostró la eficacia de la zirconia sulfatada en la ketalización de glicerol, la estabilidad y la cinética de la reacción no fueron estudiadas.

El objetivo de este trabajo es el de desarrollar un catalizador eficiente para la síntesis de solketal y determinar los parámetros termodinámicos y cinéticos del mismo. Con este propósito se decidió modificar ZrO_2 comercial con H_2SO_4 mediante la técnica de impregnación húmeda. Una vez demostrada la eficiencia y estabilidad del catalizador, se recolectó información para determinar una expresión cinética que describe correctamente la reacción, y se emplearon técnicas de caracterización como DRX, adsorción-desorción de N_2 y FTIR con adsorción de piridina para correlacionar los resultados de la actividad catalítica con las propiedades del material.

EXPERIMENTAL

Materiales

El Glicerol (99,5%), etanol absoluto (99,5%) y ácido sulfúrico (98%) fueron comprados de Cicarelli. La Acetona (99,5%), n-propanol (99,3%), y acetonitrilo (99,8%) fueron comprados de Anedra. Solketal (98,2%) fue comprador de TCI Chemicals, y el óxido de zirconio fue comprado de MEL Chemicals.

Síntesis del catalizador

El óxido de zirconio comercial (Zr), fue sujeto a un tratamiento térmico a $600^\circ C$ por 5 horas resultando en la muestra Zr_{600} . Ambos materiales, Zr y Zr_{600} , fueron modificados con una cantidad apropiada de una solución 0,5M de H_2SO_4 , utilizando la técnica de impregnación húmeda. El exceso de agua fue evaporado en un baño de agua a $60^\circ C$ asistido por ultrasonido, secado en estufa, y calcinado en aire a 400 ($Zr-S-400$, $Zr_{600}-S-400$) y $600^\circ C$ ($Zr-S-600$) por 5 horas.

Caracterización del catalizador

Las propiedades texturales de los sólidos pueden ser caracterizadas mediante la ayuda de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Las medidas fueron realizadas a la temperatura de nitrógeno líquido ($-196^\circ C$) en el instrumento Micrometrics ASAP 2020. Antes de la adsorción, los materiales fueron desgasificados mediante calentamiento a $100^\circ C$ en una presión menor a 4 Pa por 12 h.

La cantidad y fuerza de sitios ácidos fueron estimados por titulación potenciométrica. Las mediciones fueron realizadas suspendiendo 0,05 g de los sólidos en acetonitrilo, manteniendo agitación constante por 3 horas. Luego, la solución es titulada con una solución 0,05M de n-butilamina en aceto nitrilo, a una razón de $0,05\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, y la variación de potencial es medida empleando un pH-metro digital (Metrohm 794 Basic Titrino).

El espectro para el FTIR con piridina fue analizado con un equipo Thermo Nicolet iS10. Para crear una superficie limpia para el análisis, los catalizadores fueron calentados a 400°C en condiciones de vacío y mantenido por 1 hora. Luego, el catalizador fue enfriado a temperatura ambiente para recolectar el espectro de fondo de la superficie limpia. Posteriormente, la adsorción fue realizada en una celda a 25°C. El exceso de piridina se desorbió en vacío desde temperatura ambiente hasta 400°C con saltos de 100°C.

Actividad catalítica

La ketalización de glicerol con acetona fue realizada en un reactor de vidrio de 200 ml Büchi equipado con manómetro, agitación magnética, baño termostático, entrada de gases y válvulas de alivio. Antes de la evaluación catalítica, se realizaron experimentos para verificar que la reacción no se lleva a cabo en ausencia de catalizador, y la ausencia de limitaciones a las difusiones externas e internas.

En un experimento típico, se carga una relación 1:6 molar de glicerol:acetona y una cantidad adecuada de catalizador en el reactor. Luego el reactor es presurizado a 0,2 MPa con N₂ y calentado hasta la temperatura deseada.

Una vez terminado el experimento, el reactor se enfría a 20°C y el catalizador se separa por centrifugación y filtración. Los reactantes y los productos son analizados por cromatografía gaseosa con un Shimadzu GCMS-QP505A, equipado con una columna capilar PE-Elite-Wax y un detector FID, usando n-propanol como estándar externo.

