



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de: **DOCTORA EN QUÍMICA**

En el campo de: Catálisis Heterogénea

Título de la Tesis: **"OBTENCIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS FINOS A PARTIR DE GUAYACOL MEDIANTE REACCIONES DE ALQUILACIÓN Y ACILACIÓN".**

Unidad de Investigación donde se realizó:

Instituto de Investigaciones de Catálisis y Petroquímica (INCAPE)-FIQ- UNL

Autora: **MARDELLY KATERYNE MONTAÑEZ VALENCIA**

Directora de la Tesis: Dra. María Eugenia Sad

Codirectora de la Tesis: Dra. Cristina Padró

Miembros del Jurado de la Tesis:

Titulares

Dr. Javier Mario Grau (INCAPE-Universidad Nacional del Litoral-Santa Fe)

Dr. Luis Pizzio (Universidad Nacional de La Plata-La Plata)

Dra. Maria Alicia Volpe (Universidad Nacional del Sur- Bahía Blanca)

Suplentes

Dra. Clara Saux (Universidad Tecnológica Nacional-Córdoba)

Dra. Ana Maria Tarditi (INCAPE- Universidad Nacional del Litoral -Santa Fe)

Año de presentación: Marzo-2020

*A mi familia que ha sido mi soporte en
cada paso de mi vida personal y
profesional*

Agradecimientos

A mis directoras de tesis Eugenia y Cristina por la confianza que depositaron en mí desde el primer momento en que apliqué para la realización de este doctorado y durante el desarrollo de esta tesis, les agradezco enormemente por compartirme sus conocimientos, orientarme y por el tiempo que me han dedicado durante estos años, sin lugar a dudas la realización de esta tesis no hubiese sido posible sin la valiosa ayuda de ellas dos.

A Conicet por la beca doctoral para estudiantes latinoamericanos que ha sido una gran oportunidad para poder realizar mi doctorado.

A mis jurados de tesis por tomarse el compromiso y el tiempo para leer mi tesis y por todos sus aportes.

A todo el grupo de investigación GICIC por darme la oportunidad de hacer parte de este gran grupo y por todos los aportes durante la realización de esta tesis.

A todos los chicos del grupo GICIC y al grupo de la oficina por todos los mates, postres, charlas cotidianas, alegrías y por todos los aportes en nuestras charlas académicas.

A Sebastián por los análisis de RMN¹H y a Belén por los análisis químicos.

A los chicos del taller mecánico del INCAPE por toda la colaboración y disposición durante la tesis.

A mis compañeros de Colombia porque me dieron un pedacito de Colombia durante estos años, gracias por tantas charlas, comidas y celebraciones.

A mi familia que siempre han estado en cada momento de mi vida y me han apoyado en cada paso durante estos años.

A todos muchísimas gracias!

Kate

Índice de contenido

Capítulo I

I.1. Introducción.....	I-2
I.2. Obtención de las materias primas.....	I-3
I.2.1. Obtención de guayacol a partir de materias primas no renovables.....	I-3
I.2.2. Obtención de guayacol a partir de materias primas renovables.	I-5
I.2.3. Obtención de ácido acético a partir de materias primas no renovables.	I-8
I.2.4. Obtención de ácido acético a partir de materias primas renovables.	I-8
I.2.5. Obtención de ciclohexanol a partir de materias primas no renovables.	I-10
I.2.6. Obtención de ciclohexanol a partir de materias primas renovables.....	I-11
I.2.7. Obtención de ciclohexeno a partir de materias primas no renovables.....	I-13
I.2.8. Obtención de ciclohexeno a partir de materias primas renovables.	I-14
I.3. Obtención comercial y usos de los productos de las reacciones estudiadas.....	I-14
I.3.1. Obtención de 2-acetoxianisol (AAN).....	I-14
I.3.2. Usos de 2-acetoxianisol (AAN).....	I-14
I.3.3. Obtención de acetovanillona e isómeros.....	I-14
I.3.4. Principales usos de acetovanillona e isómeros.....	I-18
I.3.5. Obtención de ciclohexil-2-metoxifeniléter (CHMFE) y ciclohexil-2-metoxifenol (CHMF).....	I-19
I.3.6. Principales usos de ciclohexil-2-metoxifeniléter y ciclohexil-2-metoxifenol (CHMF).....	I-19
I.4. Propuesta de tesis.....	I-19
I.5. Referencias.....	I-21

Capítulo II

II.1. Reacción de acilación	II-2
II.1.1. Acilación de compuestos aromáticos oxigenados	II-5

II.1.1.1. Acilación de fenoles.....	II-5
II.1.1.2. Acilación de éteres aromáticos	II-10
II.1.1.3. Acilación de Guayacol.....	II-16
II.2. Reacción de Alquilación	II-18
II.2.1. Alquilación de aromáticos oxigenados.....	II-20
II.2.1.1. Alquilación de fenol con ciclohexanol y ciclohexeno.....	II-21
II.2.1.2. Alquilación de éteres aromáticos	II-29
II.2.2.3. Alquilación de guayacol	II-29
II.3. Conclusiones y objetivos de la tesis	II-31
II.4. Referencias	II-33

Capítulo III

III.1 Catalizadores comerciales.....	III-3
III.2. Preparación de catalizadores.....	III-3
III.2.1. Preparación de zeolita HY y ZnY	III-4
III.2.2. Preparación de zeolita ZnZSM-5.....	III-6
III.2.3. Preparación de HPA/SiO ₂	III-6
III.2.4. Preparación de Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ (CsHPA)	III-7
III.2.5. Preparación de 40% Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ (40 % CsHPA/SiO ₂)	III-7
III.2.6. Preparación de Zirconia Sulfatada (ZrO ₂ -SO ₄).....	III-8
III.2.7. Preparación de óxido de Niobio sulfatado (Nb ₂ O ₅ -SO ₄).....	III-8
III.3 Estructura de los catalizadores.....	III-9
III.3.1. Estructura de las zeolitas HZSM-5, NaZSM-5 y ZnZSM-5.....	III-9
III.3.2. Estructura de la zeolita HBEA.....	III-10
III.3.3. Estructura de las zeolitas HY y ZnY	III-11
III.3.4. Estructura de sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃).....	III-12
III.3.5. Estructura HPA/SiO ₂ y CsHPA.....	III-12

III.3.6. Estructura Zirconia sulfatada ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$)	III-16
III.3.7. Estructura Amberlyst 36	III-17
III.4. Caracterización de catalizadores frescos.....	III-18
III.4.1. Difracción de rayos X	III-18
III.4.2 Fisorción de nitrógeno, determinación superficie específica	III-20
III.4.2.1. Método BET	III-20
III.4.2.2. Método t-plot.....	III-22
III.4.3 Análisis Químico.....	III-23
III.4.3.1. Espectrometría de absorción atómica.....	III-23
III.4.3.2. Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo. III-24	
III.4.3.3. Espectrometría de fluorescencia de rayos X	III-25
III.4.4. Espectroscopía infrarroja	III-26
III.4.5. Valoración potenciométrica ácido-base	III-30
III.5. Caracterización de catalizadores usados mediante oxidación a temperatura programada (TPO)	III-32
III.6. Referencias	III-34

Capítulo IV

IV.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....	IV-2
IV.1.1. Caracterización textural y química de los catalizadores	IV-2
IV.1.2. Caracterización estructural de los catalizadores.....	IV-9
IV.2. Caracterización de las propiedades ácidas	IV-13
IV.2.1. Caracterización ácida por FT-IR de piridina.....	IV-13
IV.2.2. Caracterización de sitios ácidos de naturaleza Brønsted por titulación potenciométrica.....	IV-18
IV.3. Conclusiones.....	IV-20
IV.4. Referencias.....	IV-21

Capítulo VI

V.1. Diseño y construcción del equipo de reacción	V-3
V.2. Identificación de compuestos y cuantificación de reactivos y productos	V-6
V.2.1. Identificación de los productos mediante espectroscopía de masas	V-7
V.2.2. Determinación de los factores de respuesta	V-9
V.3. Puesta en marcha de la reacción	V-11
V.3.1. Cálculo de parámetros de evaluación catalítica: conversión, selectividades y rendimiento	V-11
V.3.2. Ensayos en ausencia de catalizador	V-13
V.3.3. Estimación de las limitaciones difusionales	V-13
V.3.4. Evaluación de la reproducibilidad de los resultados obtenidos en la reacción de acilación	V-15
V.4. Referencias	V-17

Capítulo VI

VI.1. Resultados catalíticos empleando diferentes catalizadores	VI-2
VI.2. Influencia de las propiedades ácidas de los catalizadores sobre la actividad catalítica y selectividad de los productos	VI-11
VI.3. Desactivación de los catalizadores y formación de coque	VI-14
VI.4. Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos empleando HZSM-5	VI-18
VI.5. Efecto del tiempo de contacto sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos	VI-21
VI.6. Efecto de la relación molar ácido acético/guayacol sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos	VI-23
VI.7. Efecto del agente acilante sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos	VI-25
VI.8. Conclusiones	VI-32
VI.9. Referencias	VI-35

Capítulo VII

VII.1. Diseño y construcción del equipo de reacción	VII-2
VII.2. Identificación de compuestos	VII-5
VII.2.1. Identificación mediante espectrometría de masa-MS.....	VII-6
VII.2.2. Identificación mediante RMN- ¹ H	VII-10
VII.2.3. Resultados del análisis de RMN- ¹ H	VII-13
VII.3. Cuantificación de reactivos y productos.....	VII-19
VII.3.1. Selección de un estándar externo.	VII-19
VII.3.2. Determinación de los factores de respuesta	VII-20
VII.4. Puesta en marcha de la reacción	VII-22
VII.4.1. Cálculo de parámetros de evaluación catalítica: Conversión, selectividades, rendimiento y balance de carbono.	VII-22
VII.4.2 Selección de las condiciones de reacción.	VII-25
Selección de la temperatura y de la relación molar de reactivos a utilizar	VII-25
VII.4.3 Ensayos en ausencia de catalizador.....	VII-25
VII.4.4 Estimación de limitaciones difusivas	VII-26
VII.4.5 Reproducibilidad de la reacción de alquilación	VII-28
VII.5. Referencias	VII-31

Capítulo VIII

VIII.1. Resultados catalíticos de la alquilación de guayacol con ciclohexeno.....	VIII-2
VIII.1.1. Ensayos catalíticos a 80°C con HPA soportada sobre sílice.....	VIII-3
VIII.1.2. Efecto de la naturaleza del catalizador sobre la actividad catalítica a 80 °C	VIII-5
VIII.1.3. Efecto de la naturaleza del catalizador sobre la actividad catalítica a 90 °C	VIII-8

VIII.1.4. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica empleando Amberlyst 36	VIII-12
VIII.1.5. Efecto de la relación molar de reactivos sobre la actividad catalítica empleando Amberlyst 36	VIII-15
VIII.1.6. Efecto de la variación de la concentración de Amberlyst 36 sobre la actividad catalítica	VIII-18
VIII.1.7. Propuesta de un mecanismo de reacción	VIII-21
VIII.1.8. Re-uso del catalizador	VIII-23
VIII.2. Resultados catalíticos de la alquilación de guayacol con ciclohexanol.....	VIII-24
VIII.2.1. Resultados catalíticos empleando Amberlyst 36	VIII-24
VIII.2.2. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica empleando Amberlyst 36	VIII-27
VIII.2.3. Efecto de la relación molar de reactivos sobre la actividad catalítica empleando Amberlyst 36	VIII-30
VIII.2.4. Propuesta de un mecanismo de reacción	VIII-32
VIII.2.5. Re-uso del catalizador	VIII-34
VIII.3. Conclusiones	VIII-35
VIII.4. Referencias	VIII-37

Capítulo IX

IX.1. Conclusiones.....	IX-2
IX.1.1. Conclusiones reacción de acilación de guayacol	IX-2
IX.1.2. Conclusiones reacción de alquilación de guayacol con ciclohexeno y ciclohexanol	IX-5
IX.3. Tareas futuras	IX-8
Anexo	A-1

Resumen

Guayacol es uno de los compuestos más abundantes de la biomasa proveniente de residuos lignocelulósicos. En esta Tesis, se propone la transformación de guayacol en productos valiosos de química fina, usados en la industria alimenticia, farmacéutica, y en la producción de resinas, antioxidantes, colorantes, aditivos poliméricos, agroquímicos y sustancias antisépticas.

Se estudiaron reacciones de acilación y alquilación de guayacol empleando diferentes catalizadores con propiedades ácidas y texturales bien diferenciadas que permitieron para cada caso plantear los respectivos esquemas de reacción y encontrar una relación entre las propiedades ácidas y estructurales de los sólidos y la distribución de productos obtenida.

La acilación de guayacol con ácido acético fue estudiada en fase gas a 250 °C y presión atmosférica sobre diferentes catalizadores ácidos: zeolitas (HBEA, HZSM-5, ZnZSM-5, NaZSM-5, HY y ZnY) y sólidos no zeolíticos (HPA/SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃). Todos los catalizadores fueron activos en la reacción. Los productos primarios obtenidos fueron: 2-acetoxianisol (producto de la acilación del grupo OH del guayacol u O-acilación), acetovanillona y acetoisovanillona (productos de la acilación del anillo aromático o C-acilación) y catecol y veratrol (formados mediante desproporción y/o demetilación del guayacol). También se identificaron productos secundarios provenientes de subsecuentes reacciones de acilación y alquilación de catecol. La conversión de guayacol alcanzada fue similar para los diferentes sólidos, pero la distribución de los productos obtenidos está relacionada con las propiedades ácidas y texturales de los catalizadores evaluados. La formación del producto de la O-acilación fue altamente favorecida sobre HPA/SiO₂ y HY, ambos sólidos con sitios ácidos predominantemente de naturaleza Brønsted. A pesar de que la ruta de la O-acilación predomina sobre la C-acilación sobre todos los catalizadores, la relación más alta C-acilación/O-acilación se obtuvo sobre los catalizadores ZSM-5. Mediante un análisis detallado de los resultados de reacción obtenidos y con ayuda de la caracterización de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores ensayados, se propusieron diferentes rutas de generación del agente acilante proveniente del ácido acético y modos diferentes de adsorción de guayacol sobre sitios ácidos de tipo Lewis y Brønsted. De estos mecanismos se concluyó que la formación del agente acilante (ion acilo) puede ocurrir indistintamente mediante interacción del ácido acético con sitios ácidos de naturaleza Lewis o Brønsted. La forma de adsorción de guayacol (paralelo a la superficie si interactúa sobre sitios Brønsted o vertical si lo hace con sitios Lewis) condiciona la distribución de los productos.

Finalmente se modificó la temperatura de reacción, relación molar de reactivos, tiempo de contacto y se emplearon otros agentes acilantes en vez de ácido acético (anhídrido acético, acetato de vinilo y acetato de fenilo) empleando HZSM-5 como catalizador con el objetivo de encontrar las condiciones más promisorias para la obtención selectiva de los productos O- y C-acilados.

La alquilación de guayacol con ciclohexeno y ciclohexanol fue estudiada en fase líquida a 80-110 °C sobre diferentes catalizadores sólidos ácidos: CsHPA, HPA/SiO₂, ZrO₂-SO₄, Nb₂O₅-SO₄, y resina Amberlyst 36. Los productos de la alquilación en el anillo aromático (CHFM) y el producto de la O-alquilación (CHFME) son compuestos valiosos de química fina. Todos los sólidos fueron activos en la reacción de alquilación, sin embargo, CsHPA y Amberlyst 36, con sitios ácidos principalmente de naturaleza Brønsted, mostraron la mayor conversión de ciclohexeno y rendimiento a los productos C-alquilados. El catalizador ZrO₂-SO₄ con sitios mayoritariamente de naturaleza Lewis, favoreció la O-alquilación siendo CHFME el principal producto obtenido. Sobre el catalizador Amberlyst 36 se estudió el efecto de la variación de la temperatura, relación molar y concentración de catalizador en la conversión de ciclohexeno/ciclohexanol y distribución de productos, lo cual permitió encontrar las condiciones óptimas para la formación de los productos de la O y C-alquilación de guayacol. Las experiencias catalíticas con ciclohexanol requirieron un leve aumento de la temperatura de reacción (110°C) y evidenciaron la formación primaria de ciclohexeno, el cual posteriormente reacciona con guayacol para formar los productos CHFME e isómeros CHMF. El catalizador Amberlyst 36 fue estable y selectivo hacia los productos de alquilación y pudo ser reutilizado.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

A dark blue vertical bar on the left side of the page, with a light green arrow pointing right from its center.

FIQ

UNL

A decorative graphic of green grass blades at the bottom left of the page.

Contenido

I.1. Introducción.....	I-2
I.2. Obtención de las materias primas.....	I-3
I.2.1. Obtención de guayacol a partir de materias primas no renovables.....	I-3
I.2.2. Obtención de guayacol a partir de materias primas renovables.	I-5
I.2.3. Obtención de ácido acético a partir de materias primas no renovables.....	I-8
I.2.4. Obtención de ácido acético a partir de materias primas renovables.	I-8
I.2.5. Obtención de ciclohexanol a partir de materias primas no renovables.....	I-10
I.2.6. Obtención de ciclohexanol a partir de materias primas renovables	I-11
I.2.7. Obtención de ciclohexeno a partir de materias primas no renovables.....	I-13
I.2.8. Obtención de ciclohexeno a partir de materias primas renovables.	I-14
I.3. Obtención comercial y usos de los productos de las reacciones estudiadas.....	I-14
I.3.1. Obtención de 2-acetoxianisol (AAN).....	I-14
I.3.2. Usos de 2-acetoxianisol (AAN)	I-14
I.3.3. Obtención de acetovanillona e isómeros.....	I-14
I.3.4. Principales usos de acetovanillona e isómeros	I-18
I.3.5. Obtención de ciclohexil-2-metoxifeniléter (CHMFE) y ciclohexil-2-metoxifenol (CHMF).....	I-19
I.3.6. Principales usos de ciclohexil-2-metoxifeniléter y ciclohexil-2-metoxi fenol (CHMF).....	I-19
I.4. Propuesta de tesis.....	I-19
I.5. Referencias	I-21

I.1. Introducción.

En la presente tesis se estudia la acilación y alquilación de guayacol con ácido acético y ciclohexanol o ciclohexeno empleando sólidos ácidos como catalizadores para la obtención de productos de química fina. En este capítulo se presentarán las reacciones a estudiar, se informarán las principales rutas de obtención de los diferentes reactivos (guayacol, ácido acético, ciclohexanol y ciclohexeno) y las aplicaciones y rutas actuales de obtención de los diferentes productos de interés (2-acetoxianisol, acetovanillona, ciclohexil-2-metoxi fenil éter y ciclohexil-2-metoxi fenol).

La acilación de guayacol (G) con ácido acético (AA) permite la obtención de compuestos de gran interés tal cual se muestra en la **Figura I-1.**: acetovanillona (AV), y acetoisovanillona (AIV, isómeros estructurales de la acetovanillona) a través de una C-acilación (mecanismo mediante el cual el grupo acilo, CH_3CO^- proveniente del ácido acético se une al anillo bencénico mediante la creación de un nuevo enlace C-C, generando una cetona aromática) y 2-acetoxianisol (AAN) a través de una O-acilación (mecanismo mediante el cual el grupo acilo, CH_3CO^- se une al grupo OH del guayacol mediante la creación de un nuevo enlace C-O, obteniéndose el correspondiente éster).

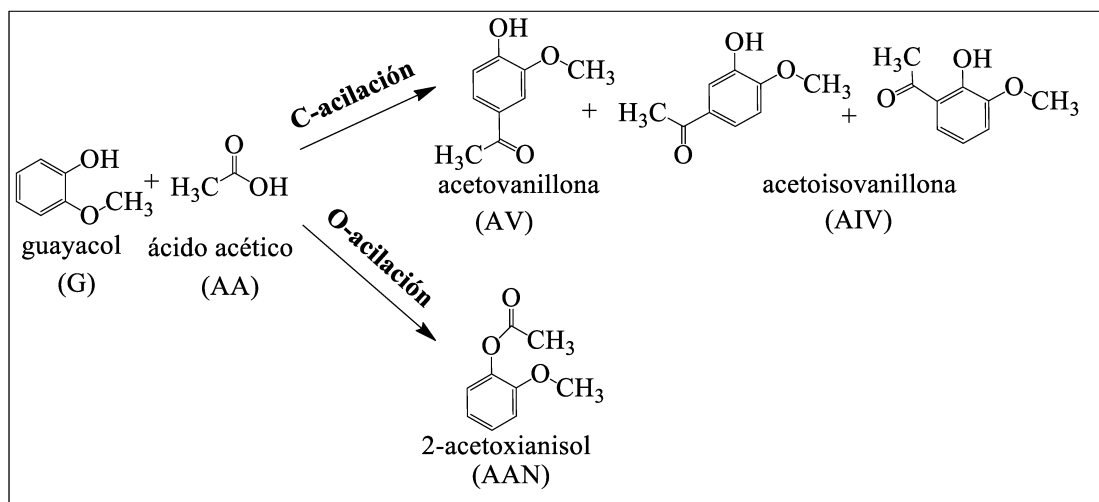


Figura I-1. Esquema de reacción de acilación de guayacol con ácido acético.

Por otra parte, la alquilación de guayacol (G) puede llevarse a cabo por reacción directa con ciclohexeno (CH) o con ciclohexanol (CHOH) que se deshidrata sobre sitios ácidos para generar ciclohexeno (**Figura I-2.**) Esta reacción de alquilación permite obtener ciclohexil-2-metoxifeniléter (producto de la O-alquilación, CHMFE) y los respectivos isómeros de la C-alquilación (ciclohexil-2-metoxifenol, CHMF).

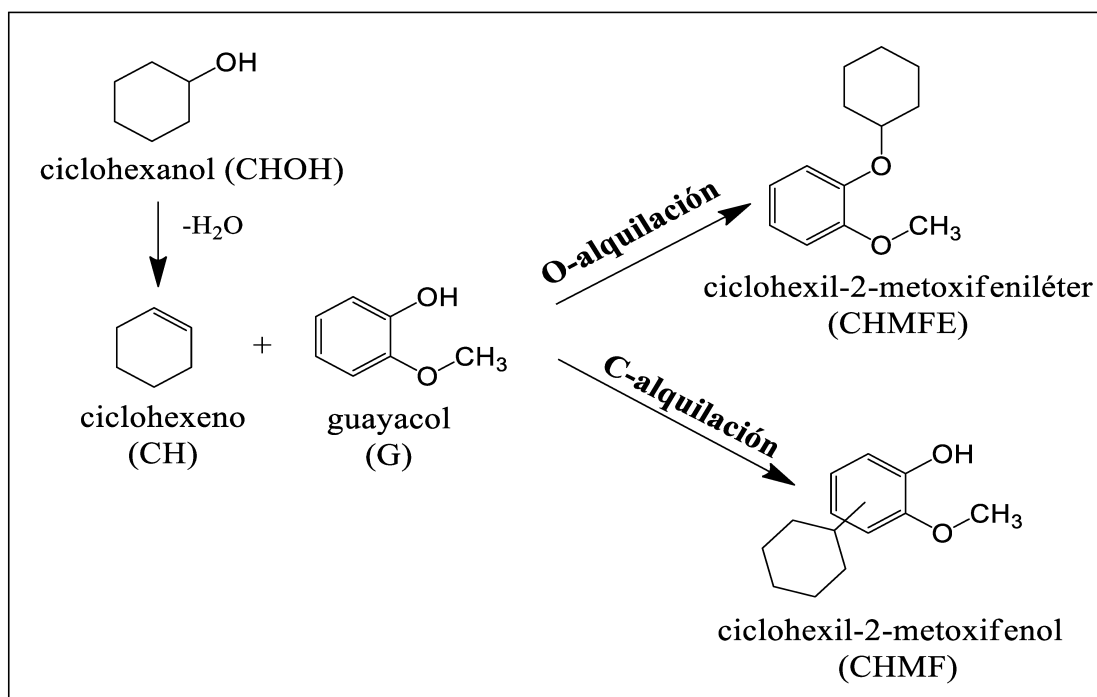


Figura I-2. Esquema de reacción de alquilación de guayacol con ciclohexanol o ciclohexeno.

I.2. Obtención de las materias primas.

I.2.1. Obtención de guayacol a partir de materias primas no renovables

El guayacol (2-metoxifenol, $C_7H_8O_2$) es un compuesto orgánico de origen natural, aislado por primera vez por Otto Unverdorben en 1826 a partir de la resina guayaco extraída de la especie *Guaiacum officinale* [1]. La estructura química del guayacol (**Figura I-3.**) está compuesta por un anillo aromático sustituido en las posiciones 1 y 2 por un grupo hidroxilo y metoxi respectivamente, que activan el anillo y permite que sea empleado como reactivo de en una gran variedad de reacciones para la obtención de productos de gran interés.

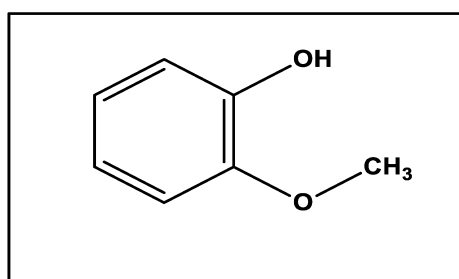


Figura I-3. Estructura química de la molécula de guayacol.

El guayacol es producido industrialmente a partir de benceno y propileno, materias primas derivadas de la industria petroquímica (fuentes no renovables). El proceso se lleva a cabo en varias etapas: i) alquilación de benceno con propileno, para formar cumeno ii) oxidación parcial de cumeno a fenol, iii) hidroxilación de fenol a catecol y iv) metilación de catecol (**Figura I-4.**) [2-3].

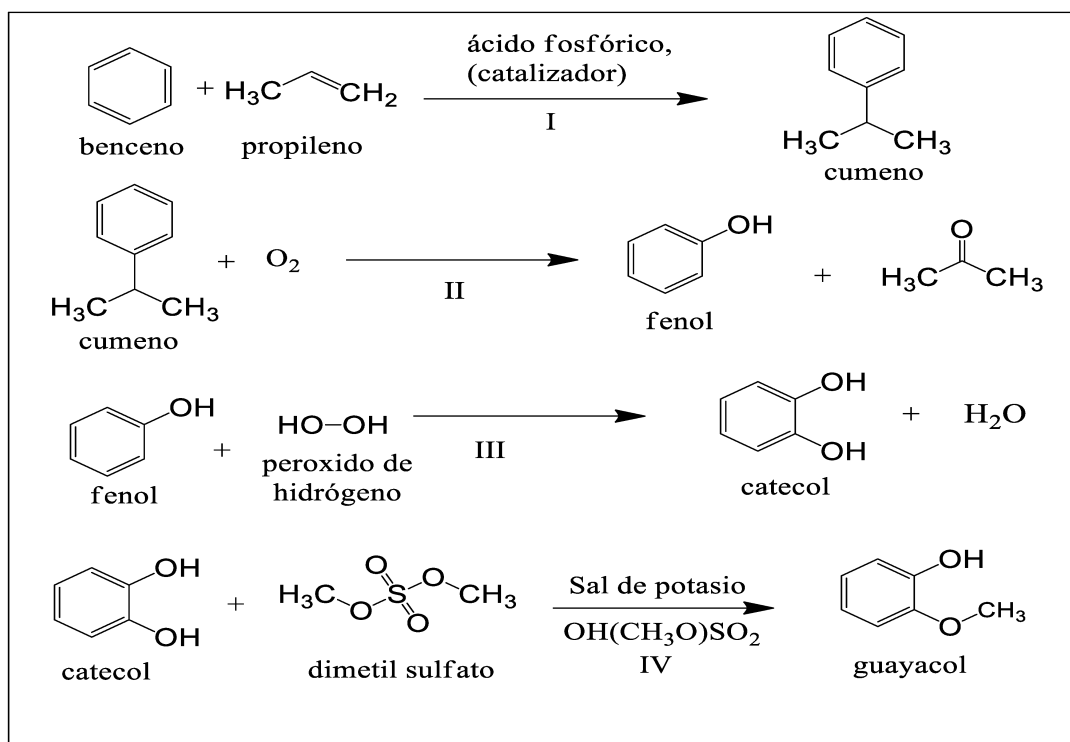


Figura I-4. Producción de guayacol a partir de derivados de la industria petroquímica

En 2018, el mercado global de guayacol fue valorado en US \$ 300 millones de dólares y de acuerdo con las proyecciones del mercado se espera que a finales del 2025 este valor alcance los US \$ 330 millones [4]. En la **Tabla I-1.** se resumen los principales productores de guayacol a nivel mundial.

