

XIX ENCUENTRO DE JÓVENES INVESTIGADORES DE LA UNL
14 Y 15 DE OCTUBRE DE 2015, SANTA FE.
Estación Belgrano – Bv. Gálvez y Avellaneda (Planta Alta), Santa Fe, Argentina

INFLUENCIA DEL SOLVENTE EN LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE CITRONELAL A ISOPULEGOL

María Cecilia Acevedo^{1*}

1. Pasante – INCAPE (UNL – CONICET). Estudiante de Licenciatura en Química (FIQ – UNL)

**mcecilia-acevedo@outlook.es*

Área temática: Ciencias Exactas

Sub-área: Química

Palabras claves: Efecto del solvente; Desorción a temperatura programada; Isomerización; Citronelal.

INTRODUCCIÓN

El empleo de catálisis heterogénea para la síntesis de compuestos químicos valiosos frecuentemente involucra el uso de un solvente (Figura 1), el cual puede influenciar fuertemente la actividad y selectividad del catalizador. Dentro de las funciones que debe cumplir el solvente se encuentran: 1) disolver reactivos y productos sólidos; 2) controlar la velocidad de reacción cuando la misma es muy rápida; 3) disipar el calor generado en reacciones fuertemente exotérmicas. Es por esto que la selección del solvente y la comprensión de su efecto en una reacción en fase líquida se vuelven cruciales. De un estudio previo se determinó que gran parte del efecto del solvente sobre la actividad se puede explicar por medio de la intensidad de las interacciones solvente/catalizador [Bertero et al., 2011], dado que si la interacción es fuerte, las moléculas de solvente compiten con las de reactivo por los sitios activos, observándose una menor velocidad de reacción. En este trabajo se realizó un estudio experimental mediante la desorción a temperatura programada de distintos solventes utilizados en la isomerización de citronelal a isopulegol (etapa clave de la síntesis de mentoles desde citral en una etapa [Trasarti et al., 2007]) sobre un catalizador de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para caracterizar la naturaleza y la fuerza de las interacciones adsorbato/adsorbente que tienen lugar luego durante la reacción catalítica. Los solventes seleccionados para este estudio fueron: cloroformo, tolueno y 2-propanol, llamados CLF, TOL e IPA, respectivamente.

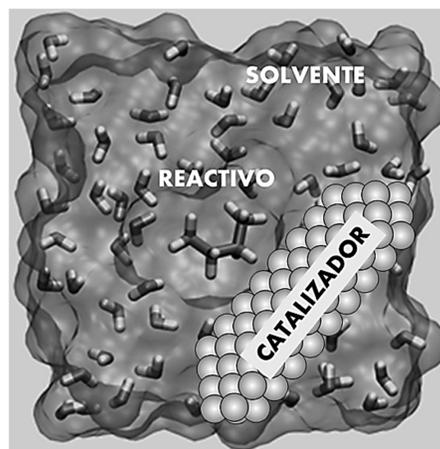


Figura 1: medio reaccionante en una síntesis orgánica catalizada por sólidos.

OBJETIVOS

Estudiar el efecto del solvente sobre la actividad y selectividad de un catalizador de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de isomerización de citronelal a isopulegol, determinando mediante desorción a temperatura programada la naturaleza y la fuerza relativa de la interacción solvente/catalizador.

