

ESTUDIO CINÉTICO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN ENTRE ACETATO DE VINILO Y ALCOHOL ISOAMÍLICO CATALIZADA POR ZEOLITA ZSM-5

Pablo Corregidor^{a*}, María Antonia Toro^b, Fabiana Torres^a, Delicia Acosta^a,

^aFacultad de Ingeniería, ^bFacultad de Cs. Exactas, Universidad Nacional de Salta, CIUNSa, INIQUI (UNSa-CONICET), Av. Bolivia 5150, 4400-Salta, Capital, Argentina.

*e-mail: pcorregidor@unsa.edu.ar

Introducción. El uso de catalizadores heterogéneos ha ganado interés en los procesos industriales convencionales, debido a su menor efecto corrosivo sobre los equipos, facilidad de recuperación del medio de reacción, disminución en los costos de purificación de los productos, facilidad de almacenamiento, reutilización en varios ciclos de operación y en algunos casos, aumento de la selectividad y conversión del producto de interés. Entre los catalizadores heterogéneos más versátiles y utilizados se encuentran las zeolitas, dentro de las cuales la ZSM-5 ha sido ampliamente reconocida en reacciones donde se requiere una catálisis ácida.

Objetivos. Nos proponemos estudiar la cinética de reacción entre acetato de vinilo y alcohol isoamílico, empleando un catalizador ZSM-5 como alternativa ecológica a un método tradicional que involucra una catálisis homogénea con ácido mineral [1].

Metodología. La reacción bajo estudio presenta la particularidad que permite generar acetaldehído por tautomería del alcohol vinílico, eliminándose del medio a las temperaturas de trabajo y favoreciendo la conversión de reactivos. Por otro lado, la transesterificación se estudió en viales de vidrio de 10 mL, cerrados herméticamente, determinando la conversión de la misma en diferentes etapas y variando las condiciones de reacción (temperatura, polaridad del solvente, carga del catalizador y relación éster/alcohol). Para ello, se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción a diferentes tiempos, para su posterior análisis mediante cromatografía gaseosa (CG) e identificación de productos mediante CG acoplada a Espectrometría de Masas (EM).

Resultados. Los productos encontrados fueron acetato de isoamilo y el acetal que se forma entre acetaldehído y alcohol isoamílico. Este acetal se genera de manera apreciable desde el comienzo de la reacción y su velocidad de formación se vuelve menos evidente al comenzar a aparecer el acetato de isoamilo. Las curvas de conversión en función del tiempo, determinadas bajo diferentes condiciones de trabajo, evidenciaron que los solventes menos polares (Tolueno y CCl₄) favorecen la conversión de la misma. A la vez, se encontró que una carga de catalizador de 1,6 % en masa es la adecuada para las condiciones estudiadas. Por otra parte, trabajando a 90°C con una relación éster/alcohol 1:10 en moles, la cinética de reacción es de orden 2 con respecto al éster, cuya Energía de Activación aparente es de 87,4 KJ/mol, determinada a partir de la ecuación de Arrhenius para los datos a 70, 90 y 110°C.

Conclusiones. La presencia del acetal como producto al comienzo de la reacción, sugiere una mayor electrofilicidad del Carbono del acetaldehído frente a la del éster reactivo. Esto indica un compromiso en la reactividad del éster al generar un intermediario estable del tipo acil-zeolita [2], favoreciendo el ataque nucleofílico del alcohol sobre el acetaldehído para formar el acetal. Por otro lado, la mayor conversión en solventes de baja polaridad, podría estar relacionada a un mecanismo de reacción en el que no se generan especies iónicas. Finalmente, la cinética de la reacción estudiada presenta cierto grado de complejidad frente a otras transesterificaciones, siendo de segundo orden con respecto al éster y del mismo orden respecto al alcohol.

Referencias.

[1] Espeel, P y col., "Zeolite Effects in Organic Catalysis". Ed Springer. (1999) 377-436.

[2] Gumidyala, A. y col., J. Catal. 340 (2016) 76-84.