Tabla I-1. Principales compañías productoras de guayacol a nivel mundial [4].

Compañía	País
Zhongua Chemical	China
Anhui Bayi	China
Hubei Ju Sheng	China
Liaoning Shixing	China
Tianyuan Chemical	China
Cayman Chemical	Estados unidos
Solvay	Bélgica
Vandana Chemicals	India
Helly Chem	India
Millipore	Alemania

I.2.2. Obtención de guayacol a partir de materias primas renovables.

La lignina es uno de los componentes de la biomasa junto con la celulosa y la hemicelulosa. Está presente en todas las plantas vasculares, siendo el segundo polímero después de la celulosa en abundancia en la naturaleza y es considerada como un recurso renovable a nivel mundial; su producción anual se estima que se encuentra en el intervalo de $5\text{-}36 \times 10^8$ toneladas [5]. La estructura de la lignina es compleja y su composición depende de su origen y el método de aislamiento o extracción empleado. En la **Figura I-5**, se muestra la estructura propuesta para la lignina [6].

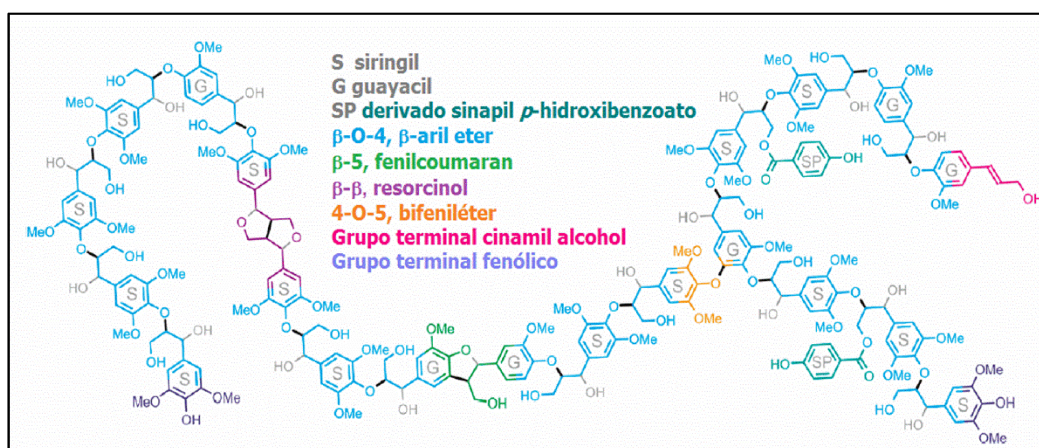


Figura I-5 Representación de la lignina.

La lignina está principalmente constituida por bloques de tres unidades fenilpropanoméricas (monolignoles): alcohol *p*-cumarílico (1), alcohol coniferílico (2) y alcohol sinapílico (3). Estos bloques también son llamados unidades H, G y S respectivamente (**Figura I-6**.) [5].

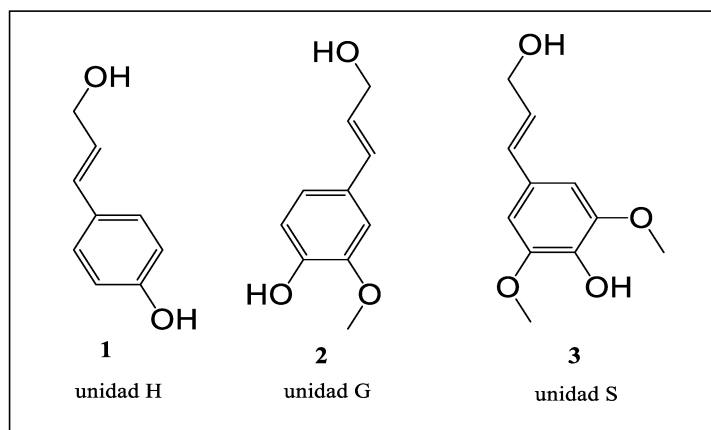


Figura I-6. Monolignoles convencionales de la lignina.

La degradación de la lignina por pirólisis rápida permite obtener una distribución amplia de compuestos como ácidos orgánicos, aldehídos de cadena corta y compuestos fenólicos como se muestra en la **Figura I-7**. [7].

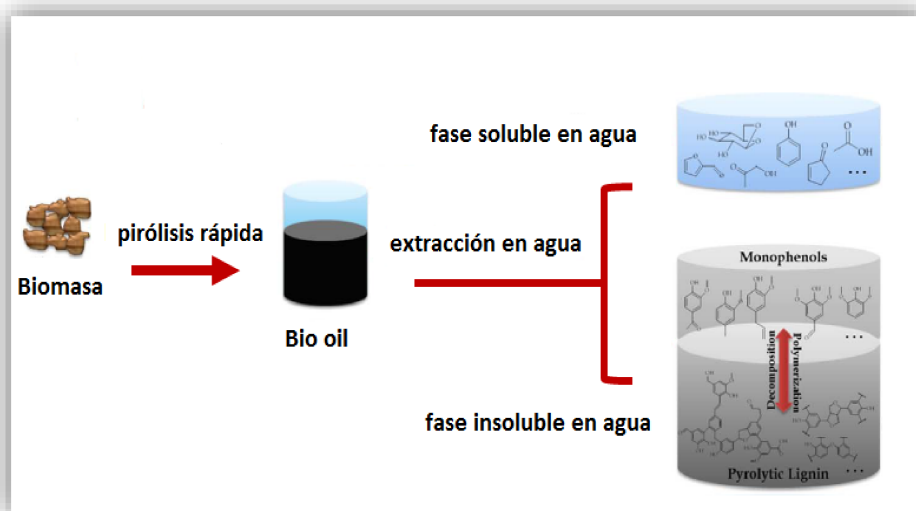


Figura I-7. Productos derivados de lignina.

El guayacol es uno de los compuestos más abundantes obtenido de la descomposición de la lignina [8]. Lavoie et al. [9] informaron una abundancia relativa de guayacol de 52 % en un extracto de lignina sometido a un proceso de depolimerización a 300 °C, siendo éste uno de los monómeros fenólicos de mayor concentración. Barton et al. [10] estudiaron la naturaleza y distribución de los diferentes compuestos aromáticos presentes en la fase acuosa obtenida por hidrotratamiento de lignina Kraft a diferentes condiciones de operación (temperatura y presión). La fracción aromática está compuesta principalmente por guayacol, catecol, fenol y *o*-cresol, en la **Figura I-8**. se muestra la distribución de los principales productos, el área relativa para cada condición experimental refleja que el guayacol fue el principal producto obtenido de la fracción aromática de la lignina independientemente de la temperatura y presión empleada en el tratamiento hidrotérmico.

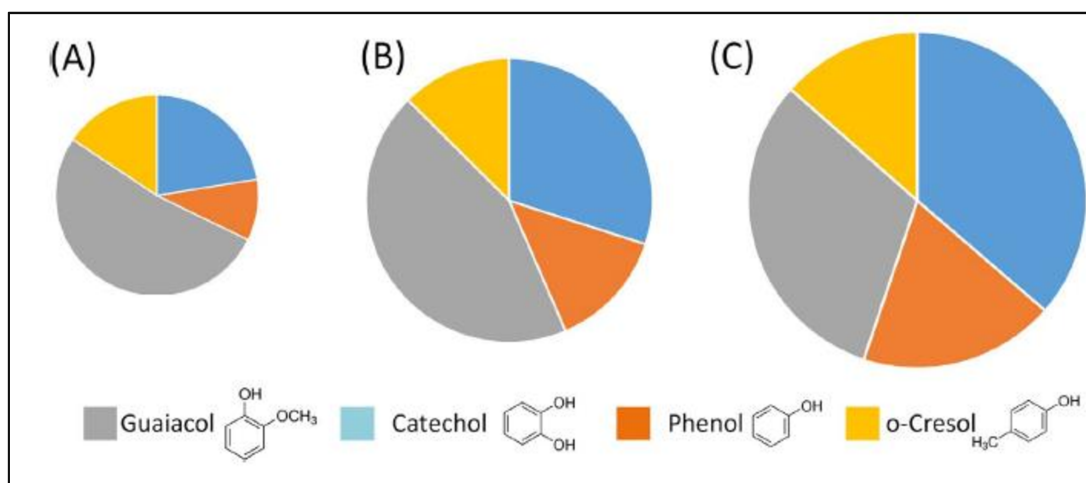


Figura I-8. Hidrotratamiento de Lignina Kraft por 20 min a diferentes condiciones de temperatura y presión **A)** 350 °C y 163 atm **B)** 370 °C y 207 atm **C)** Enfriamiento de la fracción obtenida en B y posterior clarificación del hidrolizado de las partículas insolubles. El tamaño de los círculos representa el rendimiento de la fracción aromática obtenida a partir de la cantidad de lignina inicial (A= 4 %, B= 8% y C= 12 %)[10].

La compañía Continental Can Company, Inc [11] patentó la obtención de compuestos fenólicos de bajo peso molecular mediante la hidrólisis de una mezcla agua-lignina a temperaturas entre 250 y 380 °C y tiempos de reacción entre 3 y 45 min. Entre los diferentes compuestos fenólicos que se obtienen a través de este proceso se incluye catecol, guayacol, dímeros y trímeros hidroxilados con un rendimiento entre 8 y 45 %. Los autores de este trabajo señalan que esta invención es una ruta económica para la obtención de compuestos fenólicos a escala comercial a partir de la hidrólisis de la lignina.

Por otra parte, recientemente se ha estudiado el proceso de de-polimerización de la lignina en presencia de NaOH (catalizador) para la obtención de compuestos fenólicos a escala piloto [12]. El proceso de de-polimerización de dos tipos de lignina (Kraft y Organosolv) en presencia de soluciones alcalinas diluidas fue llevado a cabo a 246,7 atm en un reactor tubular de flujo continuo operando a temperaturas entre 250 °C y 340 °C, con tiempos de residencia entre 4 y 12 min. El rendimiento y la composición de los productos fenólicos líquidos y sólidos (BCD-oil y BCD-oligómeros respectivamente) fue similar a los obtenidos a escala de laboratorio, indicando la factibilidad del proceso. Los rendimientos de la fracción líquida, compuesta principalmente por guayacol, catecol y siringol fueron 13,3 y 14, 5 % en peso para la lignina Organosolv y Kraft respectivamente. Para escalar el proceso a nivel industrial se requiere aún de futuras investigaciones sobre la ruptura catalítica de la lignina con

el propósito de entender los mecanismos de reacción involucrados con el fin de mejorar la eficiencia en la obtención de los diferentes derivados de fenol, su separación y purificación.

I.2.3. Obtención de ácido acético a partir de materias primas no renovables.

El ácido acético (CH_3COOH) es un importante ácido carboxílico con una capacidad de producción mundial de aproximadamente 1000 millones de toneladas por año [13]. Las principales rutas de producción incluyen la oxidación de etanol, hidrólisis de acetileno y la carbonilación de metanol. La mayor capacidad de producción se realiza por vía sintética mediante el proceso de carbonilación de metanol empleando catálisis homogénea o heterogénea empleando catalizadores sólidos en fase líquida y gas [14]. El proceso de carbonilación de metanol fue descubierto en 1913 por la compañía BASF, e implementado a escala industrial en 1960; la síntesis se lleva a cabo a temperaturas y presiones altas (250°C y 592 atm) empleando yoduro de cobalto como catalizador. Posteriormente el proceso fue mejorado por otras compañías como Monsanto y BP Chemical empleando otro tipo de catalizadores como rodio/yoduro e iridio (proceso Cativa) respectivamente, que han permitido incrementar la selectividad hacia ácido acético [15].

Los procesos modernos desarrollados por otras compañías, Celanese (Estados Unidos) y Chiyoda (Japón) entre otras, han implementado diferentes estrategias sobre el proceso convencional (tecnología Monsanto), incrementando el rendimiento a ácido acético y disminuyendo los costos de producción [16].

I.2.4. Obtención de ácido acético a partir de materias primas renovables.

El ácido acético puede obtenerse mediante la deacetilación de la holocelulosa (hemicelulosa y celulosa). Durante la pirólisis, la holocelulosa inicialmente se depolimeriza para obtener diferentes fragmentos los cuales posteriormente se degradan en moléculas más pequeñas por ruptura de sus estructuras produciendo ácido acético durante la de-acetilación de dichos fragmentos. La lignina representa otra fuente de producción de ácido acético; la de-polimerización y reacciones de degradación de la lignina generan ácido acético como subproducto. Por otra parte, el ácido acético puede obtenerse también a través de la fermentación del azúcar, etanol y biomasa. La ruta fermentativa aporta el 10 % de la producción mundial que es usada en la elaboración de vinagre en la industria alimenticia [17]. El proceso de fermentación puede llevarse a cabo de forma aeróbica o anaeróbica. En la vía aeróbica, en un primer paso, se

produce etanol a partir de glucosa en presencia de microorganismos como *Saccharomyces cerevisiae*. En un segundo paso, el etanol es oxidado a ácido acético en presencia de *Acetobacter aceti* con un rendimiento de 85 %. En la ruta anaeróbica, la glucosa se convierte directamente a ácido acético por acción de las bacterias acetogénicas [18].

Las tecnologías más empleadas para producción de ácido acético a partir de biomasa comprenden fermentación y tratamiento hidrotérmico para lo cual se emplean residuos de maíz y otro tipo de residuos de la industria alimenticia. Los resultados de producción de estas tecnologías aún no son competitivos desde el punto de vista tecnológico y económico. Recientemente, se ha explorado la pirólisis rápida como un método de producción de ácido acético [19]. El proceso de pirólisis rápida (proceso de descomposición térmica en ausencia de oxígeno, empleando tiempos de residencia cortos) es un método alternativo para la conversión de biomasa en bio-oil. El producto líquido (bio-oil) obtenido está constituido principalmente por hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares, compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos, principalmente ácido acético [20]. En la **Tabla I-2**, se muestra el contenido de ácido acético en algunos bio-oils obtenidos por pirólisis rápida.

Tabla I-2. Concentración de ácido acético en bio-oil obtenido por pirólisis rápida.

Materia prima	Concentración en peso de ácido acético (%)	Ref
Residuos de mazorca	16,53	[20]
Cáscara de almendra de palma	10,02	[20]
Pino	6,09	[20]
Tallos de plantas de maíz	27,3	[21]
Residuos de palma	2,6	[22]

Actualmente, existen pocas plantas comerciales para la obtención de derivados de bio-oil indicando la necesidad de inversión de capital en este aspecto especialmente en países con un gran potencial para el aprovechamiento de biomasa y bajas reservas de recursos no renovables. Desde el punto de vista químico, uno de los principales inconvenientes que presenta el bio-oil para que sea una fuente atractiva para la obtención de una variedad de compuestos químicos de origen renovable es su alta concentración de compuestos oxigenados (> 40 %) ya que la elevada reactividad de estas moléculas afecta la estabilidad térmica del bio-oil durante su almacenamiento, manipulación y valorización [23-25].

I.2.5. Obtención de ciclohexanol a partir de materias primas no renovables.

El ciclohexanol es producido industrialmente a través de la hidrogenación de fenol, hidratación directa de ciclohexeno y oxidación de ciclohexano. La hidrogenación catalítica de fenol en fase líquida o gaseosa permite obtener ciclohexanol, ciclohexanona o una mezcla de estos dos productos determinada por la naturaleza del catalizador metálico empleado y las condiciones de operación. El proceso de hidrogenación en fase gas es llevado a cabo usando catalizadores de níquel soportados o catalizadores de níquel promovidos con cobre, cobalto o magnesio, mientras que en fase líquida se emplean catalizadores de níquel Raney; en ambos procesos el rendimiento a ciclohexanol es cercano al 100 % [26].

La producción de ciclohexanol a partir de ciclohexeno fue patentado por diferentes compañías. El proceso desarrollado por BASF involucra la adición de ácido sulfúrico saturado en sulfato de hierro y la hidratación de la olefina en un segundo paso para producir el alcohol [27]. Posteriormente, en 1990, la compañía japonesa Asahi comercializó la producción de ciclohexanol a partir de ciclohexeno, involucrando diferentes procesos como la hidrogenación parcial de benceno a ciclohexeno[26] y la hidratación de este último a ciclohexanol [28].

Uno de los procesos más ampliamente empleado para la obtención de ciclohexanol es la oxidación de ciclohexano en fase líquida, el cual puede ser llevado a cabo en ausencia o presencia de un catalizador. Este proceso conduce a la obtención de una mezcla ciclohexanol/ciclohexanona (**Figura I-9.**).

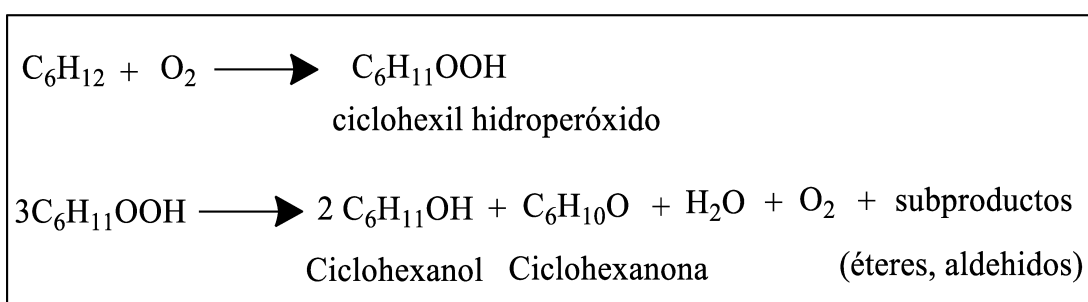


Figura I-9. Obtención de ciclohexanol a partir de la oxidación de ciclohexano.

Diferentes trabajos desarrollados posteriormente e informados en patentes han incrementado el rendimiento a ciclohexanol mediante la hidrogenación de la especie intermediaria, ciclohexil hidroperóxido [29-31]. Compañías como Halcon International han contribuido a un incremento en el rendimiento a ciclohexanol por adición de ácido metabórico anhidro a la mezcla de reacción [32-33]. En la **Tabla I-3.** se resumen las

diferentes compañías que producen ciclohexanol mediante la oxidación de ciclohexano.

Tabla I-3. Compañías productoras de ciclohexanol, empleando ciclohexano como reactivo de partida [34].

Compañía	Producción de ciclohexanol/ciclohexanona	Referencia
Solutia (Estados Unidos)	Máxima producción 3000 Toneladas/hora	[35-36]
Badische (Freeport, Texas)	140000 Toneladas/año	--
DuPont (Orange, Estados Unidos)	142000 Toneladas / año	[37]
Du Pont (Victoria, Estados Unidos)	231000 Toneladas / año	[37]
Monsanto chemical (Pensacola, Florida)	227000 Toneladas / año	--
Nipro (August, Georgia)	139000 Toneladas / año	--

I.2.6. Obtención de ciclohexanol a partir de materias primas renovables

La obtención de ciclohexanol por hidrotratamiento del producto obtenido previamente de la pirólisis rápida de la lignina (lignina Alcell) fue informada por De Wild et al. [38]. El hidrotratamiento fue llevado a cabo a 350 °C durante 1 hora con una presión de hidrógeno de 100 atm y empleando dodecano como solvente y Ru/C como catalizador. Los autores señalan que la conversión de compuestos fenólicos derivados de la pirólisis de la lignina es una ruta promisorio para la obtención de cicloalcanos, ciclohexanol, ciclohexanol alquil sustituido y alcanos lineales.

El ciclohexanol puede obtenerse por transformación de compuestos oxigenados derivados de la lignina [39-42]. Para el caso donde se emplea guayacol como reactivo de partida, esta conversión involucra diferentes pasos de reacción (**Figura I-10.**) que comprenden, por ejemplo: i) hidroxideoxigenación de guayacol a fenol, (HDO, abstracción de oxígeno del anillo aromático de compuestos fenólicos), ii) hidrogenación de fenol a ciclohexanona y iii) hidrogenación de ciclohexanona a ciclohexanol.

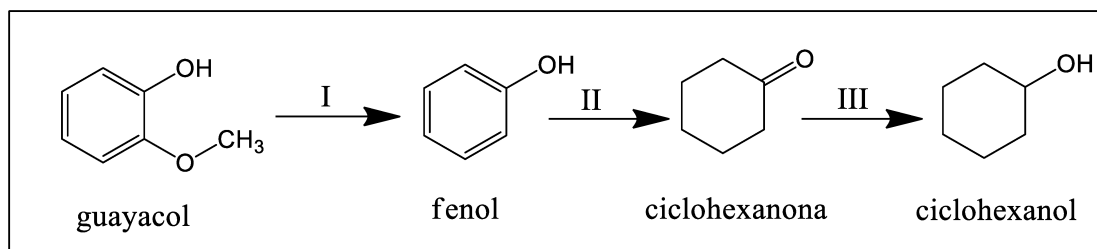


Figura I-10. Producción de ciclohexanol a partir de guayacol [40].

En este sentido, Yu-xiao et.al [43] han estudiado la obtención de ciclohexanol mediante la hidrogenación de fenol y guayacol en presencia de Ni Raney como catalizador a diferentes temperaturas de reacción (180-240 °C) y presión (0,1- 30 atm) donde el hidrógeno necesario para llevar a cabo la hidrogenación se obtiene a partir del reformado *in situ* de metanol en fase acuosa. Dentro de las condiciones evaluadas, 220 °C, 1 atm y relación molar 20/5/0,8 (agua/metanol/reactivo) fueron las mejores condiciones para la obtención de ciclohexanol ($S_{\text{ciclohexanol}} = 99 \%$, $X_{\text{guayacol}} = 90,5 \%$ y $X_{\text{fenol}} = 99,3 \%$). Recientemente, Vriamont et al. [44] informaron la hidrogenación de guayacol a 30 atm y 80-160 °C para la obtención de ciclohexanol empleando Ru/C como catalizador y ácido acético como disolvente. A bajas temperaturas y tiempos cortos de reacción (80-100 °C y 1-2 horas) predomina la formación de *cis* y *trans* 2-metoxiciclohexanol, seguido de ciclohexanol y ciclohexil acetato, mientras que a 100 °C y 120 °C se favorece la formación de ciclohexanol y ciclohexil acetato; temperaturas superiores a 120 °C favorecen principalmente la formación de ciclohexil acetato. La máxima selectividad a ciclohexanol (35 %) se obtuvo a 120 °C y 0,5 h de reacción para una conversión de guayacol de 28 %.

También se ha patentado [45] la obtención de ciclohexanol por hidrogenación e hidrodeoxigenación de guayacol en presencia de un catalizador bifuncional (Ru/TiO₂ y HZSM-5). En esta invención, el ciclohexanol puede obtenerse a través de diferentes rutas como se muestra en la **Figura IV-11**. Mediante una hidrogenación de guayacol se forma hexahidro-guayacol (HHGUA, reacción I), el cual puede convertirse posteriormente a ciclohexanol (reacción II). A su vez HHGUA puede demetilarse para formar ciclohexanodiol (CHDO, reacción III) y posteriormente dehidroxilarse para formar ciclohexanol. Por otra parte el guayacol puede demetilarse para formar catecol (reacción IV), que puede convertirse a CHDO (reacción V) y finalmente dehidroxilarse para formar ciclohexanol (reacción VI).

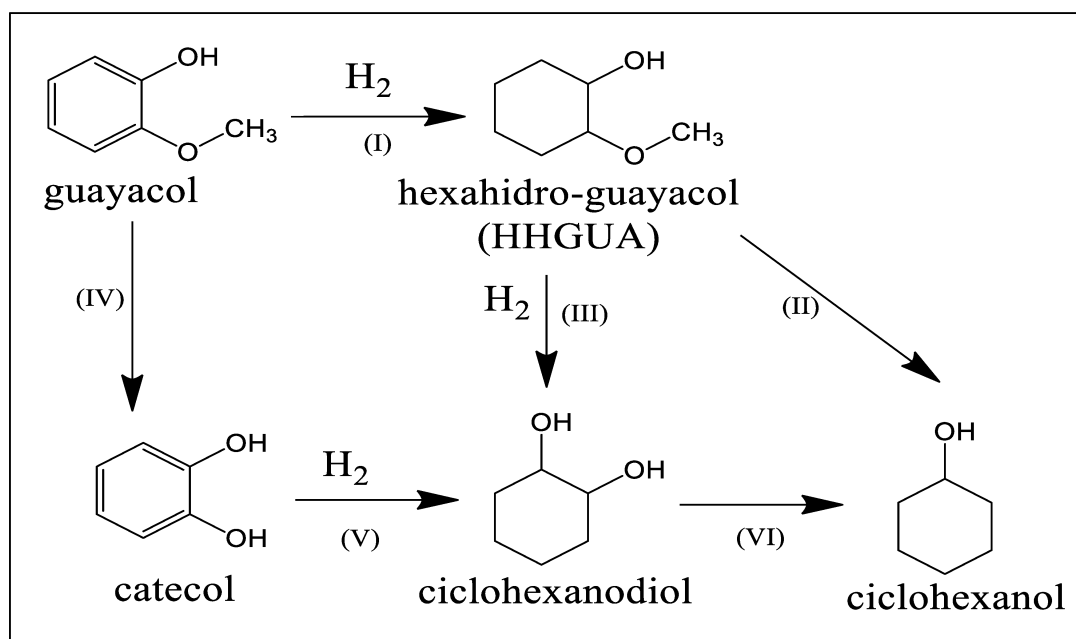


Figura IV-11. Obtención de ciclohexanol a partir de guayacol [45].

I.2.7. Obtención de ciclohexeno a partir de materias primas no renovables

El ciclohexeno es producido a través de dos rutas principales: deshidratación de ciclohexanol e hidrogenación parcial de benceno. La obtención de ciclohexeno a partir de ciclohexanol puede ser llevada a cabo tanto en fase líquida como en fase gas, empleando catalizadores como ácido sulfúrico, o sólidos ácidos como alúmina, sílica-alúmina y fostatos. A pesar de ser un método conocido desde hace muchos años no es aplicable para la producción comercial de ciclohexeno ya que el rendimiento a la olefina no es aceptable. En este sentido se ha estudiado otro tipo de catalizadores ácidos para llevar a cabo la reacción de deshidratación. En 1975, la compañía Japonesa Toray [46] patentó la obtención industrial de ciclohexeno a partir de ciclohexanol empleando catalizadores heteropoliácidos (ácido tungstofosfórico, ácido molibdofosfórico y ácido tungstosilícico). La reacción puede ser llevada a cabo en fase líquida o gas. Para el sistema en fase líquida se emplean temperaturas entre 130 °C y 160 °C, mientras que en fase gas la temperatura de reacción debe ser superior al punto de ebullición del ciclohexanol y menor a 400 °C (usualmente entre 200 y 350 °C). Se pueden emplear temperaturas de reacción más bajas si se alimenta ciclohexanol con un gas inerte o en forma de una mezcla azeotrópica. El empleo de esta metodología permite obtener una conversión de ciclohexanol y el rendimiento a ciclohexeno de 95,6% y 92%, respectivamente.