METODOLOGÍA

La naturaleza y la fuerza de las interacciones solvente/catalizador se estudiaron mediante desorción a temperatura programada (TPD) de los solventes. El catalizador (200 mg) se sometió a un pre-tratamiento en un flujo de 60 cm³/min de Ar a 10 °C/min hasta alcanzar los 450 °C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Finalizado este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente. Luego, una corriente de Ar se hizo burbujear a través del solvente con el fin de saturar la corriente gaseosa con vapor del mismo. El catalizador se expuso a esta corriente durante 120 minutos siguiendo la composición del efluente por espectrometría de masas (MS) en una unidad de Baltzers Omnistar. Después de este período de adsorción, el catalizador se expuso a una corriente de Ar (60 cm³/min) a temperatura ambiente durante 30 minutos, con el propósito de eliminar el solvente fisisorbido. Finalmente, la temperatura del catalizador se incrementó a 10 °C/min hasta los 600 °C y la composición del efluente del reactor se controló mediante espectrometría de masas (MS). La correcta identificación de los solventes durante el proceso de desorción se realizó por comparación de las intensidades relativas de sus múltiples fragmentos con las intensidades relativas correspondientes a la etapa de adsorción donde el solvente se alimentó puro en corriente de Ar.

Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor Parr 4843. Previo a esto, se activó el catalizador ex-situ en flujo de aire a 450 °C. La isomerización catalítica de citronelal se llevó a cabo a 70 °C, en atmósfera inerte de N₂ a una presión de 5 bar, con un grupo de solventes de diferentes propiedades fisicoquímicas. En todos los casos la mezcla de reacción consistió en 150 ml de solvente, 4 ml de citronelal y 0,2 g de catalizador. El análisis de los productos se realizó con un cromatógrafo gaseoso Agilent 6850 GC, equipado con una columna capilar HP1, de 49,2 m de longitud y 320 μm de diámetro, utilizando n-dodecano como estándar externo de calibración.

La conversión del reactivo a un tiempo t se calculó de acuerdo a:

$$X_{CNAL}(\%) = \frac{C_{CNAL}^{\circ} - C_{CNAL}}{C_{CNAL}^{\circ}} \cdot 100 \quad (Ec. 1)$$

Donde C_{CNAL}° es la concentración inicial de citronelal y C_{CNAL} es la concentración de citronelal al tiempo t .

El rendimiento del producto j se calculó según:

$$\eta_j = \frac{C_j}{C_{CNAL}^{\circ}} \quad (Ec. 2)$$

Donde C_j es la concentración del producto j al tiempo t .

RESULTADOS

Resultados de TPD

En los ensayos de TPD, la temperatura de desorción de cada solvente pre-adsorbido fue tomada como una medida de la fuerza de adsorción sobre los sitios del catalizador. En los casos en los que el solvente no se desorbió como la molécula original, se observaron fragmentos producto de la descomposición, indicando que la adsorción del solvente sobre la superficie del catalizador fue de tipo irreversible, lo que indica un mayor grado de interacción solvente/catalizador.

En la Figura 2(a) se muestran los resultados obtenidos con CLF. Se siguió la desorción de CLF mediante la señal $m/z=83$ (pico base), y de sus señales características $m/z=85$, 48, 47 y 35. También se siguieron las señales correspondiente a Cl_2 de $m/z=70$ y de CH_2Cl_2 de $m/z=27$. La desorción reversible de CLF ocurrió en un amplio rango de temperaturas, entre 60 y 240 °C, con máximo a 100 °C y un hombro a 175 °C. Además se observó una desorción minoritaria de Cl_2 y CH_2Cl_2 con máximos a 115 °C y 170 °C. Así, el CLF experimenta principalmente una adsorción reversible sobre la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y en forma menor una irreversible produciendo otros productos clorados en la desorción. Por otro lado, los resultados obtenidos con TOL se muestran en la Figura 2(b). La desorción de TOL fue seguida a través de la señal $m/z=93$ (ion molecular) y también $m/z=92$, 91 (pico base) y 39, además se siguió la señal $m/z=16$ correspondiente a especies C1. Se observó la desorción reversible de TOL entre 65 y 150 °C con máximo a 100 °C. Adicionalmente se desorbieron fragmentos de C1 entre 100 y 300 °C con máximo a 150 °C, por descomposición del TOL adsorbido irreversiblemente. En resumen, el TOL se adsorbe principalmente en forma reversible, desorbiéndose alrededor de 100 °C. Finalmente, los resultados con IPA se presentan en la Figura 2(c). La desorción de IPA fue seguida mediante el ion molecular $m/z=59$ y sus señales características $m/z=45$ (pico base) y 43. Adicionalmente se siguieron $m/z=42$, 41, 39 y 27 correspondientes a C3 (propeno y propano), las señales $m/z=44$ y 58 propias de acetona, $m/z=18$ de agua y $m/z=2$ del H_2 . La desorción de IPA como tal se verificó entre 100 y 200 °C con máximo a 145°C. Por otro lado, se observó la desorción de agua y de propeno/propano entre 110 y 250 °C con un máximo a 170 °C. Esto es debido a la deshidratación del IPA sobre los sitios ácidos más fuertes. También se observó la desorción de acetona entre 115 y 175 °C con un máximo a 150 °C y la de H_2 entre 120

