



ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE LA ADSORCIÓN COMPETITIVA DEL SOLVENTE Y LA SOLVATACIÓN DEL REACTIVO EN LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN CATALÍTICA DE CITRONELAL SOBRE $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Andrés F. Trasarti, Mauro A. Orzán, Alberto J. Marchi, Carlos R. Apesteguía

Grupo de Investigaciones en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química, UNL-CONICET. Santiago del Estero 2654 (S3000AOJ), Santa Fe de la Vera Cruz, Argentina. FAX:54-342-4531068. e-mail: trasarti@fiq.unl.edu.ar

Introducción

El citronelal es un monoterpeno de que entre variadas aplicaciones constituye un intermediario clave en la síntesis de mentoles a partir de citral. Sobre catalizadores ácidos, el citronelal se isomeriza produciendo isopulegol. Esta reacción catalítica heterogénea a mostrado ser sensible al tipo de solvente utilizado.

Objetivos

El objetivo de este trabajo es investigar la influencia del solvente en la isomerización de citronelal sobre sílice-alúmina, tomando en cuenta tanto la acción sobre el reactivo como su interacción con el catalizador.

Resultados

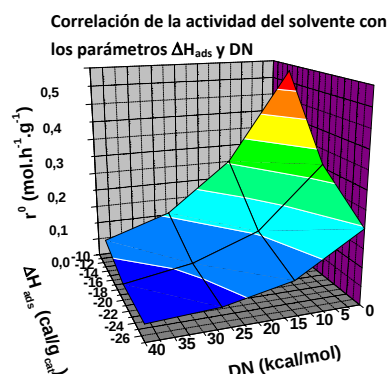
La velocidad inicial de reacción en el grupo de solventes estudiado siguió el orden que

Calor de adsorción y energía libre de mezclado con citronelal e isopulegol para el grupo de solventes utilizados en la reacción de isomerización de citronelal sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Solvente	ΔH_{ads} (cal/g _{cat})	DN	Energía libre de mezclado ΔG_{m} citronelal-ste (kcal/mol)
Tolueno	12,6	0,1	-55
Cloroformo	13,5	1,9	-86
Ciclohexano	6,6	0,0	-112
Dioxano	25,4	14,3	-48
Acetonitrilo	22,5	14,1	-38
2-Propanol	17,7	36	-48

⁽¹⁾ Determinado calorimétricamente

⁽²⁾ Estimado mediante método de contribución por grupos UNIFAC-VLE, a 70°C y 1 atm (para $x_{\text{Cit}}=0.015$)



se muestra en la Tabla adjunta, que no puede ser explicado en términos de polaridad del solvente. El factor que mejor ajustó esas diferencias fue el parámetro DN, o índice dador de enlace H, disminuyendo la velocidad de reacción inicial con el aumento del mismo (mayor interacción solvente-reactivo). Por otra parte (ver Figura), los solventes con adsorciones más débiles sobre el catalizador (tolueno, cloroformo y ciclohexano) dieron lugar a las actividades más altas. Entre estos últimos, la velocidad de reacción disminuye con la energía de solvatación del reactivo en el solvente.

Conclusiones

La influencia del solvente en la reacción de isomerización de isopulegol sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, puede ser explicada considerando la interacción solvente-reactivo conjuntamente con parámetros que evalúen la interacción solvente-catalizador. Los solventes que producen mayores actividades son aquellos que se adsorben más débilmente sobre el catalizador, a la vez que poseen menores propiedades dadoras (parámetro DN y ΔG_{m}), es decir menor interacción con el reactivo.