Por otra parte, la obtención de ciclohexeno puede llevarse a cabo mediante el proceso de hidrogenación parcial de benceno. Este proceso fue desarrollado y comercializado por la compañía Japonesa Asahi Chemical y la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 100-180 °C y presiones entre 30-100 atm en un sistema compuesto de 4 fases (vapor, acuosa, orgánica y sólida), empleando un catalizador de rutenio y compuestos de zinc como co-catalizador (catalizador Asahi [47]).

I.2.8. Obtención de ciclohexeno a partir de materias primas renovables.

El ciclohexeno puede obtenerse por deshidratación de ciclohexanol siendo este alcohol factible de ser obtenido a partir de fuentes renovables tal cual se mencionó anteriormente. No se ha informado la obtención de ciclohexeno empleando directamente fuentes renovables, pero existen estudios a partir de moléculas modelo como guayacol, fenol y anisol presentes en la lignina, las cuales se convierten inicialmente a ciclohexanol como se mencionó anteriormente, (**Figura I-10.**) y en un paso posterior el alcohol se deshidrata para formar la olefina [42-43],[48].

I.3. Obtención comercial y usos de los productos de las reacciones estudiadas

I.3.1. Obtención de 2-acetoxianisol (AAN)

El 2-acetoxianisol (AAN) se obtiene principalmente mediante la acilación de guayacol con un exceso de anhídrido acético en presencia de ácido sulfúrico [49]. La producción mundial de 2-acetoxianisol se lleva a cabo en compañías ubicadas principalmente en China, Estados Unidos y Reino Unido [50]. Actualmente el AAN no se produce a partir de materias primas obtenidas directamente de derivados de biomasa ni empleando catálisis heterogénea.

I.3.2. Usos de 2-acetoxianisol (AAN)

El 2-acetoxianisol es usado principalmente como agente saborizante en aditivos para alimentos [51] y aromatizantes [52-54], y como intermediario en la síntesis de vanillina (agente saborizante en alimentos) [55].

I.3.3. Obtención de acetovanillona e isómeros.

La acetovanillona (AV), también conocida comercialmente como Apocinina, es un compuesto natural orgánico que puede aislarse de ciertos vegetales y también

obtenerse mediante síntesis química. En la **Figura I-12.** se muestra la ruta de obtención de AV a partir de vanillina [56] . Una vez que ha sido protegido su grupo hidroxilo permite obtener el respectivo éster (benzoilvanillina), el cual reacciona posteriormente con CH_3MgI (reactivo de Grignard) para generar α -hidroxietil guayacol éster (benzoilapocinol). La oxidación de este producto con dicromato de potasio produce benzoilapocinina. La desprotección del grupo benzoil en medio ácido permite obtener finalmente acetovanillona con un rendimiento de 36 %.

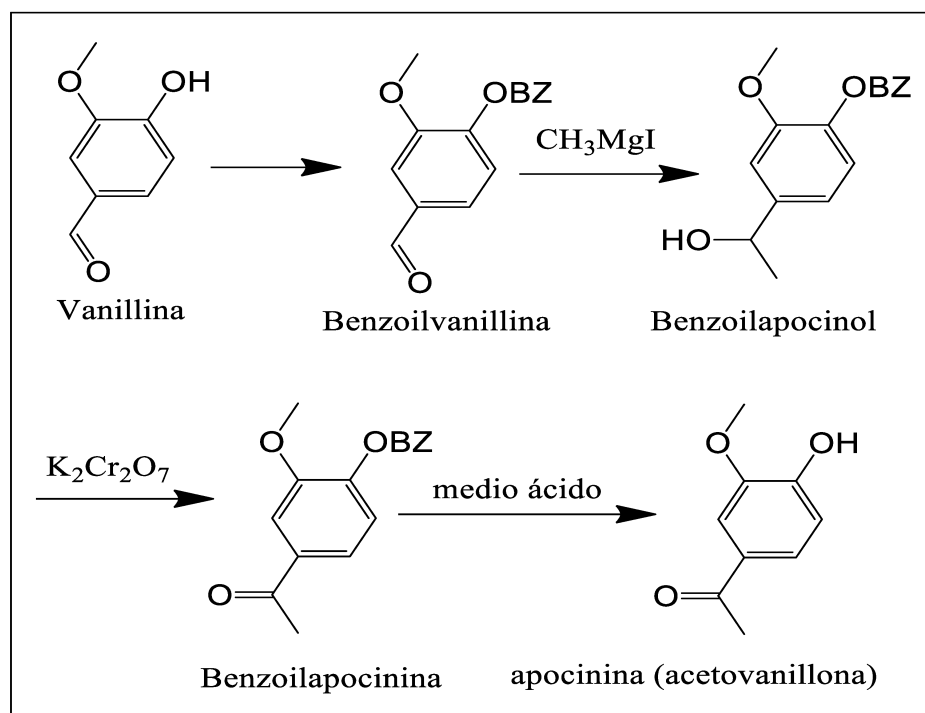


Figura I-12. Obtención de acetovanillona a partir de vanillina

Existen pocos estudios sobre la producción de acetovanillona a partir de la reacción de acilación de guayacol, informados en literatura. Coulthard et. al [57] informaron la obtención de acetovanillona mediante la reacción de guayacol con ácido acético glacial en presencia de ZnCl_2 (**Figura I-13.**) en reflujo durante tres horas; el rendimiento a AV obtenido fue de 4 %. Empleando ácido fosfórico en lugar de ZnCl_2 [58], el producto acetovanillona fue obtenido con un rendimiento de 36 %.

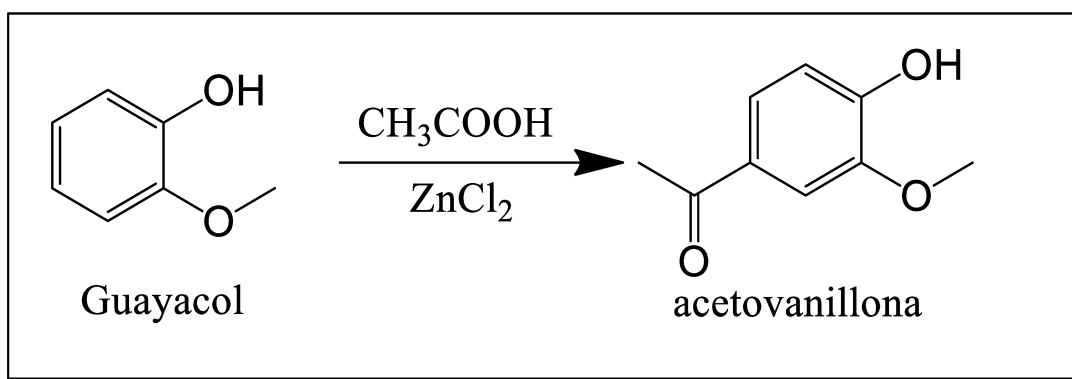


Figura I-13. Síntesis de acetovanillona a partir de guayacol en presencia de ZnCl_2 .

Otra ruta de obtención de AV [55] involucra el rearreglo de Friedel Crafts de acetato de guayacol en presencia de AlCl_3 (**Figura I-14.**). Esta misma ruta de síntesis ha sido patentada empleando pentóxido de fosforo como catalizador y ácido metanosulfónico como solvente [59].

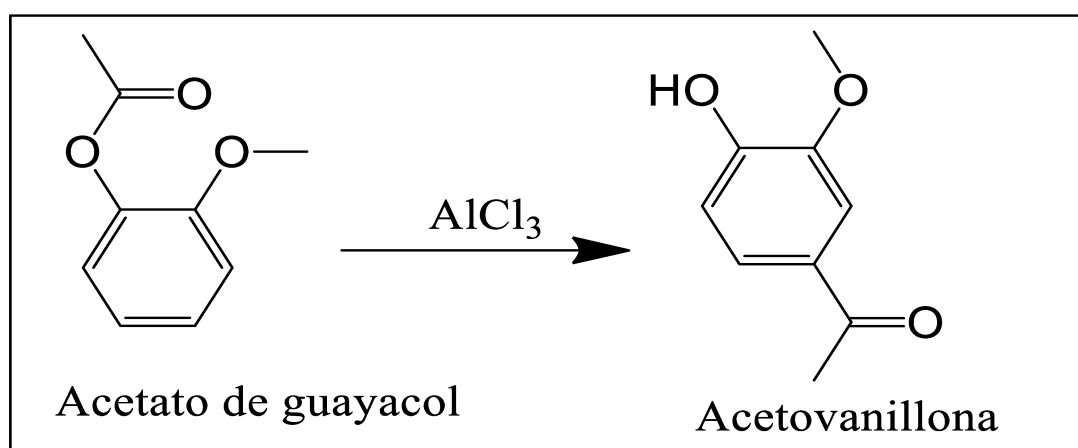


Figura I-14. Síntesis de acetovanillona mediante el rearreglo de Friedel Crafts

Esta patente señala que esta invención puede implementarse a escala industrial debido a que la obtención de acetovanillona puede llevarse a cabo en pocos pasos y emplea condiciones moderadas ya que la reacción es llevada a cabo a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por un período de tiempo de 0,5 – 1h, y posterior enfriamiento natural de la mezcla de reacción a 15°C manteniendo agitación magnética por un período de 20 h. La purificación del producto se llevó a cabo por extracción, lavado, secado y destilación al vacío. En la **Tabla I-4.** se resumen los principales proveedores de acetovanillona a nivel mundial [60-61].

Tabla I-4. Proveedores de acetovanillona a nivel mundial.

Proveedor	Cantidad y precio de venta	Ref
CM Fine Chemicals (Suiza)	----	[62]
TCI (Japon)	100 g (US \$ 53)	[63]
Atk chemical (China)	---	[64]
Hangzhou Meite Industry Co (China)	---	[65]
Haihang Industry Co., Ltd. (China)	---	[66]
BLD Pharmatech Ltd. (China)	100 g (US \$ 70)	[67]
Sigma Aldrich-Merck (Estados Unidos)	100 g (US \$ 188,8)	[68]
Alfa Aesar (Estados Unidos)	50 g (US \$ 66,2)	[69]
AK Scientific, Inc. (Estados Unidos)	100 g (US \$ 76,3)	[70]
Viccor industry (Polonia)	---	[71]

La acetovanillona puede obtenerse también a partir de materias primas de origen renovable. Así, por ejemplo, se ha informado que la alcoholisis catalítica de lignina es una ruta promisorio para la obtención de compuestos fenólicos. La alcoholisis convencional es llevada a cabo a temperaturas entre 180°C y 380 °C en presencia de un catalizador (Ni Raney, CuMgAl, Ni/C, Ru/C, Pd/C entre otros), y un solvente orgánico. En este proceso usualmente se emplea metanol, etanol, isopropanol o 2-butanol como solventes debido a sus bajos costos y puntos de ebullición. Estos alcoholes posteriormente se separan de la mezcla de reacción por destilación simple y pueden ser reciclados [72]. La obtención de acetovanillona a partir de lignina ha sido informada en algunas patentes. Dentro de estas se señala la obtención de este compuesto por alcoholisis catalítica de lignina mediante calentamiento por microondas [73]: el método consiste en mezclar una cantidad apropiada de lignina, isopropanol y un catalizador de cobalto soportado (soportes empleados: SiO₂, CeO₂, ZrO₂, MgO) en un reactor para microondas y someter esta mezcla a reacción por un periodo de 5 a 60 min, manteniendo la temperatura entre 100- 180 °C y aplicando una potencia de 600 W. Después de enfriar, filtrar y lavar, los productos mayoritarios fueron identificados como acetovanillona y acetosiringona. La proporción másica de lignina-catalizador empleada en este trabajo fue de 1:0,3-1. Esta invención sería una mejora del método convencional de degradación de la lignina ya que se emplean condiciones suaves de reacción en un tiempo de calentamiento corto. En otra patente, se informó la obtención de acetovanillona a través de la oxidación de la lignina en presencia de un agente oxidante [74]. El método consiste en la reacción de una solución alcalina de lignina sobre una serie de agentes oxidantes (ácido p-nitrofenílico, ácido 3,5 nitrobenzoico, 3-

nitro salicilaldehído, ácido 5-nitro-3,5-dinitrosalicílico o ácido salicílico) en una relación másica lignina: oxidante 20: 0,2~1,2, y en un rango de temperatura de 160-200 ° C, por un período de tiempo de 1-5 h. El producto resultante de la reacción fue acidificado, extraído con cloroformo y concentrado por destilación a presión reducida para finalmente obtener acetovanillona y acetosiringona que fueron purificados por recristalización con una pureza de 96,4 % y 97,7 % respectivamente, con un rendimiento igual a 18 %.

La producción de acetovanillona a partir de biomasa a escala industrial aún es escasa, no obstante, la compañía noruega Borregaard se destaca por llevar a cabo la producción de diferentes compuestos a partir de fuentes renovables (lignina, celulosa y hemicelulosa) dentro de los cuales se incluye la obtención y comercialización de acetovanillona a partir de lignina (**Figura I-15.**). De acuerdo con la información suministrada por la compañía 100 gramos de acetovanillona tienen un costo comercial aproximado de \$ US 800.

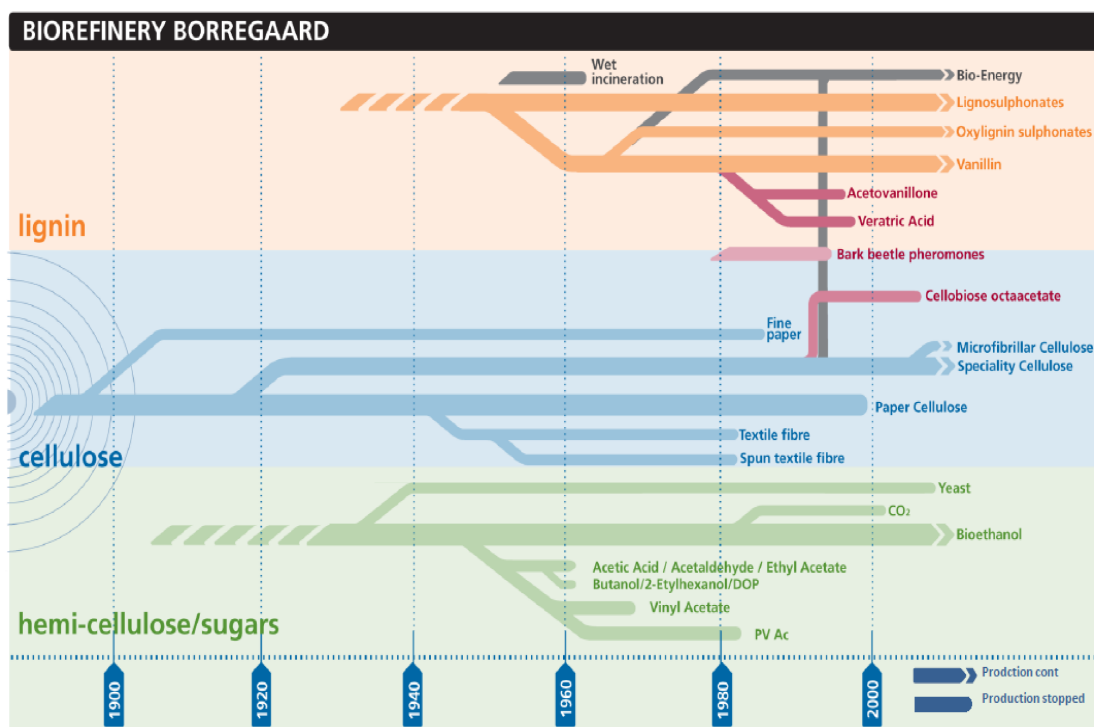


Figura I-15. Producción de acetovanillona a partir de lignina [75].

I.3.4. Principales usos de acetovanillona e isómeros

La acetovanillona es ampliamente empleada en la industria farmacéutica debido a sus propiedades anti-inflamatoria. La acetovanillona es un inhibidor selectivo de la enzima Nicotinamida-Adenina-Dinucleótido-Fosfato oxidasa (NADPH), responsable de la formación de radicales libres, iones de oxígeno y peróxidos en el cuerpo humano. La

actividad anti-inflamatoria causada por la acetovanillona está relacionada con la inhibición selectiva en la producción de especies de oxígeno reactivas de fagocitos activados. La acetovanillona posee también propiedades anti-artritis, anti-aterosclerosis, anti-asma y anti-inflamatorias en enfermedades intestinales [76]. Estudios recientes informados en patentes señalan el empleo de la acetovanillona en medicamentos para prevenir lesiones de miocardio, fibrosis y anti arritmia [77].

Por otra parte, estudios exploratorios han mostrado que la acetoisovanillona (isómero de la acetovanillona) posee también propiedades anti-inflamatorias [78].

I.3.5. Obtención de ciclohexil-2-metoxifeniléter (CHMFE) y ciclohexil-2-metoxifenol (CHMF)

La obtención de productos alquilados de guayacol con ciclohexeno ha sido poco estudiada; en la literatura se informan algunos trabajos de alquilación de guayacol empleando catálisis homogéneos y heterogénea [79-82], que se expondrán en detalle en el Capítulo II.

Una búsqueda exhaustiva en bibliografía sobre la obtención de los productos O y C-alquilados de guayacol con ciclohexano o ciclohexanol muestra que actualmente estos compuestos no son obtenidos industrialmente y aún no se han explorado estrategias para su producción a partir de compuestos derivados de biomasa.

I.3.6. Principales usos de ciclohexil-2-metoxifeniléter y ciclohexil-2-metoxifenol (CHMF)

El producto ciclohexil-2-metoxifeniléter, que puede obtenerse a través de la O-alquilación de guayacol, es empleado en perfumería [80]. Los productos C-alquilados (ciclohexil-2-metoxifenol) son importantes intermediarios para la producción de resinas, antioxidantes, drogas, colorantes, aditivos poliméricos, agroquímicos y sustancias antisépticas [81].

I.4. Propuesta de tesis

En esta Tesis se propone la conversión de materias primas provenientes de recursos renovables en productos valiosos de química fina. Guayacol, ácido acético y ciclohexanol pueden ser obtenidos a partir de derivados de la biomasa. Particularmente el guayacol y el ácido acético pueden encontrarse en alto contenido en los bio-oils, y

el ciclohexanol puede obtenerse a través de la transformación de compuestos aromáticos oxigenados presentes en la biomasa.

La transformación de compuestos derivados de la lignina ha sido ampliamente estudiada obteniéndose numerosas “platform chemicals” o moléculas plataforma, las cuales pueden ser luego transformados en compuestos de mayor valor agregado. En este sentido los compuestos fenólicos son muy empleados en la obtención de fármacos, fragancias, aditivos alimentarios y resinas. El guayacol, como se mencionó anteriormente, es uno de los compuestos más abundantes en la lignina por lo que su aprovechamiento como precursor para la obtención de productos de química fina es muy interesante. Por esa razón, proponemos estudiar reacciones de acilación y alquilación de guayacol como rutas promisorias para la obtención de productos de gran importancia en la industria de alimentos, fragancia y farmacéutica.

Actualmente la obtención de productos acilados y alquilados de guayacol se lleva a cabo empleando materias primas no renovables y catálisis homogénea por lo cual resulta interesante encontrar una ruta de síntesis de estos compuestos empleando catálisis heterogénea, que reduzca el número de etapas involucradas en la síntesis, incremente el rendimiento de los productos e involucre tecnologías más amigables con el medio ambiente.

I.5. Referencias

- [1]. Stevens, M. E.; Ronan, A. K.; Sourkes, T. S.; Boyd, E. M., On the Expectorant Action of Creosote and the Guaiacols. *Canadian Medical Association journal* **1943**, 48 (2), 124-127.
- [2]. Folkins, H. O., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6th ed.; Weinheim: Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA.: **2003**; Vol. 4.
- [3]. Feng, P.; Wang, H.; Lin, H.; Zheng, Y., Selective production of guaiacol from black liquor: Effect of solvents. *Carbon Resources Conversion* **2019**, 2 (1), 1-12.
- [4]. <https://www.marketwatch.com/press-release/guaiacol-market-2019-global-industry-size-share-future-challenges-revenue-demand-industry-growth-and-top-players-analysis-to-2024-360-market-updates-2019-09-12>. (accessed **21-10-2019**).
- [5]. Gellerstedt, G.; Henriksson, G., Chapter 9 - Lignins: Major Sources, Structure and Properties A2 - Belgacem, Mohamed Naceur. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Gandini, A., Ed. Elsevier: Amsterdam, **2008**; pp 201-224.
- [6]. Vanholme, R.; Demedts, B.; Morreel, K.; Ralph, J.; Boerjan, W., Lignin Biosynthesis and Structure. *Plant Physiology* **2010**, 153 (3), 895-905.
- [7]. Cheng, F.; Brewer, C. E., Producing jet fuel from biomass lignin: Potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 72, 673-722.
- [8]. Karagöz, S.; Bhaskar, T.; Muto, A.; Sakata, Y., Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. *Fuel* **2005**, 84 (7), 875-884.
- [9]. Lavoie, J.-M.; Baré, W.; Bilodeau, M., Depolymerization of steam-treated lignin for the production of green chemicals. *Bioresource Technology* **2011**, 102 (7), 4917-4920.
- [10]. Liu, C.; Ye, L.; Yuan, W.; Zhang, Y.; Zou, J.; Yang, J.; Wang, Y.; Qi, F.; Zhou, Z., Investigation on pyrolysis mechanism of guaiacol as lignin model compound at atmospheric pressure. *Fuel* **2018**, 232, 632-638.
- [11]. Benigni, I. S. G. D., Process for the hydrolysis of lignin-Patent number-US3577467A- Continental Can Company Inc-**1971**.
- [12]. Rößiger, B., Röver, R. , Unkelbach, G. and Pufky-Heinrich, D. , Production of Bio-Phenols for Industrial Application: Scale-Up of the Base-Catalyzed Depolymerization of Lignin. *Green and Sustainable Chemistry* **2017**, 7, 193-202.

- [13]. Ragsdale, S. W.; Pierce, E., Acetogenesis and the Wood–Ljungdahl pathway of CO₂ fixation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics* **2008**, *1784* (12), 1873-1898.
- [14]. McFarlan, A.; Liu, D., CANMET's Integrated Acetic Acid Process: Coproduction of Chemicals and Power from Natural Gas. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Iglesia, E.; Spivey, J. J.; Fleisch, T. H., Eds. Elsevier: **2001**; Vol. 136, pp 411-416.
- [15]. Haynes, A., Chapter 1 - Catalytic Methanol Carbonylation. In *Advances in Catalysis*, Gates, B. C.; Knözinger, H., Eds. Academic Press: **2010**; Vol. 53, pp 1-45.
- [16]. <https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/10/31/9074780/acetic-acid-production-and-manufacturing-process/> (accessed **27-09-2019**).
- [17]. Vidra, A.; Nemeth, A., Bio-produced Acetic Acid: A Review. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* **2017**, *62*.
- [18]. Vidra, A.; Németh, Á., Bio-produced Acetic Acid: A Review. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering Research and Design* **2018**, *62* (3), 245-256.
- [19]. Kim, J.-S.; Choi, G.-G., Chapter 11 - Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass for Biochemical Production. In *Waste Biorefinery*, Bhaskar, T.; Pandey, A.; Mohan, S. V.; Lee, D.-J.; Khanal, S. K., Eds. Elsevier: **2018**; pp 323-348.
- [20]. Oh, S.-J.; Choi, G.-G.; Kim, J.-S., Production of acetic acid-rich bio-oils from the fast pyrolysis of biomass and synthesis of calcium magnesium acetate deicer. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2017**, *124*, 122-129.
- [21]. Pittman, C. U.; Mohan, D.; Eseyin, A.; Li, Q.; Ingram, L.; Hassan, E.-B. M.; Mitchell, B.; Guo, H.; Steele, P. H., Characterization of Bio-oils Produced from Fast Pyrolysis of Corn Stalks in an Auger Reactor. *Energy & Fuels* **2012**, *26* (6), 3816-3825.
- [22]. Ghorbannezhad, P.; Kool, F.; Rudi, H.; Ceylan, S., Sustainable production of value-added products from fast pyrolysis of palm shell residue in tandem micro-reactor and pilot plant. *Renewable Energy* **2020**, *145*, 663-670.
- [23]. Pinheiro Pires, A. P.; Arauzo, J.; Fonts, I.; Domine, M. E.; Fernández Arroyo, A.; Garcia-Perez, M. E.; Montoya, J.; Chejne, F.; Pfromm, P.; Garcia-Perez, M., Challenges and opportunities for bio-oil refining: A review. *Energy and Fuels* **2019**, *33* (6), 4683-4720.
- [24]. Laurent, E.; Delmon, B., Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/γ-Al₂O₃ and NiMo/γ-Al₂O₃ catalysts: I. Catalytic reaction schemes. *Applied Catalysis A: General* **1994**, *109* (1), 77-96.

- [25]. Şenol, O. İ.; Viljava, T. R.; Krause, A. O. I., Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today* **2005**, *100* (3), 331-335.
- [26]. Musser, M. T., Cyclohexanol and Cyclohexanone. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2011**.
- [27]. Platz, R.; Fuchs, W.; Dudeck, C. Manufacture of cyclohexanol from cyclohexene- Patent Number US3988379A-BASF SE. **1972**.
- [28]. Fukuoka, Y.; Nagahara, H. Patent Number-JPS 60255738A-Japan -Asahi Chem Ind Co Ltd-. **1985**.
- [29]. Druliner, J. D.; Ittel, S. D.; Krusic, P. J.; Tolman, C. A. Process for producing a mixture containing cyclohexanol and cyclohexanone from cyclohexane, Patent number US4326084A-United State-DuPont. **1980**.
- [30]. Bonnart, J. P. M.; Bonnet, Y.; Rey, P. P. M. Process for the preparation of cycloalkanols and mixtures of cycloalkanols and cycloalkanones. Patent Number US3557215A-United State-Rhone-Poulenc SA. **1971**.
- [31]. Nouvel, J. Process for the hydrogenation of cycloalkane hydroperoxides. Patent Number US3694511A-United State-Rhone-Poulenc SA. **1972**.
- [32]. Marcell, R. L. Partial oxidation of hydrocarbons.patent Number US3317614A-United State-Halcon International Inc. . **1967**.
- [33]. Russell, J. L. Vaporization of unreacted cyclohexane from cyclohexane oxidation products.Patent Number US3607905A-United State-Halcon International Inc **1972**.
- [34]. *Control of Volatile Organic Compound Emissions from Air Oxidation Processes-Synthesis Organic Chemical-Manufacturing Industry*. . **1984**; p 2-13.
- [35]. Pirutko, L.; Kharitonov, A.; Khramov, M.; Uriarte, A. Cyclohexane oxidation catalysts. Patent Number US20040158103A1. Solutia Inc.-Estados Unidos- **2003**.
- [36]. Corti, C.; Holliday, R., *Gold: Science and Applications*. **2009**.
- [37]. Druliner, J. D.; Hermolin, J., Cyclohexyl hydroperoxide decomposition process- Patent Number US4503257A. Du Pont De Nemours and Company. **1985**.
- [38]. de Wild, P.; Van der Laan, R.; Kloekhorst, A.; Heeres, E., Lignin valorisation for chemicals and (transportation) fuels via (catalytic) pyrolysis and hydrodeoxygenation. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2009**, *28* (3), 461-469.
- [39]. Rajesh Kumar, B.; Saravanan, S.; Niranjan Kumar, R.; Nishanth, B.; Rana, D.; Nagendran, A., Effect of lignin-derived cyclohexanol on combustion, performance and emissions of a direct-injection agricultural diesel engine under naturally aspirated and exhaust gas recirculation (EGR) modes. *Fuel* **2016**, *181*, 630-642.