Estudio termodinámico y cinético

La constante de equilibrio termodinámico, K_{eq} se determine empleando las siguientes ecuaciones.

$$K_{eq} = \frac{a_{Solk} \cdot a_W}{a_{Gly} \cdot a_{Ac}} \quad (1)$$

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (2)$$

Los coeficientes de actividad (γ_i) a diferentes temperaturas y composiciones fueron calculados siguiendo el método UNIFAC de contribución de grupos.

Tabla 1: Pasos involucrados en el modelo cinético.

Paso	Reacción
1	$Ac + * \leftrightarrow Ac^*$
2	$Gly + * \leftrightarrow Gly^*$
3	$Ac^* + Gly^* \leftrightarrow HA^* + *$
4	$HA^* + * \leftrightarrow Int^* + W^*$
5	$Int^* \leftrightarrow Solk^*$
6	$Solk^* \leftrightarrow Solk + *$
7	$W^* \leftrightarrow W + *$

La velocidad de reacción de la ketalización de glicerol puede expresarse empleando un modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) [9]. El mecanismo de reacción se encuentra basado en la adsorción de ambos reactivos (glicerol y acetona) en la superficie del catalizador, seguido de tres reacciones consecutivas y la desorción de los productos (agua y solketal). Los pasos involucrados en el modelo se encuentran en la Tabla 1, donde Ac, Gly, W y Solk representa la acetona, glicerol, agua y solketal respectivamente, HA al hemiacetal (3-(2-hidroxiopropan-2-yloxy) propano-1,2-diol, Int a un intermediario de reacción, el símbolo * representa un sitio activo del catalizador, y el supraíndice * representa que el componente se encuentra adsorbido en la superficie del catalizador.

A partir de este modelo cinético, y considerando que ninguno de los componentes se adsorbe fuertemente en la superficie del catalizador, la velocidad de reacción queda expresada a partir de la siguiente ecuación

$$r = k \left(a_{Gly} \cdot a_{Ac} - \frac{a_{Solketal} \cdot a_W}{K_{eq}} \right) \quad (3)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Actividad catalítica

Dado que la ketalización de glicerol con acetona requiere la presencia de sitios ácidos fuertes, esta reacción representa una técnica de caracterización adicional para evidenciar la presencia de estos sitios activos. Los materiales Zr y Zr₆₀₀ no fueron activos en esta reacción, mostrando la ausencia de sitios ácidos fuertes en los mismos. Por otro lado, todas las muestras sulfatadas resultaron activas en la reacción. La Tabla 2 presenta las velocidades de reacción inicial y las selectividades para cada catalizador, determinadas en los primeros 10 minutos de reacción. En todos los casos solo se identificaron solketal y el isómero 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol como productos de reacción.

Los resultados de velocidad de reacción inicial muestran que el material precalcinado y sulfatado Zr₆₀₀-S-400 presenta dos tercios de la actividad catalítica del material Zr-S-400. Adicionalmente, la muestra Zr-S-600 resultó ser la menos activa. Los resultados de caracterización de estos materiales presentados en la siguiente sección muestran la relación entre estas actividades catalíticas y las propiedades ácidas y texturales de los catalizadores.

Tabla 2: Velocidad de reacción inicial. Condiciones experimentales: 10 min, 40°C, 0,2 MPa N₂, relación molar glicerol:acetona = 1:6, 0,6% p/p (catalizador:glicerol).

Muestra	Velocidad de reacción inicial (mol.min ⁻¹ .g ⁻¹)	S _{Solketal} (%)	S _{2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol} (%)
Zr-S-400	0,0497	86	14
Zr-S-600	0,0075	88	12
Zr ₆₀₀ -S-400	0,0361	81	19

Caracterización superficial

La Tabla 3 resume los valores de área específica, diámetro de poro, volumen poral y propiedades ácidas para todas las muestras preparadas.

Por calcinación de zirconia comercial a 600°C (muestra Zr₆₀₀) se observa una pérdida en el área superficial y un incremento en el tamaño de poros de 5,1 a 12,3nm. Las muestras sulfatadas, Zr-S-400 y Zr₆₀₀-S-400 presentan áreas superficiales menores a los óxidos sin sulfatar, lo cual podría indicar la incorporación de especies sulfato. La mayor área superficial evidenciada en el material Zr-S-600 en comparación a la muestra Zr-S-400 puede ser evidencia de una pérdida de grupos sulfatos causados por el incremento en la temperatura de calcinación.

