

## OBJETIVOS

- Seleccionar el mejor catalizador para la reacción.
- Seleccionar las condiciones operativas óptimas que maximicen las reacciones deseadas, minimicen las reacciones laterales indeseables y la desactivación.

## RESULTADOS OBTENIDOS

De todos los sólidos ensayados, la resina comercial fue la que mayor actividad demostró seguida por los sólidos obtenidos en el laboratorio que poseían HPA soportado (carbón activado y sílice como soporte).

## MÉTODOS Y TÉCNICAS EMPLEADOS

### 1- Síntesis de catalizadores sólidos ácidos mediante coprecipitación

Ácido tungstosfórico soportado en cesio (HPA/Cs): Se requerían: HPA: 2,3g.  $CsCO_3$ : 0,65g. Agua destilada: 10 ml. Temperatura de trabajo: 25°C. Flujo volumétrico: 1ml/min. Se pesaron ambas muestras y luego se armó un equipo de titulación para facilitar el control del flujo requerido. El proceso de coprecipitación tuvo un tiempo de duración de 10 minutos y luego el producto obtenido se secó en la estufa a 70°C durante 48hs.

### 2- Ensayos catalíticos

Previo a cada reacción, se secó el catalizador a utilizar en estufa a 70 °C durante 24hs.

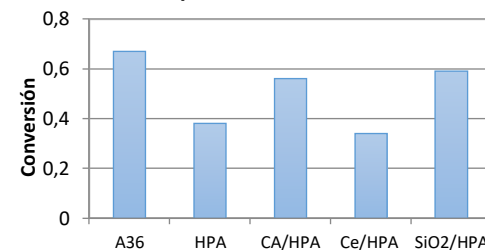
Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de acero inoxidable Parr 4848 con sistema de alimentación de gases y toma de muestras. Se utilizaron distintas condiciones operativas con el objeto de estudiar el efecto de diferentes parámetros sobre la conversión AC y las selectividades a los distintos productos (MBC, DBC y TBC).

El reactor fue cargado con AC, butanol y catalizador; luego fue purgado con un gas inerte ( $N_2$ ) y calentado hasta alcanzar la temperatura deseada, manteniendo una presión de 8 bar y una velocidad de agitación de 800 rpm durante la reacción. Para evaluar la conversión y la selectividad en función del tipo de sólido catalizador se realizaron ensayos a 100°C. Los demás parámetros se fijaron en una relación molar de reactivos de 1:20 AC/Butanol y una concentración de catalizador de 1% como porcentaje en peso de solución.

Al usar HPA sin soporte (reacción homogénea) la conversión de ácido alcanzó el 38%, mientras que el empleo de un soporte mejora la conversión (56-57%). La selectividad hacia los productos de reacción fue distinta dependiendo del tipo de sólido empleado. La resina A36 y HPA/SiO<sub>2</sub> fueron las más selectivas hacia el producto trisustituido (superior al 5%) seguidas de HPA/CA y HPA/Cs, mientras que el empleo de HPA en fase homogénea no produjo TBC.

Cat	$S_{MB}$	$S_{DBC}$	$S_{TBC}$	X
HPA-SiO <sub>2</sub>	77,3%	6,2%	5,2%	59,4%
HPA-Cs	66,7%	3,9%	3,2%	34,5%
A36	63,6%	1,6%	5,4%	67,0%
HPA	75,6%	7,5%	0,0%	38,5%
HPA-CA	60,9%	2,2%	2,2%	56,2%

## Comparación de catalizadores



### Catalizadores

Este comportamiento puede explicarse atendiendo a que cuando el HPA es soportado en una superficie modifica su estructura (estructura de tipo Well-Dawson) generando una mayor acidez del tipo Bronsted en el catalizador, generando una mayor conversión del ácido además de elevar la selectividad hacia TBC.

En base a los resultados obtenidos, se observó que la resina comercial Amberlyst 36 presenta la mayor conversión de ácido cítrico y mayor rendimiento del producto de interés (TBC – tributil citrato).