- [40]. Kay Lup, A. N.; Abnisa, F.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K., A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds. *Applied Catalysis A: General* **2017**, *541*, 87-106.
- [41]. Zhao, C.; Kasakov, S.; He, J.; Lercher, J. A., Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al₂O₃-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation. *Journal of Catalysis* **2012**, *296*, 12-23.
- [42]. Runnebaum, R.; Nimmanwudipong, T.; Block, D.; Gates, B., Catalytic conversion of compounds representative of lignin-derived bio-oils: A reaction network for guaiacol, anisole, 4-methylanisole, and cyclohexanone conversion catalysed by Pt/ γ -Al₂O₃. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *2*, 113-118.
- [43]. Yu, Y.-x.; Xu, Y.; Wang, T.-j.; Ma, L.-l.; Zhang, Q.; Zhang, X.-h.; Zhang, X., In-situ hydrogenation of lignin depolymerization model compounds to cyclohexanol. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2013**, *41* (4), 443-447.
- [44]. Vriamont, C. E. J. J.; Chen, T.; Romain, C.; Corbett, P.; Manageracharath, P.; Peet, J.; Conifer, C. M.; Hallett, J. P.; Britovsek, G. J. P., From Lignin to Chemicals: Hydrogenation of Lignin Models and Mechanistic Insights into Hydrodeoxygenation via Low-Temperature C-O Bond Cleavage. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (3), 2345-2354.
- [45]. Wang, H.; J., G.-s.; Lee, L.-J., bi-functional catalyst and processes for conversion of biomass to fuel-range hydrocarbons. Patent Number US20150057475A1-Estados Unidos-**2015**.
- [46]. Aizawa, H.; Kuroda, A.; Minaga, M.; Ohnishi, K.; Matsuhisa, S., Method for producing cyclohexene by dehydration of cyclohexanol-Patent Number US3974232A-Toray Industries Inc-**1975**.
- [47]. Nagahara, H.; Ono, M.; Konishi, M.; Fukuoka, Y., Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. *Applied Surface Science* **1997**, *121-122*, 448-451.
- [48]. Kohli, K.; Prajapati, R.; Sharma, B. K., Bio-Based Chemicals from Renewable Biomass for Integrated Biorefineries. *Energy* **2019**, *12* (2), 233.
- [49]. Burdock, G. A., *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*. 6th edition ed.; Taylor and Francis Group, LLC: **2010**; p 775-776.
- [50]. <https://m.chemicalbook.com/Chemical/ProductProperty?id=CB3479834&N=Global&language=en-us#Supplier>. (accessed **05-10-2019**).
- [51]. Burdock, G. A., *Encyclopedia of food and color additives*. CRC Press: Boca Raton, **1997**.
- [52]. <http://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/jecfa-flav/details/es/c/596/>. (accessed **03-10-2019**).

- [53]. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Methoxyphenyl-acetate#section=Depositor-Provided-PubMed-Citations>. (accessed **05-10-2019**).
- [54]. <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=172.515&SearchTerm=farnesol>. (accessed **07-10-2019**).
- [55]. Mottern, H. O., A New Vanillin Synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **1934**, 56 (10), 2107-2108.
- [56]. Finnemore, H., CXLVII.-A new synthesis of apocynin. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1908**, 93 (0), 1520-1524.
- [57]. Coulthard, C. E.; Marshall, J.; Pyman, F. L., XLII.-The variation of phenol coefficients in homologous series of phenols. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1930**, (0), 280-291.
- [58]. Nakazawa, K., Studies on the Application of Polyphosphoric Acid as a Condensing Agent. IV. Nuclear Acylation of Catechol, Resorcinol, Resacylophenones, and their Methyl Ethers *Yakugaku Zasshi*. **1954**, 74 (8), 836-839.
- [59]. Hui, G.; Jingfen, Z.; Huilin, S., Preparation method of 4-hydroxy-3-methoxyacetophenone, Patent. **2010**.
- [60]. https://www.buyersguidechem.com/surtidor_del_producto_quimico/Acetovanillo.html (accessed **22-05-2018**).
- [61]. <http://www.e-chemicals.com/?p=search>. (accessed **01-10-2019**).
- [62]. <http://www.cm-finechemicals.com/advanced-search>. (accessed **01-10-2019**).
- [63]. https://www.tcichemicals.com/eshop/es/mx/catalog/list/search?searchWord=acetovanillone+&client=default_frontend&output=xml_no_dtd&proxystylesheet=default_frontend&sort=date%3AD%3AL%3Ad1&oe=UTF-8&ie=UTF-8&ud=1&exclude_apps=1&site=es_mx&mode=0. (accessed **01-10-2019**).
- [64]. <http://www.atkchemical.com/product/1425.html>. (accessed **01-10-2019**).
- [65]. <http://www.meitechem.com/e/action/ShowInfo.php?classid=7&id=7708>. (accessed **01-10-2019**).
- [66]. <http://www.haihangchem.com/product/product.asp>. (accessed **01-10-2019**).
- [67]. <https://www.bldpharm.com/products/498-02-2.html>. (accessed **01-10-2019**).
- [68]. <https://www.sigmaaldrich.com>. (accessed **01-10-2019**).
- [69]. <https://www.alfa.com/es/catalog/A10439/>. (accessed **01-10-2019**).
- [70]. https://aksci.com/item_detail.php?cat=L911. (accessed **01-10-2019**).
- [71]. <https://viccor-industry.com/product-search/>. (accessed **01-10-2019**).

- [72]. Shanhui, Z.; Jing, G.; Xun, W.; Jianguo, W.; Weibin, F., Alcoholysis: A Promising Technology for Conversion of Lignocellulose and Platform Chemicals. *ChemSusChem* **2017**, *10* (12), 2547-2559.
- [73]. Shen, D.; Liu, N., Method for preparing acetovanillone and acetosyringone by catalytically saponifying lignin. *Patent CN107286006A* **2017**.
- [74]. Zhou, Y.; Yang, X.; Liu, H.; Zhang, M., Method for preparing acetosyringone (AS) and acetovanillone through oxidation of lignin by using oxidizing agent. *Patent, CN102295547B* **2011**.
- [75]. [http://www.topnest.no/attachments/article/12/Borregaard TOPNEST Case%20study.pdf](http://www.topnest.no/attachments/article/12/Borregaard%20TOPNEST%20Case%20study.pdf). (accessed **01-10-2019**).
- [76]. T Hart, B. A.; Simons, J. M.; Shoshan, K.-S.; Bakker, N. P. M.; Labadie, R. P., Antiarthritic activity of the newly developed neutrophil oxidative burst antagonist apocynin. *Free Radical Biology and Medicine* **1990**, *9* (2), 127-131.
- [77]. Teng, Z.; Yu, C.; Chenglin, J.; Minqi, X.; LiI, L.; Jingang, C.; Qinbo, Y.; Peiwei, W.; Li, L.; Xintong, Y.; Xiaoye, D., Applications of acetovanillone and metabolic derivative thereof- Patent number CN201310219508.6A-China. **2014**.
- [78]. Minaian, G. A., H Sadraei, E Feili, M, Anti-inflammatory effect of Pycnocycla spinosa extract and its component isoacetovanillone on acetic acid induced colitis in rats. *2015* **2015**, *10* (4), 11.
- [79]. Roland R Read; Dohme, S., Sharp & Dohme , Alkyl phenol compositions. *United State Patent Office* **1945**, *US2391798A*.
- [80]. Yadav, G. D.; Pathre, G. S., Chemoselective catalysis by sulphated zirconia in O-alkylation of guaiacol with cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *243* (1), 77-84.
- [81]. Yadav, G. D.; Pathre, G. S., Selectivity Engineering of Cation-Exchange Resins over Inorganic Solid Acids in C-Alkylation of Guaiacol with Cyclohexene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46* (10), 3119-3127.
- [82]. Jin, H.; Ansari, M. B.; Park, S.-E., Chemoselective O- versus C-alkylation of substituted phenols with cyclohexene over mesoporous ZSM-5. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *472*, 184-190.

CAPÍTULO II

ESTADO DE ARTE Y OBJETIVOS



Contenido

II.1. Reacción de acilación	II-2
II.1.1. Acilación de compuestos aromáticos oxigenados	II-5
II.1.1.1. Acilación de fenoles.....	II-5
II.1.1.2. Acilación de éteres aromáticos	II-10
II.1.1.3. Acilación de guayacol	II-16
II.2. Reacción de alquilación	II-18
II.2.1. Alquilación de aromáticos oxigenados.....	II-20
II.2.1.1. Alquilación de fenol con ciclohexanol y ciclohexeno.....	II-21
II.2.1.2. Alquilación de éteres aromáticos	II-28
II.2.2.3. Alquilación de guayacol	II-29
II.3. Conclusiones y objetivos de la tesis	II-31
II.4. Referencias	II-33

II.1. Reacción de acilación

La acilación de compuestos aromáticos tales como fenol, derivados de fenol y éteres es de gran importancia ya que a través de esta reacción se preparan una gran cantidad de cetonas aromáticas, las cuales son intermediarios importantes en la producción de compuestos de química fina. Este tipo de reacciones requiere la presencia de ácidos y puede llevarse a cabo empleando catálisis homogénea o heterogénea. Tradicionalmente se han empleado catalizadores ácidos de Friedel-Crafts como AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 y TiCl_4 (ácidos de Lewis) y ácidos de Brønsted como HF y H_3PO_4 , HCl (**Figura II-1.**)

Los catalizadores ácidos de Lewis pueden interactuar con un reactivo que contiene un grupo funcional con un átomo donador con electrones no enlazantes. Esta interacción da un complejo polarizado o una especie carbocatiónica, la cual reacciona con un sustrato donador de electrones π (aromático, alqueno, hidrocarburo alquínico) [1].

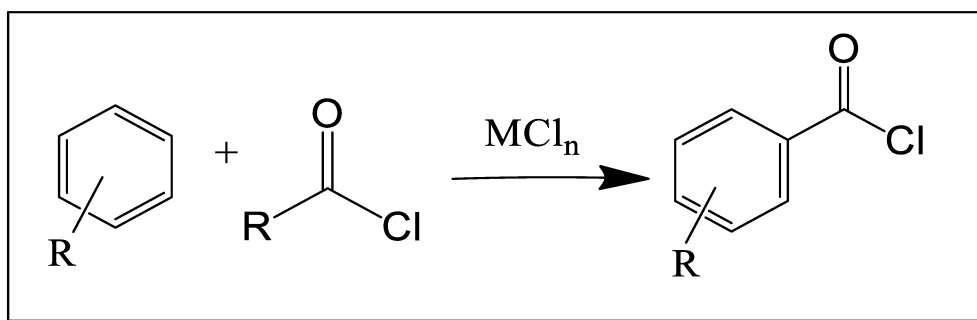


Figura II-1. Reacción convencional de acilación de Friedel-Crafts. $\text{MCl}_n = \text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3$.

La reacción de acilación de un compuesto aromático con un haluro de ácido en presencia de un catalizador de Friedel Crafts se ha descrito a través de cuatro etapas que se muestran en la **Figura II-2.** [2]: (i) Activación del haluro de ácido por el ácido de Lewis, (ii) Reacción del haluro de ácido activado con el compuesto aromático para dar un complejo, (iii) Aromatización del complejo y (iv) ruptura del complejo entre el ácido de Lewis y la aril cetona aromática formada.

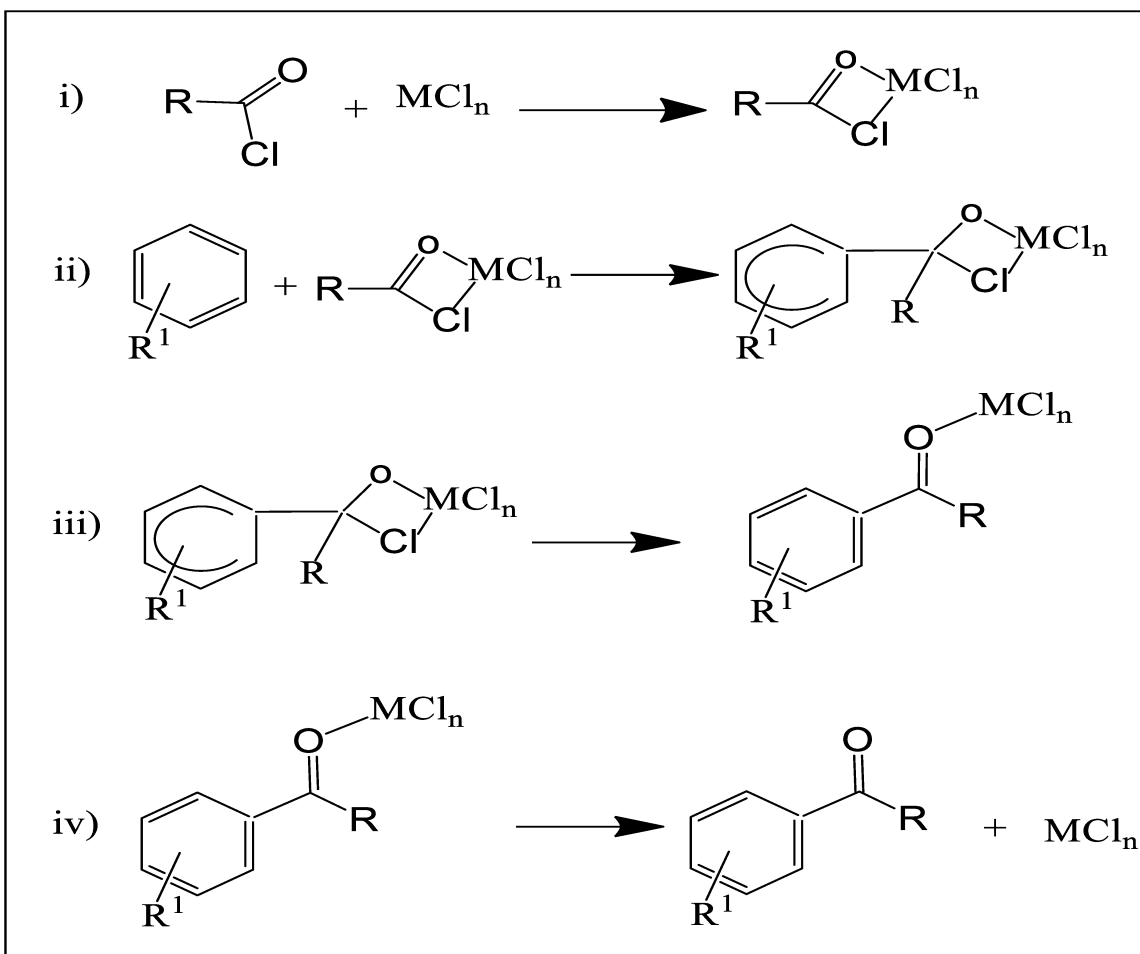


Figura II-2. Mecanismo de reacción de acilación de un compuesto aromático en presencia de un catalizador de Friedel Crafts.

Los procesos de síntesis convencionales que utilizan catalizadores del tipo MCl_n (ácidos de Lewis) o ácidos minerales en cantidades mayores a las estequiométricas ocasionan problemas de alta toxicidad y corrosión a su vez que se producen enormes cantidades de desechos [2]. Durante los últimos años se ha impulsado el reemplazo de los catalizadores líquidos por sólidos ácidos para reacciones del tipo Friedel-Crafts. Entre los sólidos ácidos se encuentran: zeolitas, arcillas, óxidos metálicos, óxidos metálicos tratados con ácidos, heteropoliácidos y resinas sulfónicas entre otros [3].

La reacción de acilación ha sido estudiada ampliamente sobre compuestos aromáticos como fenol y éteres. Una búsqueda en la base de datos Scopus para el tema "Acylation of phenol, heterogeneous catalysis on acid solid" mostró que existen 2618

publicaciones distribuidas en artículos, review, capítulos de libros, entre otros relacionados con este tema [4]. A su vez, el número de publicaciones por año ha incrementado gradualmente, por ejemplo en 1990 este número fue de 5 mientras que en 2017 fue de 212 (**Figura II-3.**) A pesar de la gran cantidad de publicaciones respecto al tema de acilación para este tipo de compuestos aromáticos, la búsqueda en esta misma base de datos del tema "Acylation of guaiacol" mostró un número bastante bajo de trabajos relacionados con este tema (3 publicaciones, **Figura II-4.**) de los cuales uno corresponde al estudio de la reacción de acilación de guayacol empleando catálisis homogénea y de los dos restantes uno emplea específicamente catálisis heterogénea usando sólidos de naturaleza ácida mientras que el otro emplea sólidos básicos [5].

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, primero se analizarán las principales contribuciones a la reacción de acilación de compuestos similares a guayacol con catalizadores sólidos ácidos y posteriormente se analizarán los trabajos informados (en patentes, artículos, etc) sobre la acilación de guayacol empleando catálisis homogénea y heterogénea.

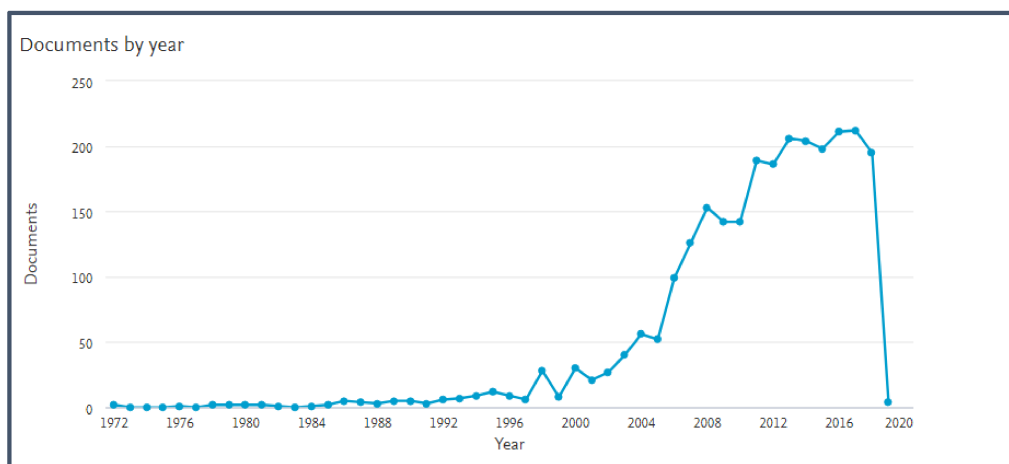


Figura II-3. Publicaciones por año para acilación de fenol sobre catalizadores sólidos ácidos [4].

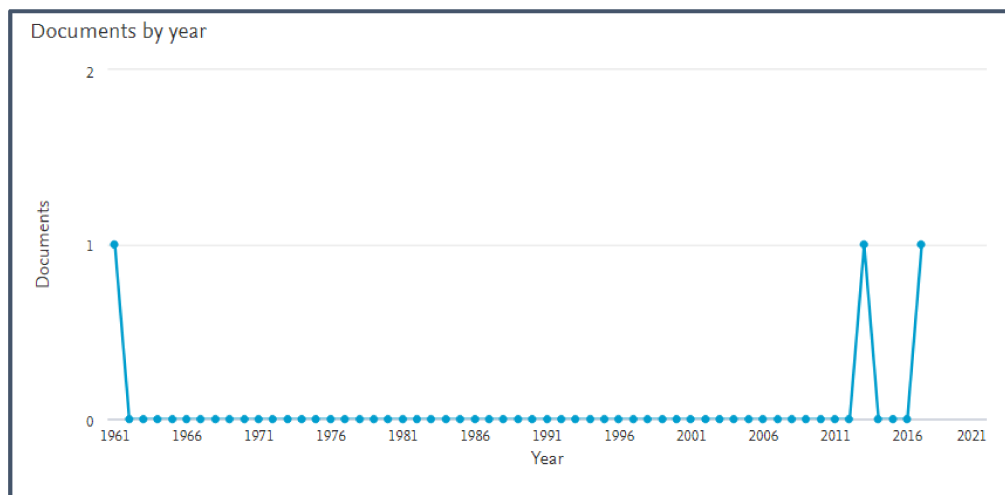


Figura II-4 Publicaciones por año para acilación de guayacol sobre catalizadores sólidos ácidos [5].

II.1.1. Acilación de compuestos aromáticos oxigenados

II.1.1.1. Acilación de fenoles

La acilación de compuestos fenólicos es una reacción química que permite la obtención de acilfenoles ó hidroxiaril cetonas. Estos compuestos son de gran importancia en perfumería y en la industria farmacéutica; particularmente, son intermediarios en la producción de numerosos fármacos [6].

La producción de fenoles acilados a partir de ácidos carboxílicos y fenol, o derivados de éstos, en presencia de un catalizador produce inicialmente el éster fenólico, el cual puede sufrir un rearrreglo o isomerización para dar una molécula con el grupo acilo unido directamente al anillo aromático; en presencia de algunos catalizadores, los productos fenólicos acilados en el anillo pueden formarse también mediante una ruta directa como productos primarios. Una de las aplicaciones más importante de este tipo de reacción es el proceso Hoechst Celanese que emplea acetato de fenilo o fenol y ácido acético para la producción de *p*-hidroxiacetofenona, la cual se emplea en la síntesis de paracetamol (N-(4-hidroxifenil) acetamida) [7-8].

La acilación de fenol con diferentes agentes acilantes empleando sólidos ácidos ha sido bastante estudiada y existen trabajos científicos tanto en fase líquida como en fase gaseosa. En general, se requieren catalizadores con sitios ácidos, ya sea del tipo Lewis,

Brønsted o combinación de ambos y la distribución de productos obtenida suele estar relacionada con la cantidad, naturaleza y fuerza de dichos sitios así como también con la estructura porosa del sólido empleado.

En la **Figura II-5**, se muestra el esquema de reacción de acilación de fenol con ácido acético; si la reacción se lleva a cabo empleando otro reactivo generador del agente acilante (acetato de fenilo, anhídrido acético, etc) el esquema de reacción es similar. Tal como se muestra en la figura los productos primarios de reacción pueden provenir de dos rutas bien diferenciadas: i) por acilación del grupo OH del fenol (O-acilación o esterificación en la cual se produce la formación de un nuevo enlace O-C) se obtiene acetato de fenilo (PA) y ii) por acilación del anillo aromático (C-acilación o formación de un nuevo enlace C-C) se puede obtener *o*-hidroxiacetofenona (*o*-HAP) y *p*-hidroxiacetofenona (*p*-HAP) ya que *o* y *p* son los isómeros favorecidos debido a la presencia del grupo OH en el anillo aromático. Adicionalmente, se ha demostrado que el PA puede isomerizarse a *o*-HAP mediante un rearrreglo de Fries [9] (**Figura II-5**).

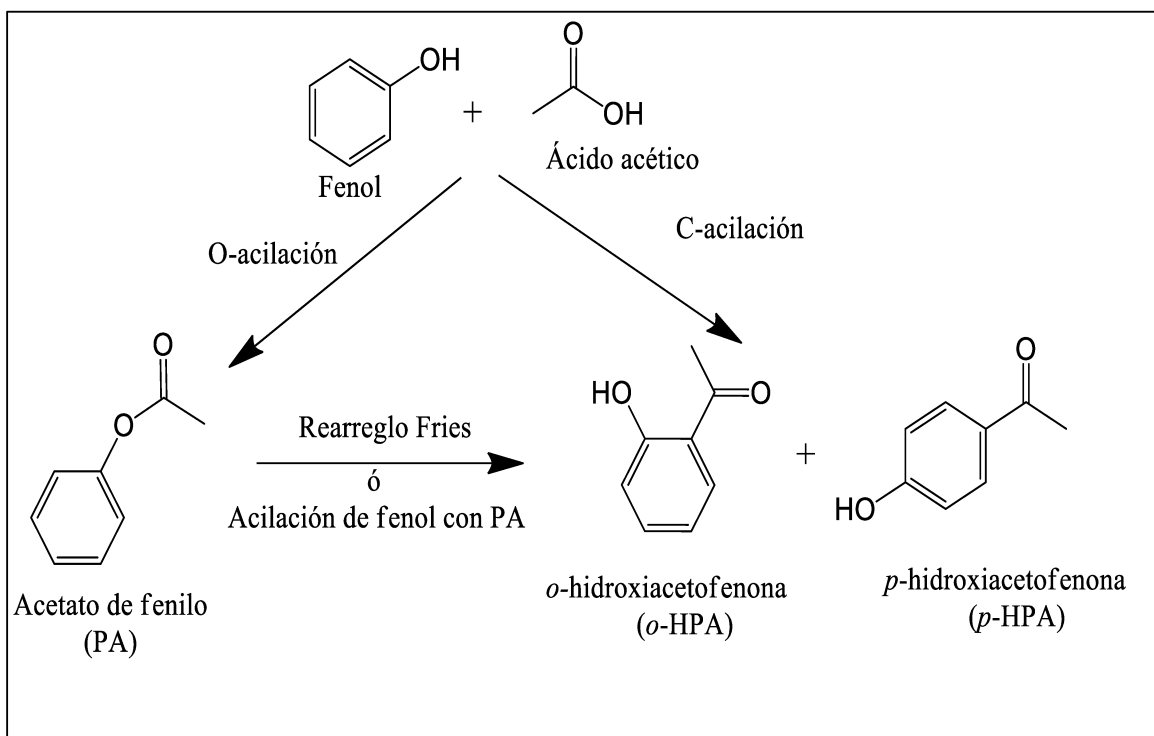


Figura II-5. Acilación de fenol con ácido acético.

La acilación de fenol en fase líquida ha sido menos estudiada que en fase gaseosa. Por ejemplo, empleando anhídridos [10] o haluros de ácidos, tricloruro de aluminio y solvente [11] en fase líquida se obtuvo una mezcla de los productos provenientes de la C-acilación (*o*-HAP y *p*-HAP); generalmente el isómero *para* fue mayoritario, aunque esta distribución puede modificarse en función del solvente elegido. También se ha empleado ácido acético [12] usando anhídrido trifluorometanosulfónico (Tf₂O) a 60°C y en ausencia de solvente, obteniéndose selectivamente el isómero *p*-HAP; empleando ácido propiónico también se obtuvo selectivamente el producto C-acilado en la posición *para*. La misma reacción empleando fenol y ácido acético o propiónico catalizada por sólidos ácidos (zeolita ZSM-5) fue estudiada a 110°C [13] obteniéndose una conversión máxima de fenol del 32-40% respectivamente. Sin embargo, en este caso la distribución de productos fue marcadamente diferente, siendo el producto O-acilado selectivamente formado en ambos casos; dentro de los productos de la C-acilación el isómero *para* fue el único detectado. Los autores explican que el isómero *orto* no se formó debido a impedimentos estéricos ya que la reacción ocurriría en el interior de los poros de la zeolita.