Los resultados de la titulación potenciométrica, resumidos en la Tabla 3, muestra que todas las muestras sulfatadas presentan una mayor acidez que los óxidos Zr y Zr₆₀₀, y que el incremento en la temperatura de calcinación (de 400 a 600°C) induce una disminución en el número de sitios ácidos de la muestra, relacionado con la pérdida de especies sulfato a 600°C.

Tabla 3: Propiedades texturales y ácidas.

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

Para determinar el tipo de sitio ácido presente en el catalizador, se realizó un análisis IR con piridina adsorbida sobre la muestra Zr-S-400. El espectro mostrado en la Figura 2, produce picos en 1445, 1490, 1540, 1574, 1610 y 1640 cm⁻¹, mostrando la presencia de sitios ácidos Lewis y Brönsted en el material. Por comparación también se analizó el espectro IR del óxido de Zr, observando únicamente la presencia de sitios ácidos de Lewis. Por lo tanto, se puede concluir que el proceso de impregnación de especies sulfato permite generar sitios ácidos de Brönsted sobre el material.

Estudio termodinámico y cinético

Para determinar los parámetros termodinámicos, la reacción fue llevada a cabo con el catalizador Zr-S-400 en un tiempo suficiente para asegurar que no ocurran cambios en la presentación. La Figura 3 muestra la linealización de la información experimental. Con estos resultados, la relación entre la constante de equilibrio y la temperatura se puede expresar como $\ln(K_{eq}) = 1397 \frac{1}{T} - 6304$. Los valores estimados de ΔH^0 y ΔG^0 fueron $-11,6 \pm 1,1$ kJ.mol⁻¹, y $4,0 \pm 0,1$ kJ.mol⁻¹ respectivamente, mostrando la naturaleza exotérmica de la reacción.

Previo al estudio cinético se verificó que el criterio de Mears se encuentre por debajo de 10⁻⁵ y el criterio de Weisz-Prater por debajo de 10⁻⁸, para confirmar que las limitaciones de difusión externa e interna fueran despreciables en las condiciones operativas. La Figura 4 muestra los resultados del modelo cinético y los resultados experimentales. Se puede observar que el comportamiento de la reacción a diferentes temperaturas está relacionado con el carácter exotérmico de la reacción.

A partir del ajuste de los datos experimentales con el modelo matemático (ecuación 3), se estimó la energía de activación (Ea) en $88,1 \pm 8,9$ kJ.mol⁻¹, y el factor pre-exponencial (k₀) en $6,55 \times 10^{13}$ mol.g⁻¹.min⁻¹. Es importante mencionar que estos valores fueron obtenidos asumiendo que ninguna especie fue adsorbida fuertemente sobre el catalizador. Para confirmar esta asunción, los datos experimentales también fueron ajustados considerando

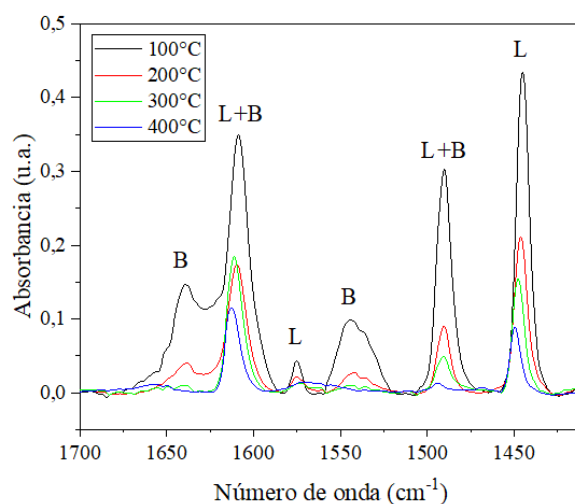


Figura 2: Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre Zr-S-400 evacuada a diferentes temperaturas. L = Lewis; B = Brönsted.