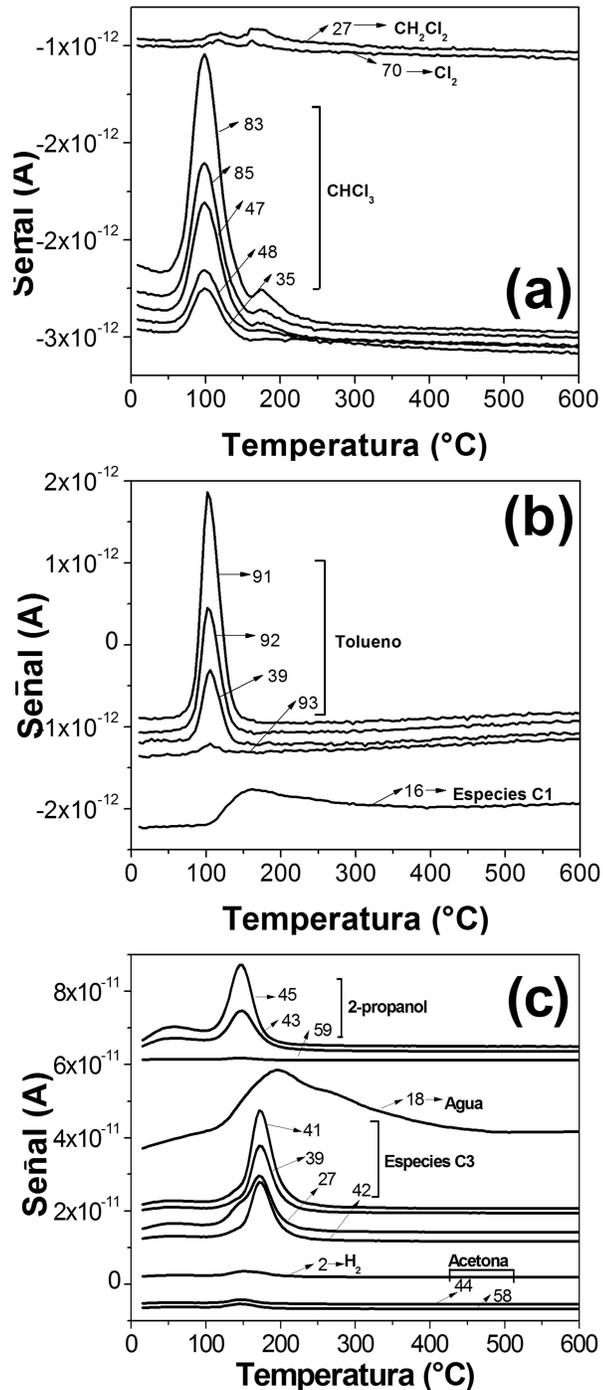


Figura 2: Desorción a temperatura programada de los solventes: (a) Cloroformo; (b) Tolueno; (c) 2-propanol.

y 200 °C, producto de la deshidrogenación del IPA sobre los sitios ácidos. En síntesis, el IPA interacciona fuertemente con los sitios ácidos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, adsorbiéndose en parte de manera reversible (pero con mayor fuerza que CLF y TOL), pero también irreversiblemente sobre sitios ácidos más fuertes que descomponen dicho alcohol.