En fase gas, la acilación de fenol con ácido acético se ha estudiado sobre zeolitas ZSM-5 a 260-280°C [14-15]. Los productos primarios de la reacción fueron acetato de fenilo y *o*-HAP aunque los autores informan que la reacción de O-acilación ocurre mucho más rápido que la de la C-acilación. Según estos trabajos, el isómero *p*-HAP no se formó directamente a partir de los reactivos, siendo éste un punto en discordancia con otras investigaciones sobre la misma reacción. La formación del isómero *p*-HPA ocurriría a través de una ruta compleja que involucra 3 pasos de reacción sucesivos: (1) O-acilación de fenol para formar PA, (2) autoacilación de acetato de fenilo para obtener *p*-acetoxiacetofenona y fenol (paso limitante) y (3) hidrólisis para formar *p*-hidroxiacetofenona (**Figura II-6.**). Los resultados catalíticos mostraron que la formación de *o*-HAP prevaleció sobre la formación de su isómero *p*-HAP; la elevada *orto*-selectividad observada fue explicada considerando que el estado de transición involucrado en la formación del isómero *orto* estaría altamente estabilizado. No obstante, la *para*-selectividad observada en la reacción de autoacilación del PA se atribuyó a impedimentos estéricos relacionados con la incorporación del grupo acetyl en la posición *orto* del PA. Los mismos autores también prepararon muestras de ZSM-5 dealuminizadas variando el

tamaño de poros [15]. La relación *o*-HPA/*p*-HPA aumentó en las muestras dealuminizadas lo cual fue un resultado inesperado que sólo puede explicarse si la formación de los productos *o* y *p*-hidroxiacetofenona se llevan a cabo a través de dos vías de reacción diferentes: la ruta que conduce a la obtención del isómero *o*-HPA podría ocurrir en los poros de la zeolita mientras que la formación de *p*-HPA podría llevarse a cabo únicamente en la superficie externa de la zeolita mediante formación de la *p*-acetoxiacetofenona tal cual se mencionó anteriormente. Una disminución en la selectividad del isómero *para* podría indicar que al menos una de estas tres reacciones ocurre en los sitios ácidos externos de la zeolita.

Otros sólidos ensayados capaces de catalizar la reacción en estudio fueron silicoaluminatos mesoporos con diferentes relaciones Si/Al (20-100) [16]. El producto de la O-acilación se formó selectivamente en fase gas cuando se alimentó una solución fenol:ácido acético 1:3 molar en un amplio rango de temperaturas (150-300°C). Más específicamente, la reacción fue 100% selectiva hacia la formación de acetato de fenilo para temperaturas < 230°C; a mayores temperaturas, se observó un aumento de la conversión de fenol y una mayor formación de *o*-HPA a expensas del PA. Para una relación molar 1:1, se observó que la conversión de fenol fue baja lo cual fue atribuido a que la adsorción competitiva de los reactivos disminuye la adsorción de ácido acético y su posibilidad de generar el agente acilante; adicionalmente un mayor exceso de ácido acético (relación molar 1:5) no incrementó la conversión de fenol respecto de la relación 1:3. Por último, se ha demostrado que la distribución de productos depende fuertemente de la naturaleza del sitio ácido empleado [17]. Catalizadores del tipo ácido tungstofosfórico (HPA) soportados sobre carbón ó MCM-41, que contienen únicamente sitios ácidos de Brønsted, promovieron la formación selectiva de acetato de fenilo, el cual puede transformarse a *o*-HPA vía rearrreglo de Fries. Los catalizadores con sitios ácidos de Lewis como NaY promovieron la C-acilación directa del fenol para producir *o*-HPA. Los catalizadores que contienen ambos sitios ácidos (Brønsted y Lewis) como zeolitas ZSM-5 y HY catalizaron ambas rutas de reacción (O- y C-acilación) formando tanto PA como *o*-HPA, no obstante la velocidad de formación de *o*-HPA fue más alta debido a la contribución de la ruta de C-acilación directa a partir de fenol y la transformación de PA por reacción intermolecular con fenol.

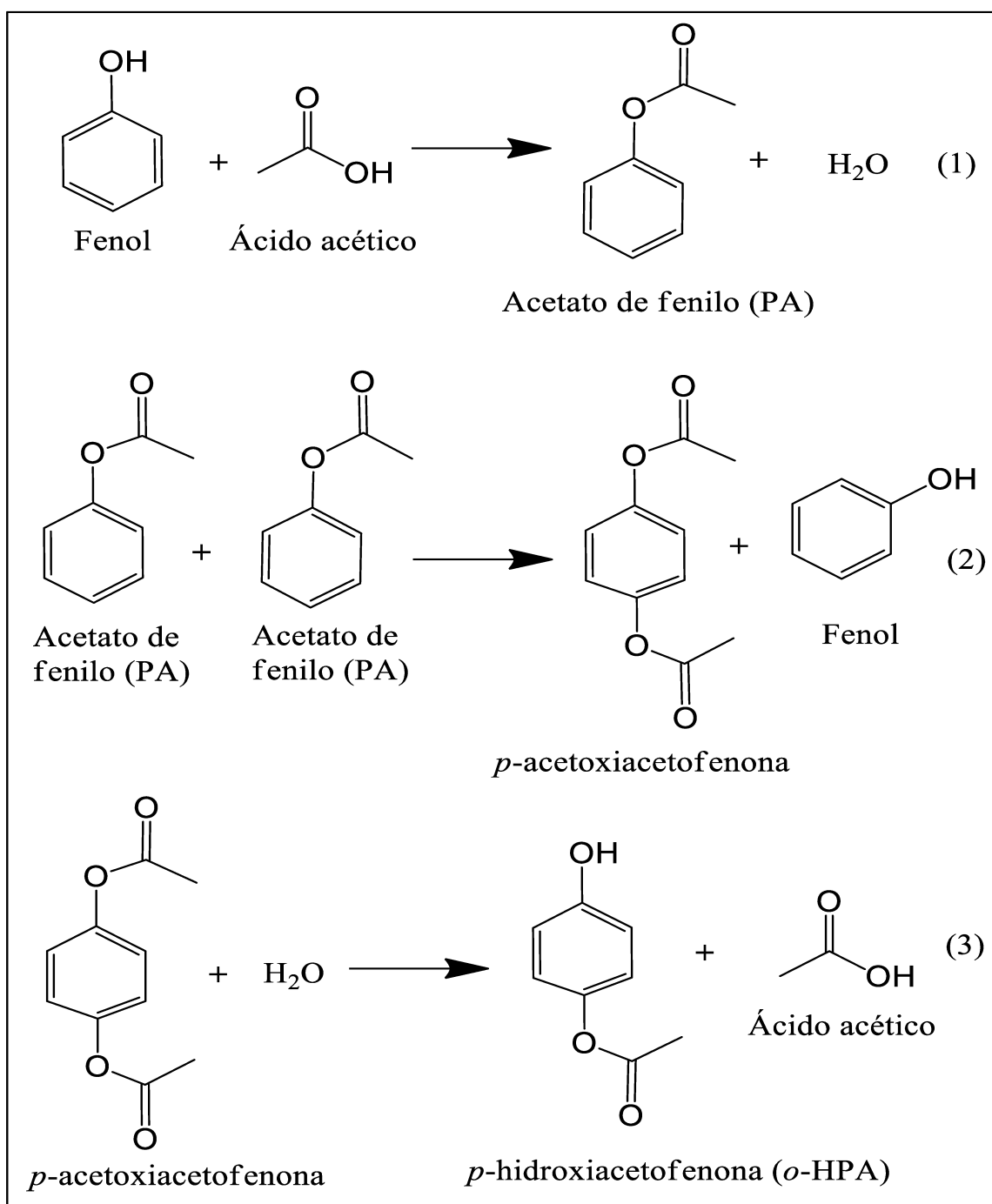


Figura II-6. Ruta de obtención de *p*-hidroxiacetofenona

También se ha empleado anhídrido acético como agente acilante sobre zeolita ZSM-5 modificada con diferentes metales (Zr, V, Ce, Pd, Cr, La, Rd, Co, y Cu) [18]. Para una temperatura de reacción de 250 °C, la máxima conversión de fenol obtenida fue de 73%

sobre Zr-ZSM-5. El producto mayoritario en todos casos fue el isómero *o*-HPA (C-acilación) aunque también se formaron cantidades apreciables de acetato de fenilo. Por otra parte, un incremento en la relación Si/Al (30, 180 y 250) provocó una disminución en el rendimiento hacia *o*-HAP acompañado de un incremento en el rendimiento del producto O-acilado.

Según lo expuesto se puede concluir que la reacción de acilación de fenol se ha estudiado en fase líquida y gaseosa empleando principalmente anhídrido acético y ácido acético como agentes acilantes y diferentes catalizadores ácidos como zeolitas, ácidos soportados y sólidos ácidos mesoporosos. Los catalizadores resultaron activos en la reacción de acilación y la distribución de productos obtenida dependió tanto de las condiciones de reacción (temperatura, relación molar de reactivos, etc) como de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos así como de la porosidad del material. No obstante, la mayoría de los trabajos señalan que la reacción de acilación de fenol con ácido acético y en menor medida con acetato de etilo [19-20] conduce en ambos caso a la formación principalmente de acetato de fenilo y *o*-HPA.

II.1.1.2. Acilación de éteres aromáticos

La reacción de acilación de éteres aromáticos (principalmente anisol y veratrol) ha sido estudiada sobre diferentes catalizadores sólidos ácidos empleando diferentes condiciones de reacción. En la literatura se encuentra una gran cantidad de trabajos relacionados con la reacción acilación de anisol en fase líquida sobre catalizadores sólidos, sin embargo, no se encontraron estudios para esta misma reacción en fase gas.

La mayoría de los trabajos de acilación de anisol emplean anhídrido acético como agente acilante (**Figura II-7.**) y se llevan a cabo en ausencia de solvente. Dentro de las variables de la reacción estudiadas se incluyen la naturaleza del catalizador, temperatura de reacción y relacion molar anisol/agente acilante.

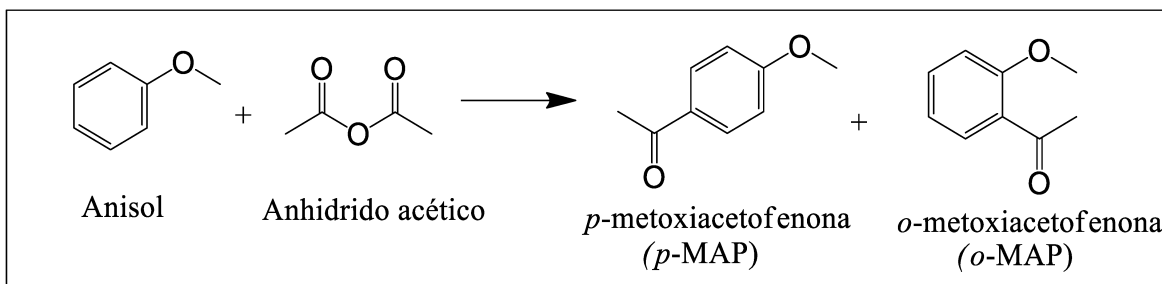


Figura II-7. Acilación de anisol con anhídrido acético

Varias zeolitas ácidas se han ensayado en esta reacción tales como HY [21], ZSM-5 [22] y HBEA [23-24]. Específicamente, el proceso de acilación de anisol con anhídrido acético en fase líquida en ausencia de solvente sobre zeolita HY dealuminizada (Si/Al = 13,5) fue patentado por la compañía Rodhia en el año 2000 [21]. Se empleó una relación molar anisol/anhídrido acético = 4,95 a 90 °C, lo que permitió la obtención del producto *p*-metoxiacetofenona (acetoanisol) con una selectividad de 77 % después de 6 horas de reacción y una conversión de anhídrido acético de 89%. La zeolita ZSM-5 fue ensayada por otros autores [22], empleando temperaturas de 60-160°C y relación molar anisol/anhídrido acético = 2-14. Independiente de la temperatura de reacción y la relación molar de reactivos, se obtuvo principalmente el isómero *p*-metoxiacetofenona. La mayor conversión de anhídrido acético (90%) se obtuvo a 100 °C y empleando una relación molar anisol/anhídrido acético = 8; un incremento de la temperatura (120-160°C) condujo a una ligera disminución en la conversión de anhídrido acético que los autores atribuyeron a una fuerte adsorción del producto *p*-MAP sobre el catalizador para valores altos de conversión. Por su parte, Rohan et al. [23] estudiaron la reacción en fase líquida en un reactor discontinuo a 60 °C y en un reactor de lecho fijo a 90 °C empleando zeolita HBEA (Si/Al = 10) por 24 horas y usando una mezcla equimolar de los reactivos, otros ensayos catalíticos fueron realizados por 100 horas empleando un exceso de anisol (anol/anhídrido acético \approx 5). Sin importar la relación molar de reactivos y el tipo de reactor empleado, se obtuvo siempre una alta selectividad al producto *p*-MAP. No obstante, el catalizador mostró una desactivación rápida debido a fuerte retención del producto sobre los sitios ácidos de la zeolita, siendo esta desactivación más pronunciada cuando se empleó la mezcla equimolar de reactivos. En este sentido, Winé et al.[24] también compararon el comportamiento catalítico de la zeolita HBEA soportada sobre

carburo de silicio (8 % HBEA/SiC) y HBEA comercial (Si/Al = 12,5) por 24 horas empleando una mezcla anisol/anhídrido acético = 2. Al igual que los anteriores trabajos el principal producto obtenido sobre ambas zeolitas fue *p*-metoxiacetofenona ($S_{p\text{-MAP}}=97\%$), sin embargo, la actividad catalítica sobre HBEA/SiC fue relativamente más alta ($X_{\text{anhídrido acético}} = 98\%$) que sobre HBEA comercial ($X_{\text{anhídrido acético}} = 90\%$). La diferencia en el comportamiento catalítico fue más pronunciada después de regenerar ambas zeolitas; sobre HBEA/SiC la conversión de anhídrido acético disminuyó ligeramente ($X_{\text{anhídrido acético}} = 75\%$) después de tres ciclos de uso mientras que sobre HBEA comercial la conversión fue de 30 %, con lo cual se concluye que HBEA/SiC es más estable que la zeolita comercial y puede ser usada en varios ciclos de acilación. Los autores informaron que sobre la zeolita comercial se forma mayor cantidad de coque y con alto peso molecular lo cual se atribuye a la poli condensación de productos pesados que se encuentran dentro de los poros de la zeolita. El mejor desempeño catalítico de HBEA/SiC fue asociado a la presencia del soporte que provoca una mayor dispersión de las partículas de la zeolita sobre su superficie sin la formación de agregados, mejorando la desorción de los productos de los sitios activos.

La acilación de anisol con anhídrido acético también ha sido estudiada en fase líquida sobre otro tipo catalizadores ácidos como ácido tungstofosfórico soportado sobre sílice (10-50% HPA/SiO₂) [25] a diferentes temperaturas (70-110 °C) y empleando distintas relaciones molares anisol/anhídrido acético (10 y 20). Estos catalizadores fueron activos en la reacción de acilación, y altamente selectivos a la formación del isómero *para*-metoxiacetofenona y con baja formación del isómero *orto*-metoxiacetofenona. El mayor rendimiento a *para*-metoxiacetofenona se obtuvo sobre el catalizador 40 % HPA/SiO₂ (80-98 %). Los autores compararon sus resultados con los obtenidos en condiciones similares (anisol/anhídrido acético = 6, $T_{\text{reacción}} = 90\text{ °C}$) sobre zeolita HBEA (Si/Al = 12,5) [26] y señalan que el rendimiento al producto *p*-MAP fue similar, sin embargo, la actividad medida empleando "Turnover Number", TON (mol de producto por mol de protón en el catalizador) sobre el catalizador 10 % HPA/SiO₂ fue 14 veces más grande que sobre HBEA y a su vez la frecuencia turnover (TOF) fue dos órdenes de magnitud más grande para HPA/SiO₂ en comparación con el obtenido para HBEA. No obstante, la reacción de acilación también fue inhibida sobre HPA/SiO₂ lo cual fue asociado a la fuerte adsorción del producto *p*-MAP sobre la superficie del catalizador, y esta adsorción se incrementó

cuando se emplearon bajas relaciones molares anisol/anhídrido acético y bajas temperaturas de reacción ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los ensayos de reusabilidad de los catalizadores mostraron una disminución gradual de la actividad y el mejor resultado fue obtenido sobre 40% HPA/SiO₂, con la cual el rendimiento al producto *p*-MAP fue 82 % del valor obtenido sobre el catalizador fresco. Posteriormente se han introducido variaciones en el catalizador de HPA (3-20%) modificándolo con molibdeno (PWM) y soportado sobre zirconia (ZPWM) [27], los cuales fueron ensayados en reacción a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y relación molar anisol/anhídrido acético = 10. El contenido óptimo de Mo para maximizar la conversión de anisol fue aproximadamente 15%; los principales productos formados fueron *o* y *p*-metoxiacetofenona cuyas concentraciones relativas dependieron del porcentaje de molibdeno en el catalizador. Por otra parte, al aumentar la temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre el catalizador 15 %-ZPWM, la conversión incrementó de 65 a 91 %. En este trabajo, al igual que el informado por Kaur et al.[25] se estudia la regeneración del catalizador, sin embargo se informa una disminución de la actividad por pérdida parcial de los sitios ácidos durante el proceso reacción-regeneración.

También se han ensayado sólidos mesoporosos modificados tales como MCM-41 funcionalizada con grupos ácidos perfluoroalquilsulfónicos (MFS) o mercaptopropil (MPS), y Nafion/ SiO₂ (SAC-13, catalizador comercial)) [28] a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con una mezcla equimolar de reactivos. También se obtuvo selectivamente *p*-metoxiacetofenona ($S=97\%$).

La acilación de anisol con anhídrido acético se ha estudiado utilizando una relación molar anisol/anhídrido acético 5 y 1 a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y diferentes catalizadores ácidos soportados 70% HPA/SiO₂, 50 % Cs_{2.5}HPA/SiO₂ y Nafion/SiO₂ en un reactor slurry continuo en ausencia y presencia de solventes como nitrometano o nitrobenceno [29]. En ausencia de solvente, la conversión de anhídrido acético sobre HPA/SiO₂ fue baja ($< 15\%$) cuando se empleó la mezcla equimolar de reactivos y disminuyó de 50 % a 10 % después de 10 horas de reacción para la mezcla con exceso de anisol. Las experiencias catalíticas reemplazando el exceso de anisol por solventes polares (nitrobenceno y nitrometano) y empleando Nafion/SiO₂ a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostraron una conversión de anhídrido acético más baja y una desactivación más rápida en comparación con la obtenida en ausencia de solvente y en exceso de anisol. Freese et al. [30] también estudiaron la reacción de acilación en fase líquida a $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ en presencia de tolueno y en ausencia de este solvente a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, en un

sistema de reflujo empleando una relación equimolar de anisol y anhídrido acético sobre HBEA (Si/Al=12). En presencia de solvente, la conversión de anisol fue cercana a 60 % durante los primeros 100 minutos de reacción y alcanzó un valor de 68 % después de 300 min, mientras que en ausencia del solvente el valor de conversión alcanzado fue cercano a 100 %.

A manera de resumen, en la **Tabla II-1.** se muestran los principales resultados informados para la acilación de anisol.

Tabla II.1. Resumen de resultados informados en literatura para la acilación de anisol

Tipo de catalizador	Condiciones de reacción	Conversión y Selectividad	Ref
HY (Si/Al = 13,5)	Temperatura: 60 °C Anisol: Anhídrido acético (5:1)	X _{Anh acético} = 90 % S _{p-MAP} = 77 % (para t _{reacción} = 6h)	[21]
ZSM-5	Temperatura :100 °C Anisol: Anhídrido acético 80:10	X _{Anh acético} = 90 % S _{p-MAP} = 99 % (para t _{reacción} = 2h)	[22]
HBEA (Si/Al = 10)	Temperatura: 60°C y 90 °C Anisol: Anhídrido acético (1:1) y exceso de anisol	X _{Anh acético} = 70 % (en exceso de anisol) X _{Anh acético} = 10 % (mezcla equimolar) para t _{reacción} = 50 h S _{p-MAP} = 98 % (para ambas relaciones molares y cualquier tiempo de reacción)	[23]
HZSM-5, HY y HBEA (Si/Al = 12) y HBEA dealuminizada (Si/Al = 90)	Temperatura: 115 °C Anisol: Anhídrido acético (1:1)	X _{Anisol} = 68 % sobre HBEA S _{p-MAP} = 98,5 % (para t _{reacción} = 4h)	[30]
8 %HBEA/SiC y HBEA comercial (Si/Al = 12,5)	Temperatura: 120 °C Anisol:Anhídrido acético = 2:1	X _{Anisol} = 80 % sobre HBEA/SiC S _{p-MAP} = 97% (para t _{reacción} = 24 h)	[24]
10-50 % HPA/SiO ₂	Temperatura: 70-110 °C Anisol:Anhídrido acético = 10:1 y 20:1	S _{p-MAP} = 80- 98 % (para t _{reacción} = 2h)	[25]
3-20 % de HPA modificado con molibdeno (PWM) y soportado sobre zirconia (ZPWM)	Temperatura: 50°C-90°C Anisol: Anhídrido acético 1:1, 5:1 y 10:1	X _{Anh acético} = 57-89 % S _{p-MAP} = 75-97% y S _{O-MAP} = 3-21% (para t _{reacción} = 2h)	[27]

70% HPA/SiO ₂ , 50 % Cs _{2.5} HPA/SiO ₂ , y Nafion/SiO ₂	Temperatura: 70 °C Anisol: Anhídrido acético = 1:1 y 5:1	X _{Anh acético} = 40-50 % S _{p-MAP} = ≥ 95 % (para t _{reacción} =2h)	[29]
MCM-41 funcionalizada con perfluoroalquilsulfónico o (MFS) y mercaptopropil (MPS), y Nafion/ SiO ₂	Temperatura: 60-120 °C Anisol: Anhídrido acético = 1:1	X _{Anisol} : 25-45% (a bajas temperaturas, t _{reacción} =3h) X _{Anisol} : 50-60 % (a altas temperaturas, t _{reacción} =1h) S _{p-MAP} = 97%	[28]

Sin duda, entre los distintos éteres aromáticos, anisol fue el más estudiado; sin embargo, existen algunos estudios de acilación de aromáticos disustituídos activados como veratrol (1,2 dimetoxibenceno). Moreau et al. [31] estudiaron la acilación de veratrol (V) con anhídrido acético (relación molar 1:1) en fase líquida a 130 °C empleando zeolita HY (Si/Al= 15), HBEA (Si/Al = 12,5) y HMOR (Si/Al =11) y empleando clorobenceno como solvente. El catalizador HY fue el más activo ($X_v = 95\%$, después de 3 horas de reacción) y HMOR, el menos activo. El producto obtenido fue 3,4-dimetoxiacetofenona, independiente del catalizador empleado. El orden de actividad fue relacionado con la estructura microporosa de los catalizadores, así la red tridimensional de poros en la zeolita HY conduce una mayor difusión de los reactivos y productos, en comparación con HBEA, que posee canales interconectados y HMOR que tiene una red bidimensional de poros. Todos los catalizadores mostraron una desactivación rápida después de la primera hora, este comportamiento es similar al obtenido en algunos trabajos de acilación de anisol, y está asociado a una pérdida de la actividad debido al bloqueo de los sitios ácidos del catalizador por una fuerte adsorción del producto formado.

Como conclusión, la acilación de anisol ha sido ampliamente estudiada en fase líquida en un rango de temperatura de 60-120 °C, empleando mayormente anhídrido acético como agente acilante y, usualmente, en exceso de anisol. Se emplearon diferentes catalizadores ácidos: zeolitas, heteropoliácidos soportados, sólidos mesoporosos funcionalizados, etc. En general, la reacción fue altamente selectiva a la formación de *p*-metoxiacetonisol (*p*-MAP) y en la mayoría de los catalizadores se observó desactivación por adsorción fuerte del producto sobre la superficie del catalizador.

II.1.1.3. Acilación de guayacol

La reacción de acilación de guayacol (2-metoxifenol) permite obtener 2-acetoxianisol, acetovanillona y acetoisovanillona y puede llevarse a cabo con diferentes precursores de agentes acilantes (anhídrido acético, ácido acético, acetato de vinilo y acetato de fenilo entre otros) empleando catalizadores ácidos. La **Figura II-8.** muestra el esquema de reacción de acilación de guayacol (G) con ácido acético (AA); ésta puede llevarse a cabo a través de dos rutas principales: i) acilación del anillo aromático (C-acilación) que conduce a la obtención del producto acetovanillona (AV) y sus isómeros acetoisovanillona (AIV), ii) acilación del grupo OH del guayacol (O-acilación) que conduce a la obtención de 2-acetoxianisol (AAN).

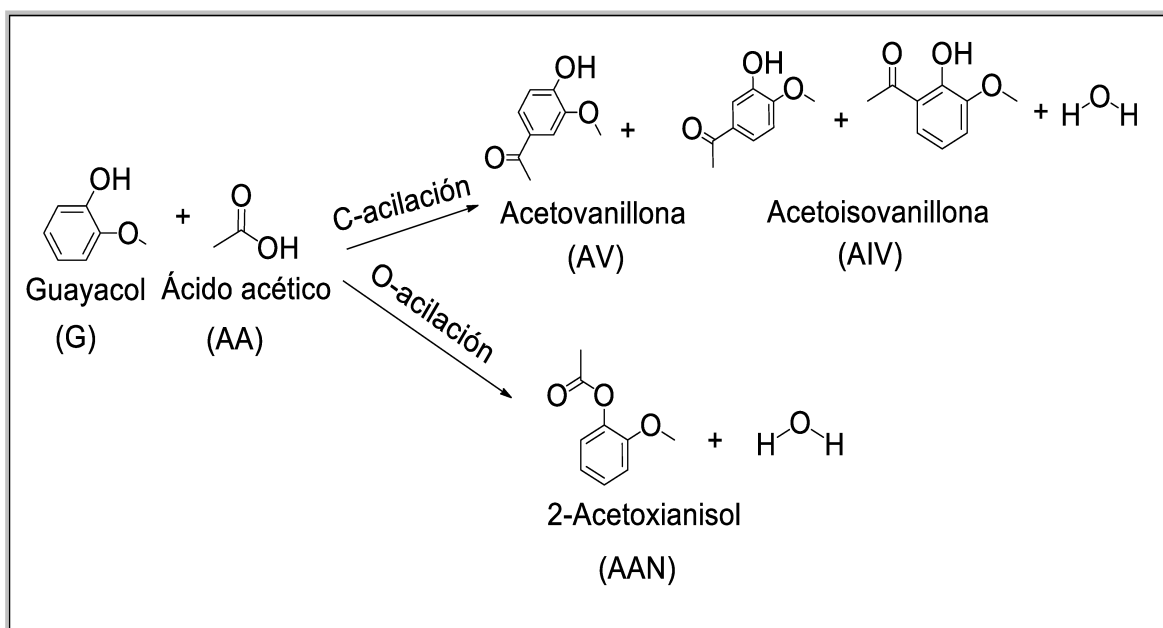


Figura II-8. Esquema de reacción de acilación de guayacol con ácido acético.