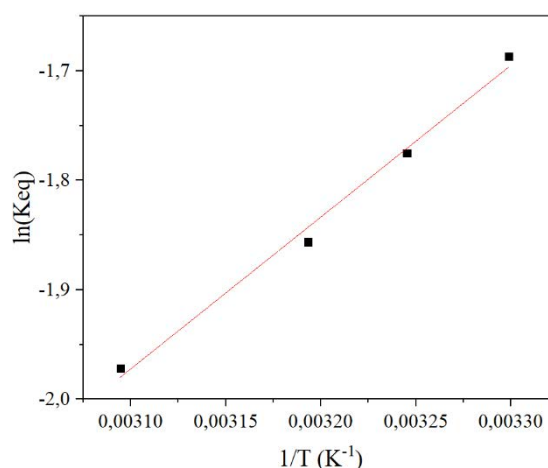


Figura 3: Linealización de $\ln(K_{eq})$ vs $1/T$

agua y solketal como las especies más adsorbidas. Dado que los parámetros obtenidos para estos casos fueron inconsistentes, fue posible concluir que la consideración que ninguna especie se adsorbe fuertemente en el catalizador resulta aceptable.

CONCLUSIONES

El agregado de grupos sulfatos en óxido de zirconio comercial por impregnación húmeda con una solución 0,5M de H_2SO_4 permitió obtener un catalizador activo en la ketalización de glicerol en fase líquida. Los resultados de caracterización mostraron una correlación entre la temperatura de calcinación y los sitios ácidos generados en el material. Entre los materiales estudiados el material Zr-S-400 fue el más activo y presentó una mayor densidad y fuerza de sitios ácidos causado por la generación de sitios ácidos de Brönsted como fue determinado por titulación potenciométrica y FTIR de piridina. Este catalizador permitió obtener una conversión de glicerol del 80% en 1 hora de reacción a 40°C con una relación molar de glicerol a acetona de 1:6 y un 0,6% p/p catalizador:glicerol.

A partir del estudio termodinámico y cinético de la reacción empleando el método UNIFAC para determinar los coeficientes de actividad de cada especie, se estimaron la entalpía estándar y energía libre de Gibbs en $-11,6 \pm 1,1$ kJ.mol⁻¹ y $4,0 \pm 0,1$ kJ.mol⁻¹ respectivamente, y la energía de activación en $88,1 \pm 8,9$ kJ.mol⁻¹.

Agradecimientos

Agradecemos a la beca doctoral otorgada por CONICET a Julián Vannucci, y a la financiación recibida por CONICET (PIP 065) y UNLP (I-248).

Referencias

- [1] J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. Bustamante, *Fuel*. 89 (2010) 2011–2018.
- [2] M.R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H.S. Ghaziaskar, C. (Charles) Xu, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 56 (2016) 1022–1031.
- [3] K. Fraatz, D. Mertin, I. Heep, US8231903B2, 2012.
- [4] C. J. A. Mota, C. X. A. da Silva, N. Rosenbach, J. Costa, F. da Silva, *Energy & Fuels*. 24 (2010) 2733–2736.
- [5] M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, V. V Krupskaya, A. Gil, M.A. Vicente, *Catal. Commun.* 90 (2017) 65–69.
- [6] V.S. Marakatti, S. Marappa, E.M. Gaigneaux, *New J. Chem.* 43 (2019) 7733–7742.
- [7] P.S. Reddy, P. Sudarsanam, B. Mallesham, G. Raju, B.M. Reddy, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 377–381.
- [8] C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347–354.
- [9] M.N. Moreira, R. P. V. Faria, A. M. Ribeiro, A. E. Rodrigues, *Ind. & Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 17746–17759.

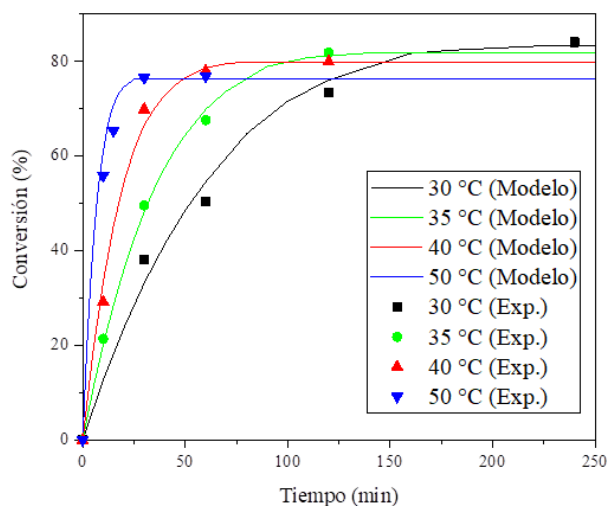


Figura 4: Efecto de la temperatura en la conversión de glicerol. Condiciones experimentales: relación molar glicerol:acetona = 1:6, 0,6% p/p (catalizador:glicerol), catalizador: Zr-S-400.