Resultados de actividad catalítica

En la Figura 3 se representa la conversión de citronelal X_{CNAL} en función del tiempo en los tres solventes. En la Tabla 1 se listan las velocidades iniciales de reacción (r_{CNAL}^0) determinadas para cada solvente a partir de las gráficas de la Figura 3, trazando la recta tangente a las curvas para tiempo cero y utilizando la masa de catalizador en gramos y los moles iniciales de reactivo en la mezcla de reacción. La tendencia observada para la r_{CNAL}^0 resultó ser: $\text{CLF} > \text{TOL} \gg \text{IPA}$.

Tanto en TOL como en CLF, la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostró una actividad inicial y rendimiento a isopulegol muy similares, al igual que los rendimientos para los dos productos de reacción desconocidos (Tabla 1).

Por el contrario, se observó una baja actividad y rendimiento a isopulegol en la experiencia realizada en IPA, lo cual puede deberse a la fuerte interacción del mismo con los sitios activos del catalizador, como se confirmó en las experiencias de TPD. Esto indicaría que los sitios ácidos en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bloqueados por IPA adsorbido irreversiblemente no resultarían accesibles para isomerizar citronelal a isopulegol.

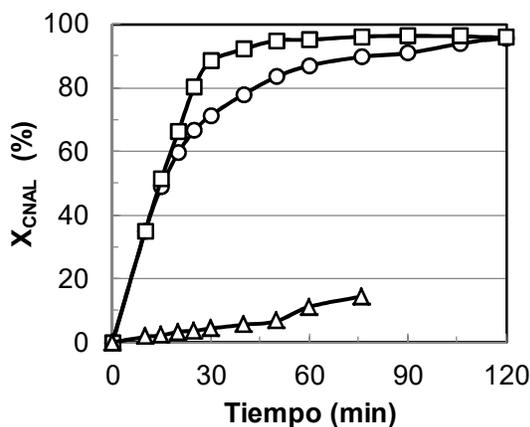


Figura 3: Evolución de la conversión de citronelal en: Cloroformo (□); Tolueno (○) y 2-propanol (Δ).

Tabla 1: Velocidades iniciales de reacción y rendimientos máximos

Solvente	r_{CNAL}^0 [$\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$]	Rendimiento Máximo (%)		
		Isopulegol	Desconocido 1	Desconocido 2
Cloroformo	$6,2 \times 10^{-3}$	73,5 (a)	18,9 (a)	4,2 (a)
Tolueno	$5,1 \times 10^{-3}$	75,9 (a)	21,4 (a)	4,1 (a)
2-propanol	$2,0 \times 10^{-4}$	6,6 (b)	2,5 (b)	0 (b)

(a) determinado a $X_{\text{CNAL}}=95\%$.

(b) determinado a $X_{\text{CNAL}}=15\%$.

CONCLUSIONES

Las diferencias observadas en los TPD respecto a la naturaleza y a la fuerza de adsorción de los solventes resultaron de gran utilidad para interpretar las diferencias en la actividad catalítica en la isomerización de citronelal sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los diferentes solventes. La actividad en 2-propanol, que interacciona irreversiblemente con el catalizador, fue notablemente menor que en cloroformo y en tolueno que se adsorbieron principalmente de manera reversible y más débil que el 2-propanol.

BIBLIOGRAFÍA

- Bertero, N.M., Apesteguía, C.R., Marchi, A.J., 2011. Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO_2 : A comprehensive study of the phenomenon. Appl. Catal. A: Gen., 394, 228-238.
- Trasarti, AF, Marchi, A.J., Apesteguía, C.R., 2007. Design of catalyst systems for the one-pot synthesis of menthols from citral. J. Catal., 247, 155-165.