En la literatura existen pocos estudios sobre la reacción de acilación de guayacol y, en general, los rendimientos obtenidos son bajos. Se informó el uso de catalizadores de ZnCl₂ y ácido acético como agente acilante (**Figura II-9.**) con un rendimiento a AV de 4 % [32]. Otros autores informaron la obtención de este mismo producto empleando ácido fosfórico [33] y AlCl₃ [34]; en éste último caso la AV se obtuvo mediante el rearrreglo de Friedel Crafts de AAN el cual fue obtenido previamente por reacción de guayacol con anhídrido acético a 100 °C en presencia de trazas de ácido sulfúrico (**Figura II-10.**). Esta

misma ruta de síntesis ha sido patentada en 2010 empleando pentóxido de fósforo como catalizador y ácido metanosulfónico como solvente [35]; la reacción se condujo a 50 °C por un periodo de 20 h y el rendimiento obtenido a AV fue de 74%.

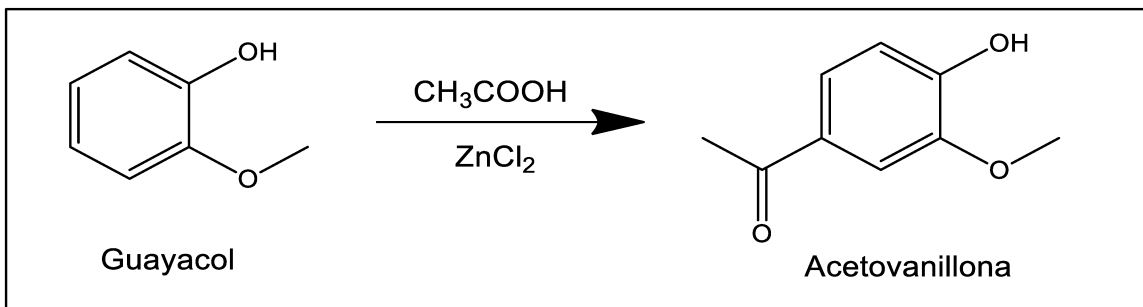


Figura II-9. Síntesis de acetovanillona a partir de guayacol en presencia de ZnCl₂ [32].

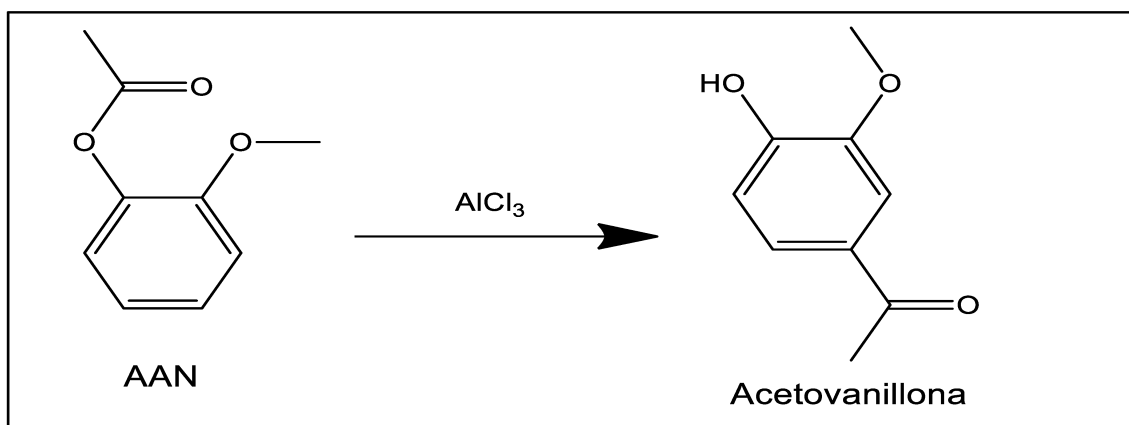


Figura II-10. Síntesis de acetovanillona mediante el rearreglo de Friedel Crafts.

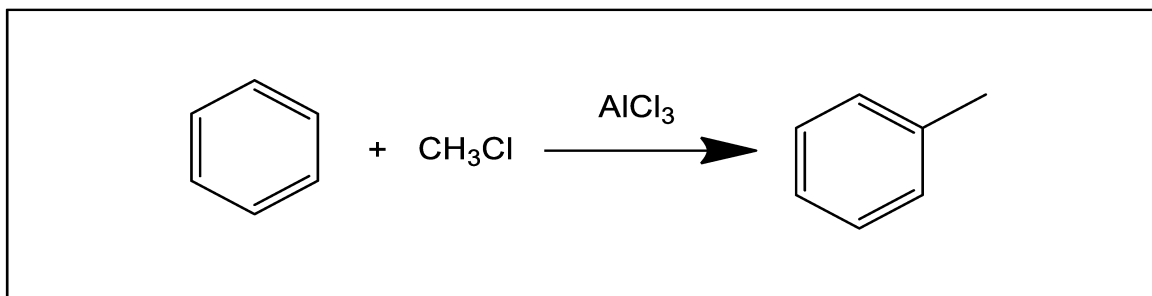
Más recientemente, Yadav et al.[36] estudiaron la acilación de guayacol en fase líquida sobre una serie de catalizadores sólidos ácidos (20% HPA/Arcilla K-10, 20% Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀/K-10, 20 %HPA/SiO₂ mesoporosa hexagonal, HMS, Arcilla K-10 y zirconia sulfatada) empleando diferentes agente acilantes (acetato de vinilo, acetato de fenilo, acetato de metilo y anhídrido acético). Los autores informan una conversión de guayacol de 96,6 % cuando se emplea Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀/K10 como catalizador y acetato de vinilo como agente acilante. La reacción fue llevada a cabo a 170 °C, en ausencia de solvente y empleando 0,005 moles de guayacol y 0,03 moles de acetato de vinilo. No obstante, en este trabajo no se muestra la distribución de productos y las posibles rutas de reacción (O-acilación ó C-acilación) que son favorecidas con las condiciones de reacción empleadas.

Estos autores también informan que cuando se empleó ácido acético como agente acilante en esta misma reacción no se obtuvo conversión de guayacol. Otras reacciones de acilación de guayacol involucran el uso de ácidos grasos [37] o ácido butírico [38]. Así por ejemplo, se estudió [37] la O-acilación de guayacol con ácidos grasos de cadena larga como una ruta promisorio para la obtención de ésteres de compuestos fenólicos reportando un rendimiento de 62 % al producto O-acilado (2-metoxifenil octanoato) sobre el catalizador de silica funcionalizada con feniltrimetoxisilano. La reacción fue llevada a cabo en un sistema de reflujo a 130 °C con agitación y empleando una relación molar de reactantes 8:1 (guayacol: ácido octanoico). En este trabajo los autores no informan otros posibles productos que se puedan formar durante la reacción. Por último, se ha estudiado la acilación de guayacol con anhídrido butírico empleando catálisis homogénea [38] para producir 3-butirosi-4-metoxibutirosfenona (C-acilación) o 3-metoxi-4-hidroxibutirosfenona (O-acilación) según se emplee ácido fosfórico o cloruro de aluminio, respectivamente sugiriendo que la naturaleza de los sitios ácidos (Lewis o Brønsted) determina cuál es el producto formado.

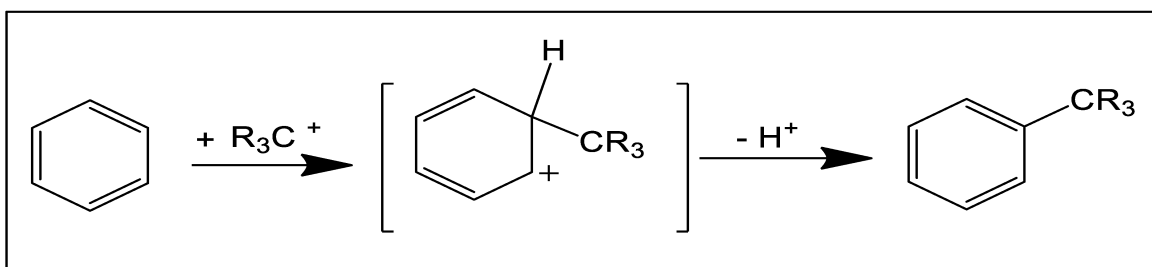
De acuerdo a la búsqueda realizada, no se encontraron estudios relacionados con la reacción de acilación de guayacol en fase gas empleando catalizadores sólidos ácidos. Además, la información relacionada con la reacción de acilación de guayacol en fase líquida es limitada y en la mayoría de los reportes no se discrimina entre los diferentes productos de reacción que pueden ser obtenidos.

II.2. Reacción de alquilación

La alquilación de compuestos aromáticos es una reacción de gran interés en la industria química, y existen una gran cantidad de ejemplos en la literatura empleando diferentes catalizadores y agentes alquilantes. Inicialmente se empleaban haluros de alquilo como agentes alquilantes, que luego se reemplazaron por otro tipo de compuestos como alquenos, alquinos y alcoholes entre otros, para eliminar la formación de ácidos minerales corrosivos como subproductos. Un ejemplo típico empleando un haluro de alquilo y un catalizador homogéneo del tipo Friedel-Crafts (AlCl_3) es mostrado en la **Figura II-11**.

**Figura II-11.** Reacción de alquilación de Friedel-Crafts

La reacción de alquilación procede a través de una sustitución electrofílica aromática (**Figura II-12.**) en la que un compuesto aromático reacciona con un carbocatión generado a partir del agente alquilante y forma un intermediario del ion arenio el cual pierde posteriormente un protón y genera el compuesto aromático sustituido. El carbocatión puede ser generado a partir de diferentes precursores: alquenos, alquinos o alcoholes [39].

**Figura II-12.** Mecanismo convencional de alquilación Friedel-Crafts

La alquilación de compuestos aromáticos con alquenos, tiene una aplicación importante en la industria petroquímica ya que a través de esta reacción se obtiene estireno a partir de benceno y etileno y cumeno a partir de benceno y propileno, entre otros [2]. También ha sido informado en la literatura, el empleo de cicloalquenos como agentes alquilantes (cicloalquilación) con una gran variedad de ácidos Lewis y Brønsted como catalizadores. La selectividad de la reacción de cicloalquilación depende de las condiciones de reacción y el tipo de catalizador. Un alqueno o un alquino en presencia de un catalizador ácido de Brønsted genera un intermediario carbocatiónico necesario para la reacción de alquilación, sin embargo, una característica limitante de este proceso es que este intermediario puede reaccionar con el alqueno o alquino de partida conduciendo a una polimerización catiónica, llevándose a cabo una reacción competitiva paralela.

Los primeros estudios empleando alcoholes se realizaron con alcoholes primarios [40]. Trabajos posteriores mostraron que la reacción está acompañada de otras reacciones como fragmentación y dealquilación, con arreglos de posición y de cadena [41-42]; y se requiere una gran cantidad de catalizador de naturaleza Lewis (aproximadamente 2 moles por cada mol de alcohol) [43], calentamiento prolongado y temperatura más altas que las empleadas con haluros de alquilo o alcoholes secundarios [1]. La facilidad con la que ocurre la alquilación con alcoholes está relacionada con la capacidad de formación de un carbocatión estable siguiendo el siguiente orden bencil > alil > terciario > secundario > primario > metil.

Se han empleado diferentes tipos de catalizadores en el estudio de estas reacciones, que incluyen ácidos solubles en el medio de reacción de naturaleza Lewis tales como: BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , ZnCl_2 , de naturaleza Brønsted: H_3PO_4 , HF , H_2SO_4 , ácido poli fosfórico, y sólidos con sitios de diferente naturaleza ácida: Nafion-H, óxidos ácidos inorgánicos como P_2O_5 , alúmina, aluminosilicatos sintéticos y naturales y zeolitas. Se requiere una selección cuidadosa del catalizador y las condiciones de reacción para obtener selectivamente el producto deseado [1].

II.2.1. Alquilación de aromáticos oxigenados

La reacción de alquilación de diferentes compuestos aromáticos oxigenados utilizando tanto catálisis homogénea como heterogénea tiene la particularidad de que el grupo alquilo puede reaccionar directamente con el anillo aromático generando un nuevo enlace C-C (producto C-alquilado) o con un grupo hidroxilo presente en el anillo generando un nuevo enlace C-O que conduce a la obtención del producto O-alquilado (**Figura II-13.**). Esta reacción puede ser llevada a cabo tanto en fase líquida como en fase gaseosa y permite la formación de una gran variedad de productos cuya distribución depende de varios factores: temperatura de reacción, agente alquilante, concentración de reactivos, tiempo de contacto o velocidad espacial, tipo de solvente si la reacción ocurre en fase líquida y por supuesto del catalizador empleado (estructura porosa, naturaleza de los sitios activos presente en el catalizador, superficie específica, etc.).

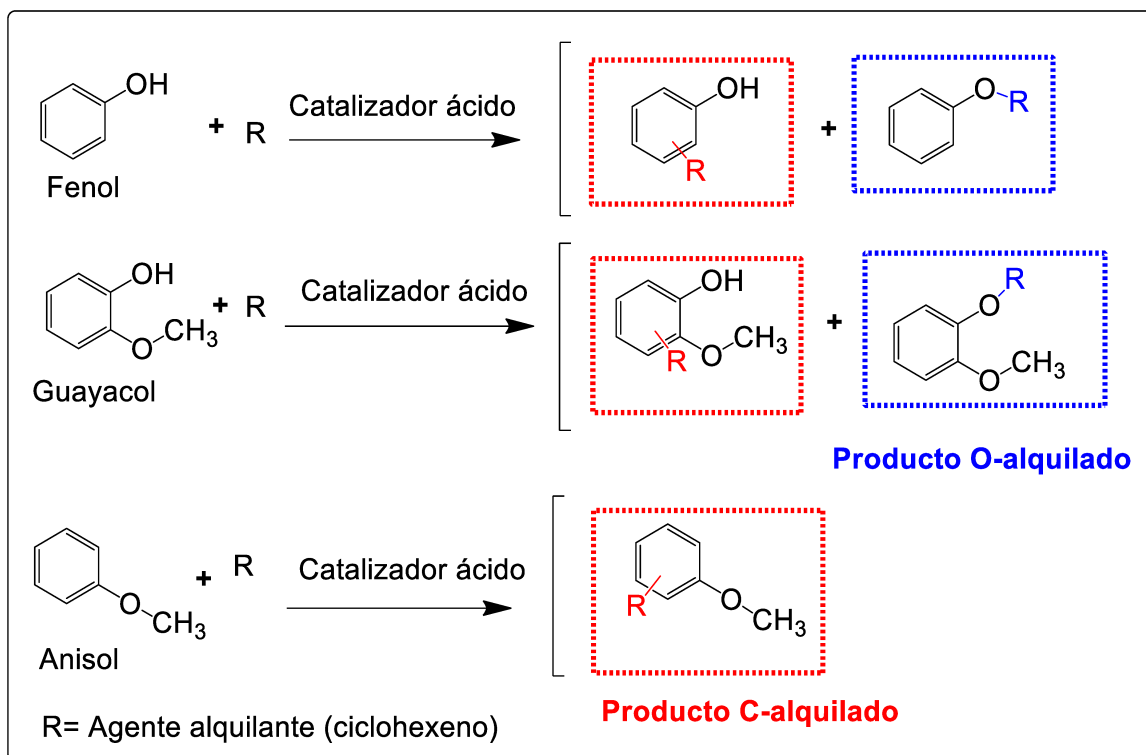


Figura II-13. Alquilación de aromáticos oxigenados. Productos O y C-alkilados [44].

Los estudios de la reacción de alquilación de guayacol con ciclohexanol y ciclohexeno son escasos. Los principales trabajos se han realizado sobre la reacción de alquilación de compuestos aromáticos como fenoles y éteres, por lo que primero se señalarán los principales aportes realizados empleando estos compuestos y posteriormente se mencionarán las contribuciones realizadas para la alquilación de guayacol.

II.2.1.1. Alquilación de fenol con ciclohexanol y ciclohexeno

La alquilación de fenol con ciclohexanol y ciclohexeno, ha sido estudiada principalmente en fase líquida, en presencia o ausencia de solvente y empleando catalizadores sólidos ácidos para la obtención de los productos O-alkilado (ciclohexil fenil éter) y C-alkilados (*o*-ciclohexilfenol y *p*-ciclohexilfenol) según de muestra en la **Figura II-14**. El compuesto O-alkilado tiene importancia en la industria de perfumería, mientras que los compuestos C-alkilados son empleados como intermediarios en la síntesis de colorantes para plásticos y biocidas [6],[45].

Utilizando ciclohexeno como agente alquilante, la reacción ha sido estudiada en fase líquida a temperaturas entre 45 y 85 °C variando la relación molar fenol:ciclohexeno, y

utilizando diferentes tipos de catalizadores [45-46]. Ronchin et al. [46] compararon el empleo de catálisis homogénea y heterogénea a 85 °C, en un reactor discontinuo por 20 horas, empleando dos resinas sulfónicas: Amberlyst 15 y Amberlyst 36 como catalizadores sólidos y $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (ácido metanosulfónico) y AlCl_3 como catalizadores disueltos en el medio de reacción. Los catalizadores fueron evaluados empleando 1,2 dicloroetano, benceno y nitrometano como disolvente. En presencia de 1,2 dicloroetano, Amberlyst 15 y 36 fueron los más activos ($X_{\text{ciclohexeno}} = 51$ y 64 %, respectivamente para un tiempo de reacción de 4 horas), el rendimiento máximo al producto O-alquilado fue 23-26 %, y el de los productos C-alquilados fue 14,8-19,8% hacia el *o*-ciclohexilfenol y 7,1-10,2 % al *p*-ciclohexilfenol, obteniéndose una relación *o/p* $\cong 2$ sobre ambas resinas. Empleando catálisis homogénea, el máximo rendimiento al producto O-alquilado fue 15 y 17 % y la relación *o/p* fue 4,2 y 4,5 cuando se emplearon los ácidos $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ y AlCl_3 , respectivamente. El efecto del tipo de disolvente empleado fue evaluado utilizando las resinas sulfónicas Amberlyst 15 y Amberlyst 36 como catalizadores. El comportamiento catalítico en presencia de benceno y 1,2 diclorometano fue similar mientras que cuando se empleó nitrometano, solvente de mayor polaridad, se observó una disminución considerable en la conversión y rendimiento a los productos de alquilación. Este comportamiento sugiere una influencia de este tipo de solvente sobre el ataque electrofílico que ocurre durante la reacción. A partir de los resultados obtenidos, los autores proponen que la reacción de alquilación de fenol ocurre a través de una ruta compleja que comprende la O-alquilación, C-alquilación, rearreglo del ciclohexilfenil éter y la oligomerización del ciclohexeno de forma simultánea. Sin embargo, la formación de subproductos de ciclohexeno pueden ser insignificante si se emplea un exceso de fenol o seleccionando el solvente apropiado.

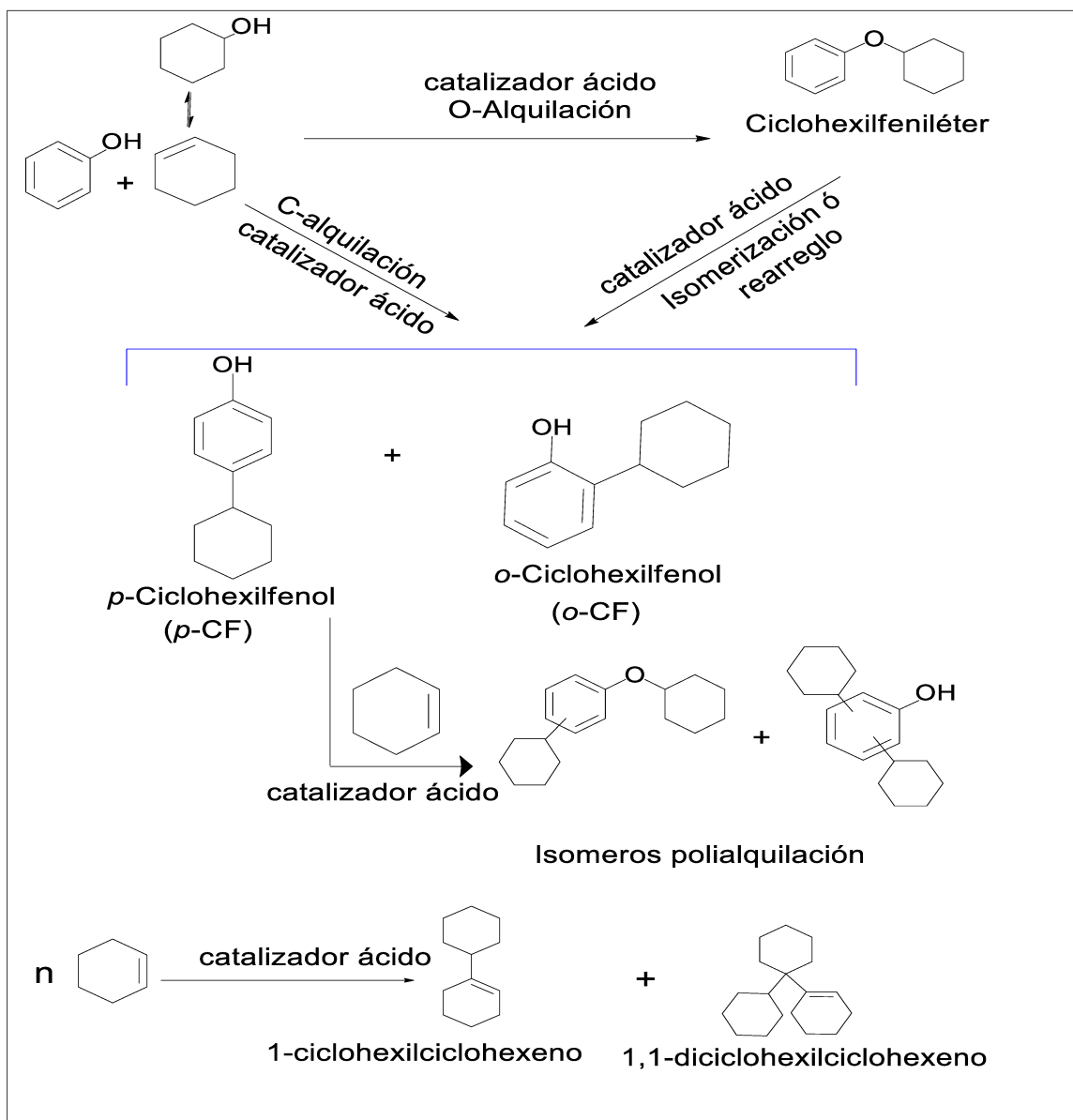


Figura II-14. Esquema de reacción de fenol con ciclohexanol y ciclohexeno propuesto en la literatura [45-46].

Se compararon los resultados obtenidos por Chakrabarti et al.[45] con Amberlyst 15 y una arcilla tratada con ácido (Filtron-24) a temperatura entre 45 y 80 °C. En ausencia de solvente, a 60 °C, la resina Amberlyst 15, fue el catalizador más activo, logrando una conversión completa de ciclohexeno después de 4 horas de reacción con una selectividad de 59% al producto O-alquilado. Un incremento en la relación molar fenol:ciclohexeno de 1 a 3, resultó en una disminución en la selectividad hacia el producto O-alquilado y en

consecuencia se incrementó la concentración de los productos de C-alquilación para un mismo valor de conversión de ciclohexeno lo que fue atribuido a un aumento en la velocidad del rearreglo intramolecular. El efecto de la temperatura se estudió utilizando Filtrol-24; un incremento en la temperatura de reacción de 45 a 80 °C, disminuye la selectividad del producto O-alquilado, la alta selectividad del producto O-alquilado a baja temperatura fue atribuido a que la energía de activación de la O-alquilación es menor que la de la C-alquilación. Por otra parte, el estudio del efecto del solvente en la reacción mostró un incremento en la selectividad del producto O-alquilado de 55 % (en ausencia de solvente) a 69,6 % cuando la reacción es llevada a cabo en presencia de cumeno (solvente apolar), sugiriendo que la presencia de este tipo de solvente puede retardar el rearreglo intramolecular de este producto.

También se ha estudiado la alquilación de fenol con ciclohexanol en fase líquida a temperaturas superiores a las utilizadas con ciclohexeno empleando zeolitas convencionales [47] y sólidos no zeolíticos [45],[48] En ausencia de solvente, y empleando una relación molar fenol:ciclohexanol 2:1 y 250 °C sobre Filtrol-24 se obtuvo conversión completa de ciclohexanol luego de 2 horas con una selectividad de 100 % a los productos C-alquilados (*o*-ciclohexilfenol/*p*-ciclohexilfenol = 49:51). Ensayos catalíticos realizados a 200 °C sobre zeolitas (HY, HBEA, H-mordenita, H-ZSM-5, y H-FER) y sólidos no zeolíticos (SiO₂-Al₂O₃ y γ -alúmina) y empleando una relación equimolar de los reactivos [47], permitió obtener productos C-alquilados con una selectividad mayor al 90% luego de 6 h. Las zeolitas (HBEA, H-mordenita y HY) con mayor tamaño de poro fueron los catalizadores más selectivos hacia la C-alquilación. En todo el rango de temperaturas estudiadas (140 °C - 220 °C) la ruta de la C-alquilación predomina sobre la O-alquilación. En general un incremento de la temperatura produce un aumento en la selectividad del producto C-alquilado (*p*-ciclohexilfenol) y una disminución en el isómero *o*- ciclohexilfenol pero a su vez también favorece la reacción de alquilación o transalquilación de los productos ya formados. Por otra parte, un incremento en la relación molar fenol:ciclohexanol de 1 a 5 favoreció en todos los casos la formación predominante del producto *p*-ciclohexilfenol y una disminución en la formación del producto *o*-ciclohexilfenol y productos polialquilados. Se ha estudiado también el uso de zeolita HBEA modificada con diferentes metales de transición (Ti⁴⁺, Sb³⁺, Fe³⁺, Sn⁴⁺, Al³⁺, y Zr⁴⁺) [48] en un sistema de

reflujo empleando una relación molar fenol:ciclohexanol 11:1, en ausencia de solvente y en el rango de temperatura de 120 °C a 160°C. Los autores informan, al igual que los trabajos expuestos anteriormente, una alta selectividad a los productos C-alquilados (>70%) y particularmente se observó, a diferencia del caso anterior, una marcada regioselectividad al producto *o*-ciclohexilfenol independiente de la temperatura y el tipo de catalizador lo cual fue atribuido a la incorporación de los diferentes metales de transición (sitios Lewis) en la zeolita HBEA.

Por otra parte, se han ensayado también otro tipo de sólidos como por ejemplo nano partículas de zirconia fosfatada hexagonal [49]. La reacción fue llevada a cabo en un sistema de reflujo en ausencia de solvente estudiando el efecto de los diferentes parámetros de reacción como temperatura, tiempo de reacción, masa de catalizador y relación molar de los reactivos fenol:ciclohexanol sobre la actividad y selectividad hacia los diferentes productos. Los únicos productos obtenidos fueron los productos C-alquilados (*o*-CF y *p*-CF, siendo mayoritario este último) y pequeñas cantidades de 2,4-diciclohexilfenol (2,4 DCF) como subproducto. Los autores señalan que el grupo hidroxilo del ciclohexanol puede protonarse sobre los sitios Brønsted fuertes del catalizador para formar el ion oxonio el cual puede liberar fácilmente agua para formar el carbocatión ciclohexil que reacciona con el anillo aromático del fenol para producir los compuestos alquilados. Por otra parte, la alta selectividad al producto *p*-CF es atribuida a la interacción de las moléculas de fenol y ciclohexanol con los grupos OH de la superficie del catalizador probablemente mediante puente de hidrógeno. Un incremento en la temperatura de reacción de 40°C a 80°C aumenta la conversión de fenol y ciclohexanol y provoca un incremento en la selectividad del producto *p*-CF y una disminución del producto *o*-CF. El empleo de temperaturas más altas (90-100°C) favorece las reacciones indeseables de polialquilación de ciclohexilfenol para formar 2,4-DCF (producto secundario). Cabe destacar que en este trabajo [49] se informa la conversión de los reactivos y la formación del productos alquilados incluso a temperaturas entre 40 y 60 °C, contrariamente a lo informado por Chakrabarti et al. [45] quienes informaron que a bajas temperaturas no ocurre la formación del catión ciclohexil necesario para llevar a cabo la reacción de alquilación. En cuanto al efecto de la relación molar de los reactivos (fenol/ciclohexanol: 0,25-3), se observó que la máxima conversión de fenol, ciclohexanol y selectividad al

producto *p*-CF se obtuvo cuando se empleó una relación molar igual a 1, relaciones superiores a este valor provocan una disminución en la conversión de los reactivos y un incremento en la selectividad al producto *o*-CF similarmente a lo informado con ciclohexeno.

Hay pocos estudios que detallen la formación del agente alquilante y el mecanismo por el cual ocurren las diferentes rutas de alquilación del anillo aromático, así como el efecto de la presencia del solvente en el medio de reacción. La alquilación de fenol con ciclohexanol y ciclohexeno (**Figura II-15.**) catalizada por sólidos ácidos empleando un solvente no polar (decalina) fue estudiado utilizando espectroscopía ^{13}C MAS NMR [50].

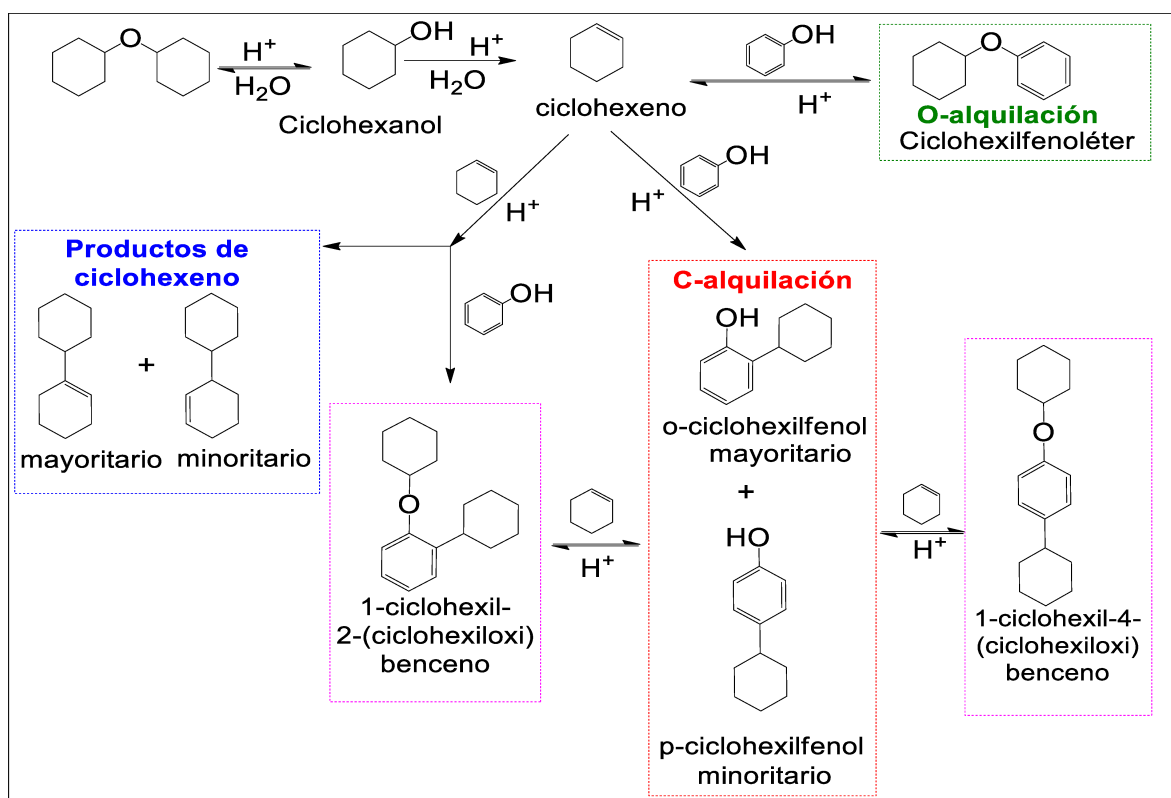


Figura II-15. Esquema de reacción de alquilación de fenol con ciclohexeno o ciclohexanol sobre HBEA a 160 °C en presencia de decalina.

Los autores demostraron que la alquilación de fenol sólo comienza luego de que la mayor parte del ciclohexanol se deshidrata a ciclohexeno, lo cual no está relacionado con una limitación al ataque hacia la molécula de fenol por parte del ciclohexanol o ciclohexeno ya que ambos se adsorben con fuerza similar a la superficie sino que fue

atribuida a la incapacidad de formación del electrófilo reactivo mientras existan cantidades significativas de ciclohexanol. Experiencias isotópicas empleando ^{13}C demostraron que el electrófilo reactivo, el ión ciclohexilcarbeno, se forma directamente en una sola etapa por protonación del ciclohexeno cuando éste es usado como reactivo; en presencia de ciclohexanol, se forman dímeros protonados sobre los sitios ácidos de Brønsted que dificultan la adsorción de ciclohexeno y la formación de un ion carbenio.

La alquilación de fenol también es afectada por la naturaleza del solvente. Liu et al. [51] estudiaron la reacción de alquilación de fenol (5,0 g) con ciclohexanol (5,0 g) y ciclohexeno (5,0 g) como agente alquilante en presencia de decalina (solvente apolar) ó agua (solvente polar) sobre HBEA a 160 °C. La velocidad de reacción empleando decalina fue baja inicialmente debido a la formación de dímeros del alcohol dentro de los poros de la zeolita cuando se emplean altas concentraciones del alcohol, la presencia de estas especies impiden la adsorción y protonación de la olefina bloqueando la ruta de formación del electrófilo (ion carbenio); por el contrario, el empleo de concentraciones bajas del alcohol favorece el cubrimiento de la superficie con monómeros de ciclohexanol que incrementan la formación del ion carbenio, aumentando así exponencialmente la velocidad de alquilación de fenol. Luego de que una gran cantidad de moléculas de ciclohexanol se convierten a ciclohexeno, la velocidad de alquilación se acelera debido a que este alqueno se readsorbe y se protona sobre los sitios Brønsted de la zeolita, lo cual provee una ruta con baja energía de activación (114 kJ/ mol) para la formación del ion ciclohexil. En contraste, en medio acuoso no se observó la formación de dímeros del alcohol, y la velocidad de alquilación inicial y deshidratación del alcohol fue independiente de la concentración de ciclohexanol por lo que el aumento en la velocidad de reacción una vez se convierte una gran concentración del alcohol se debe a un incremento en la readsorción del ciclohexeno en lugar de un desplazamiento del equilibrio monómero-dímero. En ambos disolventes la deshidratación inicial del alcohol domina la reacción, sin embargo, en medio acuoso la velocidad de deshidratación es menor a la obtenida en decalina. De igual manera la velocidad inicial de alquilación con ciclohexanol en medio acuoso es menor a la calculada con decalina ($\text{TOFs}_{\text{agua}} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ vs $\text{TOFs}_{\text{decalina}} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) debido a que la formación del catión ciclohexil sobre el ion hidronio hidratado de la zeolita demanda una energía de activación más alta (131 kJ/ mol). Por otra parte, en experiencias adicionales de alquilación de fenol con ciclohexeno, se observó que en medio

acuoso la alquilación de fenol con la olefina fue menor a obtenida con decalina debido a que se favorece la hidratación de la olefina sobre la reacción de alquilación reflejando diferencias importantes en el comportamiento catalítico.

Finalmente, la alquilación de otro tipo de fenoles como resorcinol con ciclohexanol ha sido estudiada por Balasubramanian et al. [52]. La reacción se llevó a cabo en fase líquida a 130 °C por 2 horas, con una relación molar de reactantes 1:1 empleando ácido tungstofosfórico soportado sobre zirconia (HPA/ZrO₂) con diferente carga 10,15 y 20 %. Todos los catalizadores fueron activos y selectivos principalmente hacia el producto O-alquilado (3-hidroxi ciclohexil fenil éter) sin embargo, el catalizador 15 % HPA/ZrO₂ fue el más activo ($X_{\text{resorcinol}} = 51,2 \%$) y selectivo ($S_{\text{O-acilado}} = 27,6 \%$ y $S_{\text{C-acilados total}} = 23,6 \%$, isómeros *o* y *p*-ciclohexilresorcinol) lo cual fue atribuido a una mayor concentración de sitios ácidos en comparación con los demás catalizadores. El efecto de la masa de catalizador se estudió empleando 15% HPA/ZrO₂ manteniendo las otras condiciones de reacción constantes y mostró que un aumento de esta variable provoca una mayor conversión de resorcinol como es esperable y un incremento en la formación del producto O-alquilado comparado con los productos C-alquilados (*o* y *p*-ciclohexil resorcinol). El estudio de las diferentes condiciones de reacción (temperatura, relación molar de reactivos) mostró que la conversión de resorcinol y selectividad a los productos C-alquilados sobre 15%HPA/ZrO₂ se favorece llevando a cabo la reacción a 130 °C y empleando una relación molar fenol:ciclohexanol 1:1.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente se puede concluir que la reacción de alquilación de fenol y resorcinol con ciclohexanol y/o ciclohexeno se ha estudiado exclusivamente en fase líquida empleando catálisis homogénea o heterogénea empleando en este último caso sólidos ácidos como resinas protónicas, zeolitas convencionales y modificadas, heteropoliácidos y zirconia sulfatada. La selectividad a los productos C-alquilados y la disminución de subproductos provenientes del agente alquilante dependen principalmente de parámetros de reacción como temperatura, relación molar de reactivos, naturaleza del catalizador, etc.

II.2.1.2. Alquilación de éteres aromáticos

Éteres aromáticos tales como anisol han sido empleados como reactivos para obtener productos de alquilación debido a la gran importancia de estos compuestos en química

fina. Los primeros trabajos en los años 1950 [53] empleaban catálisis homogénea (ácido fosfórico) para la obtención de *o*-ciclohexilanol y *p*-ciclohexilanol (productos C-alquilados) a partir de anisol y ciclohexanol. Hace unos pocos años se comenzó a estudiar este tipo de reacciones de alquilación de anisol empleando catalizadores sólidos. Así, por ejemplo, existe en bibliografía un estudio cinético de alquilación de anisol con ciclohexeno en fase líquida en ausencia de solvente [54] sobre una serie de catalizadores ácidos: UDCaT-4 (alúmina persulfatada y zirconia), UDCaT-5 (zirconia sulfatada), UDCaT-6 (zirconia sulfatada en los poros de silica mesoporosa hexagonal, altamente ordenada, SMH), Amberlyst 36, indiol 36 y 20 % de $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{PO}_{40}$ (sal de cesio no estequiométrica del ácido dodecatungstofosfórico, Cs-DTP) soportado sobre K-10 (montmorillonita) en un reactor discontinuo a 100 °C, empleando una relación molar de reactivos ciclohexeno:anol igual a 1:7, y una concentración de catalizador igual a 0,03 g/cm³. En este trabajo se menciona la obtención de los productos C-alquilados (*o*-ciclohexilanol y *p*-ciclohexilanol) para diferentes niveles de conversión, pero no se detalla la distribución hacia los diferentes productos.

II.2.2.3. Alquilación de guayacol

Reacciones de alquilación empleando guayacol (G) han sido mucho menos estudiadas que la alquilación de fenol y anisol; en el caso de emplear ciclohexeno como reactivo, esta reacción conduce principalmente a la obtención de ciclohexil-2-metoxifeniléter (CHMFE, producto de la O-alquilación) y los respectivos isómeros de la C-alquilación, ciclohexil-2-metoxifenol, (3-CHMF, 4-CHMF, 5-CHMF y 6-CHMF) (**Figura II-16.**). Los mismos productos pueden formarse ya sea por reacción directa con ciclohexeno (CH) o empleando ciclohexanol (CHOH) que se deshidrata sobre sitios ácidos para generar ciclohexeno.

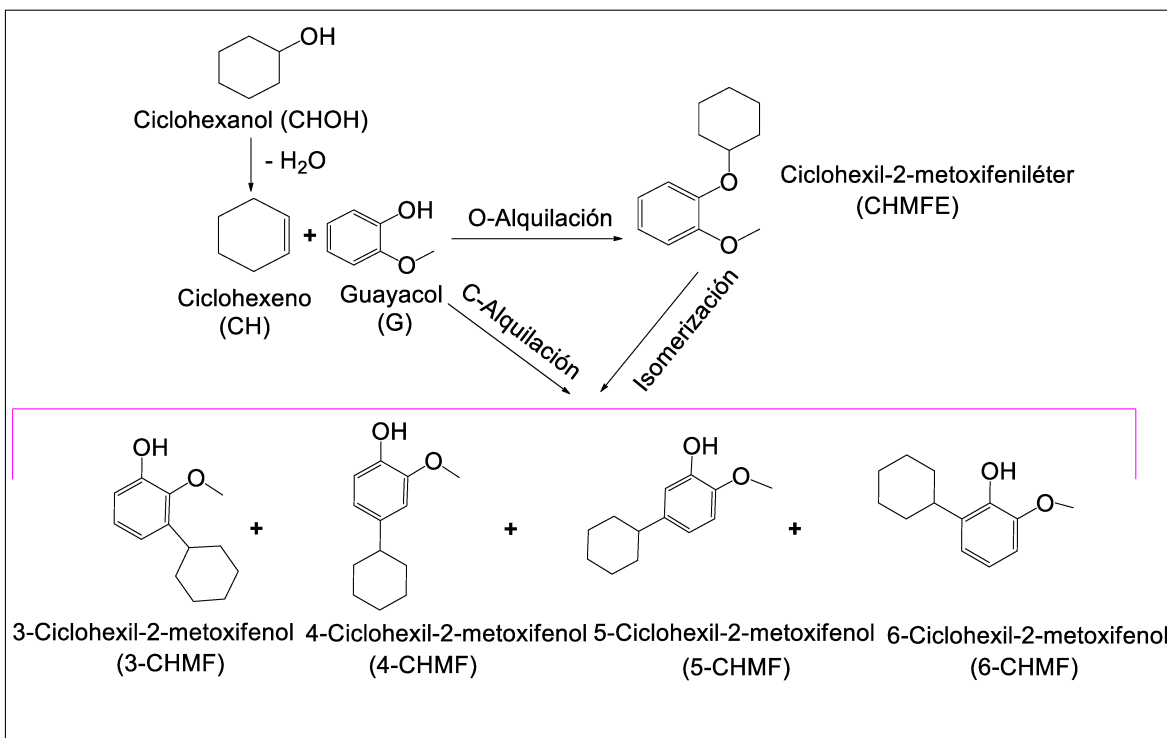


Figura II-16. Esquema de reacción de alquilación de guayacol con ciclohexeno o ciclohexanol sobre un catalizador sólido ácido.

Uno de los trabajos pioneros donde se estudia la alquilación de guayacol con ciclohexanol en fase homogénea empleando cloruro de zinc y ácido clorhídrico data del año 1945 y permitió la obtención de ciclohexil-2-metoxifeniléter [55]. Recién después del año 2000, se ha retomado el estudio de la reacción en cuestión empleando catálisis heterogénea. Yadav et al. [56-57] estudiaron la reacción de alquilación de guayacol con ciclohexeno en fase líquida, en ausencia de solvente en un reactor discontinuo sobre una serie de catalizadores ácidos sólidos como zirconia sulfatada, Amberlyst15, Filtron-24, Indiol-130, 20 % ácido dodecatungstosfórico soportado sobre arcilla K-10 y 20 % $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/K-10$. A 80 °C y con una relación molar de reactantes 5:1 (guayacol:ciclohexeno), la mayor selectividad al producto O-alquilado (ciclohexil-2-metoxifeniléter) se obtuvo sobre zirconia sulfatada (68 %) para una conversión de ciclohexeno (X_{CH}) de 74 %, mientras que sobre Amberlyst 15 se obtuvo la mayor selectividad a los productos C-alquilados ($S_{C\text{-alquilación}} = 94\%$).

Otros autores compararon la alquilación de diferentes compuestos aromáticos (fenol, o-cresol y guayacol) con ciclohexeno empleando zeolitas ZSM-5 [44] para la obtención de

los productos O- y C-alquilados. Se prepararon varias zeolitas ZSM-5 con diferente grado de mesoporosidad y acidez externa y se evaluó su efecto sobre la actividad catalítica y la selectividad de los productos a 80 °C por 4 horas. Para los reactivos estudiados, los productos C-alquilados fueron formados preferencialmente en zeolitas con alta mesoporosidad y sitios ácidos externos mientras que el producto O-alquilado es formado principalmente en zeolitas microporosas.

II.3. Conclusiones y objetivos de la tesis

Según lo expuesto, las reacciones de acilación y alquilación de compuestos aromáticos son rutas altamente atractivas para la obtención de productos de química fina. La mayoría de los estudios de acilación y alquilación de compuestos aromáticos se han llevado a cabo empleando fenol siendo el guayacol un reactivo muy poco estudiado. Generalmente se emplean catalizadores ácidos del tipo Friedel-Crafts junto con ácidos minerales fuertes en cantidades mayores a las estequiométricas lo cual genera problemas de alta toxicidad, corrosión y deposición. Por lo tanto la obtención de estos químicos mediante rutas alternativas empleando catalizadores sólidos es altamente deseable.

Los productos obtenidos mediante acilación de guayacol con ácido acético y alquilación con ciclohexeno o ciclohexanol presentan importantes usos tanto en la industria de aditivos alimentarios como para la producción de fármacos, fragancias y aditivos. Actualmente existen algunas patentes y reportes en la literatura principalmente para la obtención de acetovanillona mediante síntesis orgánica y algunos trabajos en la literatura científica pero no se ha estudiado específicamente la reacción de acilación de guayacol en fase gas empleando catalizadores sólidos ácidos. Por otra parte, hay sólo dos estudios de la reacción de alquilación de guayacol con ciclohexeno y no se tiene información de estudios de la reacción de alquilación de guayacol con ciclohexanol empleando catalizadores heterogéneos.

Adicionalmente, los pocos trabajos informados en literatura no suelen mostrar distribución de productos ni hacen un seguimiento de la reacción con el tiempo limitándose muchas veces a informar las conversiones y selectividades hacia la O- y C-alquilación en general sólo al finalizar la reacción. Consecuentemente, tampoco existe un

estudio sistemático de estas reacciones de acilación y alquilación empleando guayacol y catálisis heterogénea relacionando la actividad catalítica con las propiedades ácidas del catalizador.

A partir de los resultados de la búsqueda bibliográfica y de un riguroso análisis de los mismos se propuso como objetivo general de esta tesis la obtención de productos químicos valiosos mediante las reacciones de acilación y alquilación de guayacol empleando catalizadores sólidos en reemplazo de los tradicionales catalizadores homogéneos empleados en las reacciones de Friedel-Crafts y relacionar las propiedades de los catalizadores con la formación selectiva de productos tanto en la reacción de acilación de guayacol con ácido acético como en la reacción de alquilación con ciclohexeno y ciclohexanol.

Concretamente se propone diseñar catalizadores y seleccionar las condiciones de reacción más apropiadas para la síntesis de 4-hidroxi-3-metoxiacetofenona (acetovanillona) y 2- acetoxianisol mediante la C-acilación y O-acilación de guayacol respectivamente. La reacción se llevará a cabo en fase gas y se estudiarán diferentes agentes acilantes empleando catalizadores sólidos con propiedades fisicoquímicas y de acidez bien caracterizadas para seleccionar luego aquellos que sean más activos, selectivos y estables para la obtención de los productos deseados. También se propone seleccionar un catalizador y las condiciones de reacción más apropiadas para la obtención selectiva de ciclohexil-2 metoxi fenil éter (producto O-alquilado) e isómeros de ciclohexil-2-metoxifeniléter (productos de la C-alquilación) mediante la reacción de alquilación guayacol con ciclohexeno o ciclohexanol en fase líquida. En las dos reacciones de estudio se evaluará la influencia de parámetros como temperatura, relación molar de reactantes, tiempo de contacto y naturaleza del catalizador entre otros para seleccionar las condiciones óptimas que conduzcan a la obtención de los productos deseados y se relacionará las propiedades ácidas de los catalizadores con las selectividades hacia los distintos productos. Los catalizadores más promisorios serán evaluados en diferentes condiciones tratando de maximizar los rendimientos hacia los productos deseados.

II.4. Referencias

- [1]. Olah, G. A.; Krishnamurti, R.; Prakash, G. K. S., 1.8 - Friedel–Crafts Alkylations A2 - Trost, Barry M. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Fleming, I., Ed. Pergamon: Oxford, **1991**; pp 293-339.
- [2]. Corma, A.; García, H., Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **2003**, *103* (11), 4307-4366.
- [3]. Sartori, G.; Maggi, R., Use of Solid Catalysts in Friedel–Crafts Acylation Reactions. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (3), 1077-1104.
- [4]. Database Elsevier's Scopus "Acylation of phenol on heterogeneous acid catalysts" <https://www.scopus.com/results/results.uri?sort=plf-f&src=s&sid=1ed0a07776603589ef861a1184d71eaa&sot=a&sdt=a&sl=51&s=acylation+of+phenol+on+heterogeneous+acid+catalysts&origin=searchadvanced&editSaveSearch=&txGid=592d0a67160bb68b2ab010b419a11f26> (accessed **28/12/2019**).
- [5]. Database Elsevier's Scopus. "Acylation of guaiacol". <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=b49ebc50a65e37ff44283b429b87d8ec&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28acylation+of+guaiacol%29&sort=plf-f&sdt=cl&sot=b&sl=36&count=3&analyzeResults=Analyze+results&cluster=scoprefnameauid%2c%22Yadav%2c+G.D.%237103333212%22%2ct%2c%22Buu-Ho%2c%22AF%2c+N.P.%2357202673282%22%2ct&txGid=14599d7dd37728235450a7be05ce9a43> (accessed **28/12/2019**).
- [6]. Commarieu, A.; Hoelderich, W.; Laffitte, J. A.; Dupont, M.-P., Fries rearrangement in methane sulfonic acid, an environmental friendly acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *182-183*, 137-141.
- [7]. Lewis, A. H. Preparation of acylphenols, Patent Number US 2,833,825 California Research LLC **1958**.
- [8]. Davenport, K. G.; Hilton, C. Process for producing 4-acetoxiacetanilida, Patent Number US 4,560,789 Celanese Corporation. **1985**.
- [9]. Naeimi, H.; Amini, A.; Moradian, M., Regioselective direct ortho C-acylation of phenol and naphthol derivatives catalyzed by modified ZnCl₂ on Al₂O₃ as catalyst under solvent-free and microwave conditions. *Organic Chemistry Frontiers* **2014**, *1* (4), 415-421.

- [10]. Mott, G. N. Process for producing hydroxy aromatic ketones. Patent Number US 4,607,125 Celanese Corporation **1986**.
- [11]. Mueller, J. W., W-W; Kirschenlohr, W; Schwantje, G; Preparation of o-acylphenols and p-acylphenols. Patent Number US 4,508,924 BASF. **1985**.
- [12]. Khodaei, M. M.; Nazari, E., Tf₂O-Mediated Direct and Regiospecific para-Acylation of Phenols with Carboxylic Acids. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2011**, 32 (5), 1784-1786.
- [13]. Roswanda, R.; Daniel Sirampun, A.; Rakhmata Mukti, R.; Mujahidin, D., A Straightforward Selective Acylation of Phenols over ZSM-5 towards Making Paracetamol Precursors. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* **2018**, 13, 573-587.
- [14]. Neves, I.; Jayat, F.; Magnoux, P.; Pérot, G.; Ribeiro, F. R.; Gubelmann, M.; Guisnet, M., Acylation of phenol with acetic acid over a HZSM5 zeolite, reaction scheme. *Journal of Molecular Catalysis* **1994**, 93 (2), 169-179.
- [15]. Neves, I.; Jayat, F.; Magnoux, P.; Pérot, G.; Ribeiro, F. R.; Gubelmann, M.; Guisnet, M., Phenol acylation: unexpected improvement of the selectivity to o-hydroxyacetophenone by passivation of the external acid sites of HZSM5. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, (6), 717-718.
- [16]. Prabhu, A.; Kumaresan, L.; Palanichamy, M.; Murugesan, V., Synthesis and characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol. *Applied Catalysis A: General* **2009**, 360 (1), 59-65.
- [17]. Padró, C. L.; Apesteguía, C. R., Gas-phase synthesis of hydroxyacetophenones by acylation of phenol with acetic acid. *Journal of Catalysis* **2004**, 226 (2), 308-320.
- [18]. Subba Rao, Y. V.; Kulkarni, S. J.; Subrahmanyam, M.; Rama Rao, A. V., An improved acylation of phenol over modified ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1995**, 133 (1), L1-L6.
- [19]. Ghiaci, M.; Javad Kalbasi, R.; Mollahasani, M.; Aghaei, H., Vapor phase acylation of phenol with ethyl acetate over H₃PO₄/TiO₂-ZrO₂. *Applied Catalysis A-general - APPL CATAL A-GEN* **2007**, 320, 35-42.
- [20]. Shanmugapriya, K.; Anuradha, R.; Palanichamy, M.; Arabindoo, B.; Murugesan, V., Vapour phase reaction of phenol with ethyl acetate over MCM-41 molecular sieves. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 221 (1), 145-153.

- [21]. Spagnol, M.; Gilbert, L.; Benazzi, E.; Marcilly, C. Process for the acylation of aromatic ethers, Patent Number US 6,013,840, Rhodia Chimie. **2000**.
- [22]. Selvin, R.; Hsu, H.-L.; Her, T.-M., Acylation of anisole with acetic anhydride using ZSM-5 catalysts: Effect of ZSM-5 particle size in the nanoscale range. *Catalysis Communications* **2008**, *10* (2), 169-172.
- [23]. Rohan, D.; Canaff, C.; Fromentin, E.; Guisnet, M., Acetylation of anisole by acetic anhydride over a HBEA zeolite—Origin of deactivation of the catalyst. *Journal of Catalysis* **1998**, *177* (2), 296-305.
- [24]. Winé, G.; Pham-Huu, C.; Ledoux, M.-J., Acylation of anisole by acetic anhydride catalysed by BETA zeolite supported on pre-shaped silicon carbide. *Catalysis Communications* **2006**, *7* (10), 768-772.
- [25]. Kaur, J.; Griffin, K.; Harrison, B.; Kozhevnikov, I. V., Friedel–Crafts Acylation Catalysed by Heteropoly Acids. *Journal of Catalysis* **2002**, *208* (2), 448-455.
- [26]. Derouane, E. G.; Crehan, G.; Dillon, C. J.; Bethell, D.; He, H.; Derouane-Abd Hamid, S. B., Zeolite Catalysts as Solid Solvents in Fine Chemicals Synthesis: 2. Competitive Adsorption of the Reactants and Products in the Friedel–Crafts Acetylations of Anisole and Toluene. *Journal of Catalysis* **2000**, *194* (2), 410-423.
- [27]. Parida, K. M.; Mallick, S.; Pradhan, G. C., Acylation of anisole over 12-heteropolyacid of tungsten and molybdenum promoted zirconia. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *297* (2), 93-100.
- [28]. Alvaro, M.; Corma, A.; Das, D.; Fornés, V.; García, H., "Nafion"-functionalized mesoporous MCM-41 silica shows high activity and selectivity for carboxylic acid esterification and Friedel–Crafts acylation reactions. *Journal of Catalysis* **2005**, *231* (1), 48-55.
- [29]. Sarsani, V. R.; Lyon, C. J.; Hutchenson, K. W.; Harmer, M. A.; Subramaniam, B., Continuous acylation of anisole by acetic anhydride in mesoporous solid acid catalysts: Reaction media effects on catalyst deactivation. *Journal of Catalysis* **2007**, *245* (1), 184-190.
- [30]. Freese, U.; Heinrich, F.; Roessner, F., Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites. *Catalysis Today* **1999**, *49* (1), 237-244.

- [31]. Moreau, P.; Finiels, A.; Meric, P., Acetylation of dimethoxybenzenes with acetic anhydride in the presence of acidic zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *154* (1), 185-192.
- [32]. Coulthard, C. E.; Marshall, J.; Pyman, F. L., XLII.-The variation of phenol coefficients in homologous series of phenols. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1930**, (0), 280-291.
- [33]. Nakazawa, K., Studies on the Application of Polyphosphoric Acid as a Condensing Agent. IV. Nuclear Acylation of Catechol, Resorcinol, Resacylophenones, and their Methyl Ethers *Yakugaku Zasshi*. **1954**, *74* (8), 836-839.
- [34]. Mottern, H. O., A New Vanillin Synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **1934**, *56* (10), 2107-2108.
- [35]. Hui, G.; Jingfen, Z.; Huilin, S., Preparation method of 4-hydroxy-3-methoxyacetophenone, Patent Number CN 201110129679, China. **2010**.
- [36]. Yadav, G. D.; Yadav, A. R., Selectivity Engineered Friedel–Crafts Acylation of Guaiacol with Vinyl Acetate to Acetovanillone over Cesium-Modified Heteropolyacid Supported on K-10 Clay. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52* (31), 10627-10636.
- [37]. Xu, X.; Jiang, E.; Lei, Z., Esterification of guaiacol with octanoic acid over functionalized mesoporous silica. *Renewable Energy* **2018**, *119*, 439-446.
- [38]. Verter, H. S.; Van Camp, C. O.; DeVries, L.; Haffner, R.; Hoag, R., Synthesis of 3-Hydroxy-4-methoxybutryophenone. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1964**, *9* (3), 403-404.
- [39]. Smith, M. B., Chapter 16 - Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions: Carbocation and Oxocarbenium Ion Intermediates. In *Organic Synthesis (Fourth Edition)*, Academic Press: Boston, **2017**; pp 863-915.
- [40]. Ipatieff, V. N.; Pines, H.; Schmerling, L., Isomerization accompanying alkylation. II. The alkylation of benzene with olefins, naphthenes, alcohols and alkyl halides 1. *The Journal of Organic Chemistry* **1940**, *05* (3), 253-263.
- [41]. Pines, H.; Edeleanu, A.; Ipatieff, V. N., Isomerization Accompanying Alkylation. IV.1 Reaction of Cycloheptanol and Cycloheptene with Benzene. Synthesis of Cycloheptylbenzene. *Journal of the American Chemical Society* **1945**, *67* (12), 2193-2196.

- [42]. Georgiev, K. D.; Kazanskii, B. A., Dealkylation of alkyl-substituted aromatic hydrocarbons in the presence of an aluminosilicate catalyst Communication 3. Kinetics of the dealkylation of o- and p-chlorocumenes. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* **1959**, 8 (4), 669-674.
- [43]. Olah, G. A.; Prakash Reddy, V.; Surya Prakash, G. K., Friedel-Crafts reactions. In *Across Conventional Lines*, World Scientific Publishing Company: **2003**; Vol. 11, pp 122-161.
- [44]. Jin, H.; Ansari, M. B.; Park, S.-E., Chemoselective O- versus C-alkylation of substituted phenols with cyclohexene over mesoporous ZSM-5. *Applied Catalysis A: General* **2014**, 472, 184-190.
- [45]. Chakrabarti, A.; Sharma, M. M., Alkylation of phenol with cyclohexene catalysed by cationic ion-exchange resins and acid-treated clay: O- versus C-alkylation. *Reactive Polymers* **1992**, 17 (3), 331-340.
- [46]. Ronchin, L.; Vavasori, A.; Toniolo, L., Acid catalyzed alkylation of phenols with cyclohexene: Comparison between homogeneous and heterogeneous catalysis, influence of cyclohexyl phenyl ether equilibrium and of the substituent on reaction rate and selectivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, 355, 134-141.
- [47]. Anand, R.; Daniel, T.; Lahoti, R., Selective Alkylation of Phenol with Cyclohexanol over Large-Pore Zeolites. *Catalysis Letters* **2002**, 81 (3-4), 241-246.
- [48]. Raje, V. P.; Bhat, R. P.; Samant, S. D., Regioselective ortho-C-cyclohexylation of phenols with cyclohexanol in the presence of transition metal modified zeolite-H β . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 240 (1), 172-177.
- [49]. Hajipour, A. R.; Karimi, H., Hexagonal zirconium phosphate nanoparticles as an efficient and recyclable catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol with cyclohexanol. *Applied Catalysis A: General* **2014**, 482, 99-107.
- [50]. Zhao, Z.; Shi, H.; Wan, C.; Hu, M. Y.; Liu, Y.; Mei, D.; Camaioni, D. M.; Hu, J. Z.; Lercher, J. A., Mechanism of Phenol Alkylation in Zeolite H-BEA Using In Situ Solid-State NMR Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139 (27), 9178-9185.
- [51]. Liu, Y.; Baráth, E.; Shi, H.; Hu, J.; Camaioni, D. M.; Lercher, J. A., Solvent-determined mechanistic pathways in zeolite-H-BEA-catalysed phenol alkylation. *Nature Catalysis* **2018**, 1 (2), 141-147.

- [52]. Balasubramanian, V. V.; Devassay, B. M.; Halligudi, S. B.; Deepika, R.; Umbarakar, S. B.; Vinu, A., Cyclohexylation of Resorcinol with Cyclohexanol Catalyzed by Tungstophosphoric Acid Supported Zirconia Catalysts. *Balasubramanian, V. V* **2018**, *18* (4), 2986-2992(7).
- [53]. Gardner, P. D., Phosphorus Acids in Organic Systems. I. Intermolecular Condensations Catalyzed by Polyphosphoric Acid. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76* (18), 4550-4552.
- [54]. Yadav, G. D.; More, S. R., Green alkylation of anisole with cyclohexene over 20% cesium modified heteropoly acid on K-10 acidic montmorillonite clay. *Applied Clay Science* **2011**, *53* (2), 254-262.
- [55]. Roland R Read; Dohme, S., Sharp & Dohme , Alkyl phenol compositions. *United State Patent Office* **1945**, *US2391798A*.
- [56]. Yadav, G. D.; Pathre, G. S., Chemoselective catalysis by sulphated zirconia in O-alkylation of guaiacol with cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *243* (1), 77-84.
- [57]. Yadav, G. D.; Pathre, G. S., Selectivity Engineering of Cation-Exchange Resins over Inorganic Solid Acids in C-Alkylation of Guaiacol with Cyclohexene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46* (10), 3119-3127.

CAPÍTULO III

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

FIQ

UNL

Contenido

III.1. Catalizadores comerciales.....	III-3
III.2. Preparación de catalizadores	III-3
III.2.1. Preparación de la zeolita HY y ZnY	III-4
III.2.2. Preparación de zeolita ZnZSM-5.....	III-6
III.2.3. Preparación de HPA/SiO ₂	III-6
III.2.4. Preparación de Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ (CsHPA)	III-7
III.2.5. Preparación de 40% Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ (40 % CsHPA/SiO ₂).....	III-7
III.2.6. Preparación de Zirconia Sulfatada (ZrO ₂ -SO ₄).....	III-8
III.2.7. Preparación de óxido de Niobio sulfatado (Nb ₂ O ₅ -SO ₄).....	III-8
III.3. Estructura de los catalizadores.....	III-9
III.3.1. Estructura de las zeolitas HZSM-5, NaZSM-5 y ZnZSM-5.....	III-9
III.3.2. Estructura de la zeolita HBEA.....	III-10
III.3.3. Estructura de las zeolitas HY y ZnY	III-11
III.3.4. Estructura de sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃).....	III-12
III.3.5. Estructura HPA/SiO ₂ y CsHPA	III-12
III.3.6. Estructura Zirconia sulfatada (ZrO ₂ -SO ₄).....	III-16
III.3.7. Estructura Amberlyst 36.....	III-17
III.4. Caracterización de catalizadores frescos	III-18
III.4.1. Difracción de rayos X.....	III-18
III.4.2. Fisisorción de nitrógeno, determinación superficie específica	III-20
III.4.2.1. Método BET	III-20
III.4.2.2. Método t-plot	III-22
III.4.3. Análisis Químico	III-23
III.4.3.1. Espectrometría de absorción atómica	III-23
III.4.3.2. Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo.	III-24
III.4.3.3. Espectrometría de fluorescencia de rayos X.....	III-25
III.4.4. Espectroscopía infrarroja	III-26

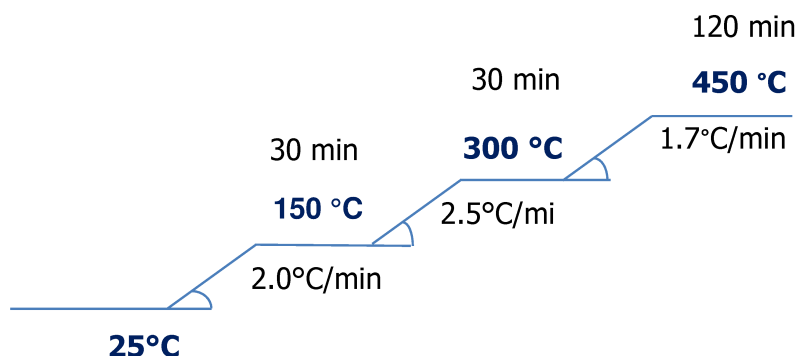
III.4.5. Valoración potenciométrica ácido-base	III-30
III.5. Caracterización de catalizadores usados mediante oxidación a temperatura programada (TPO)	III-32
III.6. Referencias	III-34

III.1. Catalizadores comerciales

Los catalizadores comerciales utilizados en la siguiente tesis son:

- HZSM-5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54, Si/Al = 20)
- NaZSM-5 (Zeocat PZ-2/25, Si/Al = 12,5)
- HBEA (Zeocat PB, Si/Al = 12,5)
- NaY (UOP-Y 54, Si/Al = 2,4)
- SiO₂ (Sigma Aldrich 62, 99,7%)
- SiO₂-Al₂O₃ (Ketjen LA-LPV)
- Nb₂O₅ ·XH₂O (referencia HY 340 75,40 %, Compañía Brasileira de mineralización y metalurgia)
- Amberlyst 36

Previo a la reacción los catalizadores HZSM-5, NaZSM-5, HBEA y SiO₂-Al₂O₃, SiO₂ y NaY fueron tratados térmicamente en atmosfera de aire empleando la siguiente rampa de temperatura:



Previo a la reacción, la resina Amberlyst 36 fue secada en estufa a 80 °C durante 12 horas.

III.2. Preparación de catalizadores

Los siguientes catalizadores fueron preparados en nuestros laboratorios:

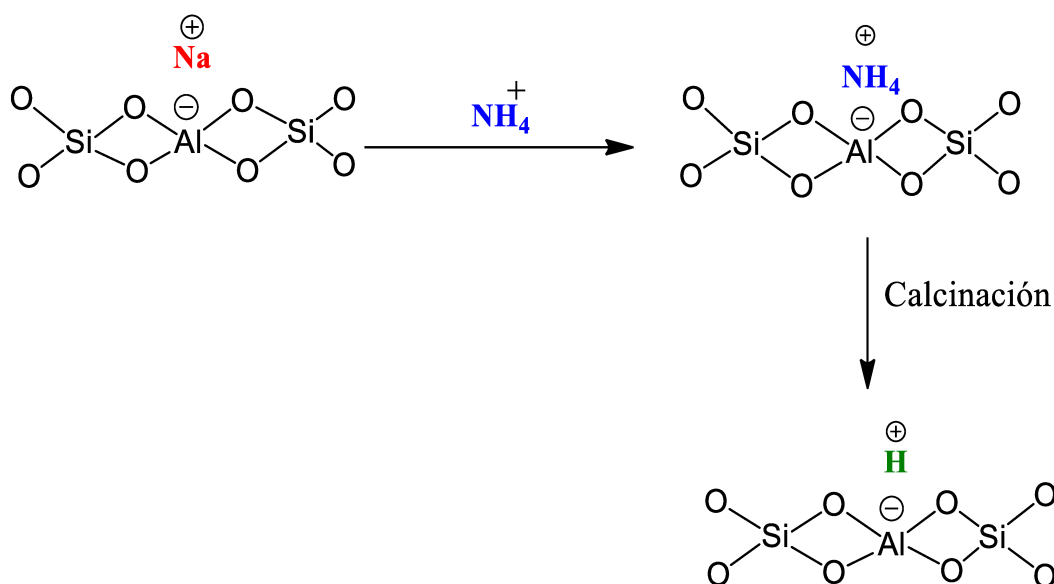
- HY
- ZnY
- ZnZSM-5
- HPA/SiO₂
- Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ (CsHPA)
- 40% Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ (40%CsHPA/SiO₂)

- Zirconia Sulfatada $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$
- Óxido de Niobio sulfatado $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SO}_4$

III.2.1. Preparación de la zeolita HY y ZnY

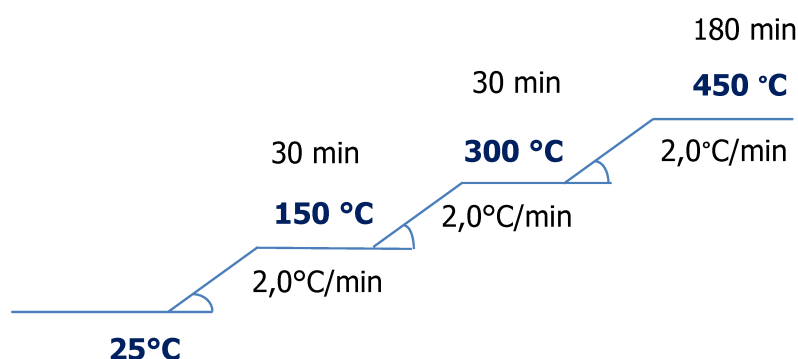
La zeolita HY se preparó mediante intercambio iónico de la forma sódica (NaY) con una sal de amonio. El proceso de intercambio iónico es favorecido por altas temperaturas y está directamente relacionado con el tamaño del catión a intercambiar si los cationes que participan en el intercambio tienen igual valencia.

Las reacciones involucradas en el proceso de intercambio iónico son:



La primera etapa de la reacción representa el proceso intercambio de los iones Na^+ de la zeolita por iones NH_4^+ , la segunda etapa del proceso corresponde a la eliminación de amoníaco de la zeolita intercambiada (NH_4Y) para obtener la zeolita HY después de una calcinación en aire.

La zeolita HY se obtuvo a partir de una muestra comercial de NaY realizando dos intercambios consecutivos. 10 g de zeolita NaY se intercambiaron empleando 250 mL de una solución 1M de cloruro de amonio utilizando un rotavapor con un baño termostático a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Luego de cada intercambio, se filtró la muestra y se lavó con agua desionizada a $80\text{ }^\circ\text{C}$, se secó en estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche y posteriormente se calcinó en aire a $450\text{ }^\circ\text{C}$ empleando la siguiente rampa de calcinación:



Luego de cada intercambio se determinó la cantidad de Na contenido en la muestra por medio de espectroscopía de absorción atómica para calcular el grado de intercambio y el área superficial de la misma. Los valores obtenidos junto con las áreas superficiales se presentan en la **Tabla III-1**.

Tabla III-1. Área superficial y % de intercambio para los sucesivos intercambios de NaY con NH₄Cl.

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Contenido de Na (%)	% de Intercambio
NaY comercial	700	6,85	-
NaY + 1 intercambio	675	1,20	82,5
NaY + 2 intercambios	660	0,33	95,2

El grado de intercambio se define como:

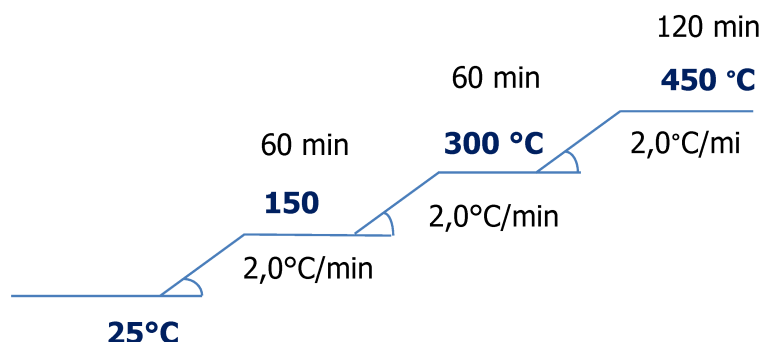
$$\% \text{ de intercambio} = \frac{(\% Na_{\text{inicial}} - \% Na_{\text{final}})}{\% Na_{\text{inicial}}} \times 100$$

Donde:

% Na_{inicial}: porcentaje en peso de sodio inicial en la zeolita.

% Na_{final}: porcentaje en peso de sodio en la zeolita al final del intercambio.

La zeolita ZnY se sintetizó a partir de la zeolita NaY mediante triple intercambio sucesivos con una solución de 0,5 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un rotavapor en un baño termostático de agua a 75 °C con una velocidad de agitación de 60 rpm durante 6h. Luego de cada intercambio el sólido fue filtrado, lavado con agua desionizada a 75 °C, y secado en la estufa a 100 °C por 24 h y posteriormente calcinado en aire empleando la siguiente rampa:

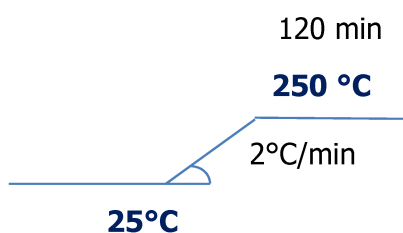


III.2.2. Preparación de zeolita ZnZSM-5

La zeolita ZnZSM-5 fue preparada a partir de la zeolita HZSM-5, a través de tres intercambios sucesivos con una solución 0,5 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën, 98%) con calcinaciones intermedias. Los intercambios se realizaron a 80°C y por 6 h. Luego de cada intercambio, la muestra fue filtrada, lavada con agua desionizada a 80 °C, secada a 100 °C por 12 horas, en cada paso intermedio la muestra se calcinó en flujo de aire a 450 °C empleando la misma rampa que la descrita para los catalizadores ZSM-5.

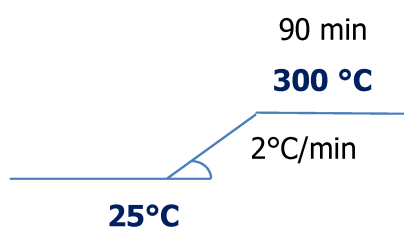
III.2.3. Preparación de HPA/SiO₂

El ácido tungstofosfórico o HPA ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{XH}_2\text{O}$, Merck) fue soportado sobre sílice (Sigma Aldrich Grado 62, 99,7%; 247 m²/g) mediante impregnación a humedad incipiente a temperatura ambiente con una solución de HPA en agua:etanol 50:50. Luego se secó en estufa (80 °C) y se calcinó en flujo de nitrógeno a 250°C empleando la siguiente rampa:

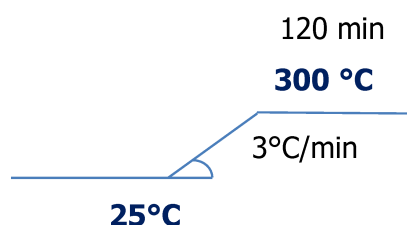


III.2.4. Preparación de $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsHPA)

El sólido $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ se sintetizó empleando la metodología reportada por Okuhara et al. [1]. 13 gramos de catalizador fueron preparados por adición lenta de 50 mL de una solución 1×10^{-1} M de Cs_2CO_3 (99,9 % Sigma-Aldrich) desde una bureta sobre 50 mL de una solución 8×10^{-2} M de ácido tungstofosfórico hidratado ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{XH}_2\text{O}$, Merck). La síntesis fue realizada a temperatura ambiente y con agitación constante. La solución coloidal resultante fue envejecida toda la noche a temperatura ambiente y sin agitación. Posteriormente, la mezcla resultante fue secada en estufa a 80 °C durante 24 horas. El sólido obtenido fue calcinado a 300 °C en atmósfera de nitrógeno empleando la siguiente rampa de calentamiento:

**III.2.5. Preparación de 40% $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (40 % CsHPA/ SiO_2)**

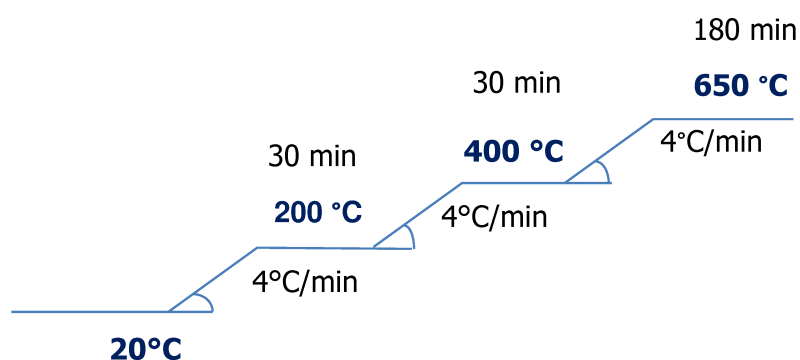
La síntesis del sólido CsHPA/ SiO_2 consistió en una primera etapa donde se realiza la incorporación de Cs a la sílice y una segunda etapa donde se incorpora el ácido tungstofosfórico, formándose la sal ácida directamente sobre la sílice. 11,9 mL de una solución 0,0390 g/mL de Cs_2CO_3 (99,9 % Sigma-Aldrich) se soportaron sobre 10 g de SiO_2 (grade 62, 60-200 mesh, 150 Å, Sigma-Aldrich, calcinada previamente a 450 °C por dos horas en atmosfera de aire) por impregnación a humedad incipiente a temperatura ambiente, el sólido obtenido se secó en estufa a 100 °C toda la noche y posteriormente se trató en atmosfera de nitrógeno empleando la siguiente rampa de temperatura:



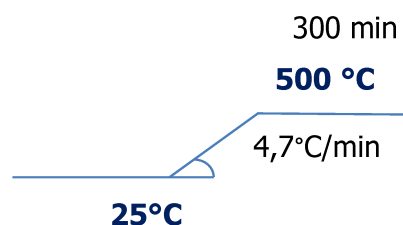
Posteriormente el sólido obtenido en el paso anterior (Cs/ SiO_2) se impregnó con una solución 0,179 g/mL de ácido tungstofosfórico o HPA ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{XH}_2\text{O}$, Merck) en butanol; se secó y trató térmicamente empleando las mismas condiciones del paso anterior.

III.2.6. Preparación de Zirconia Sulfatada ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$).

El catalizador se preparó empleando la síntesis reportada por Chen et al.[2] y Reddy et al. [3]. Una solución 28 % de hidróxido de amonio (28-30 % p/v, Cicarelli, Pro análisis) se adicionó lentamente desde una bureta sobre 50 mL de una solución 0,5 M de cloruro de zirconilo octahidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \geq 99,0$ % Fluka) hasta alcanzar un pH igual a 8,7. La síntesis se realizó a temperatura ambiente y con agitación constante. El precipitado obtenido se filtró y lavó para eliminar los iones cloruro (determinación cualitativa de iones cloruro con nitrato de plata). El sólido resultante (Zirconia) se secó a 120 °C durante 24 horas. Posteriormente el sólido obtenido se sulfató por inmersión en 30 mL de una solución 1 M de H_2SO_4 (96 % p/p, Carlo Herba) durante 30 minutos, a temperatura ambiente y agitación constante. El sólido se secó a 120 °C durante 24 horas y posteriormente se calcinó a 650 °C en atmósfera de aire empleando la siguiente rampa de calentamiento obteniéndose finalmente el catalizador zirconia sulfatada:

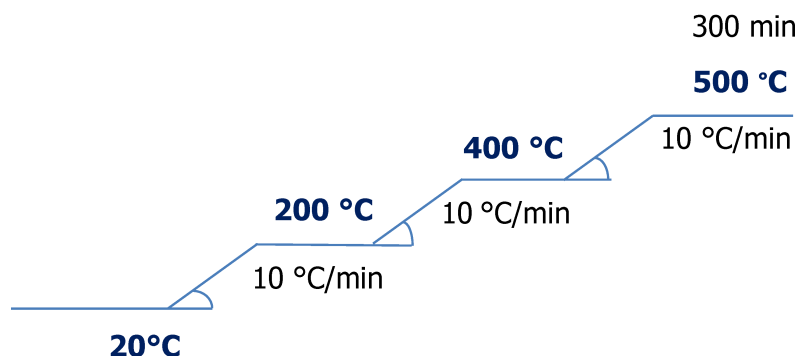
**III.2.7. Preparación de óxido de Niobio sulfatado ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SO}_4$)**

La síntesis del catalizador óxido de niobio sulfatado fue realizada empleando el procedimiento reportado por Policano et al. [4] El óxido de Niobio hidratado fue previamente calcinado en aire a 500 °C de acuerdo a la siguiente rampa:



9,0 gramos de óxido de niobio calcinado previamente se mezclaron con 9 mL de una solución 0,5 M de H_2SO_4 (96 %, Carlo Herba) y 27 mL de H_2O desionizada y se mantuvo durante 3 horas en reflujo a 90 °C y con agitación constante. Transcurrido este tiempo, la mezcla se centrifugó, se descartó el sobrenadante y el sólido obtenido se lavó dos

veces con agua desionizada centrifugando por 5 min a 2000 rpm. Luego el sólido se secó a 100 °C por 24 horas y se calcinó a 500 °C en atmósfera de aire empleando la siguiente rampa de temperatura:



III.3. Estructura de los catalizadores

III.3.1. Estructura de las zeolitas HZSM-5, NaZSM-5 y ZnZSM-5

La zeolita ZSM-5 (Zeolites Socony Mobil-5, código IZA MFI) [5], fue patentada por Mobil oil Company en 1972. Esta zeolita está constituida por unidades de pentasil (los vértices de cada una de estas unidades corresponden a átomos de Si o Al unidos por átomos de oxígeno). Las unidades de pentasil (8 anillos de cinco miembros) se unen entre sí mediante átomos de oxígeno para formar cadenas de pentasil. Estas cadenas están interconectadas por puentes de oxígeno formando láminas con poros de anillos de 10 miembros. Cada lámina se conecta por puentes de oxígeno dando lugar a una estructura tridimensional porosa formada por canales rectos paralelos a [010] definido por anillos de 10 miembros con una apertura de 5,3 X 5,6 Å y estos canales se interconectan por canales sinusoidales de 10 miembros perpendiculares a las láminas [100] que tiene un tamaño de 5,1 x 5,5 Å (**Figura III-1.**)[6-7].

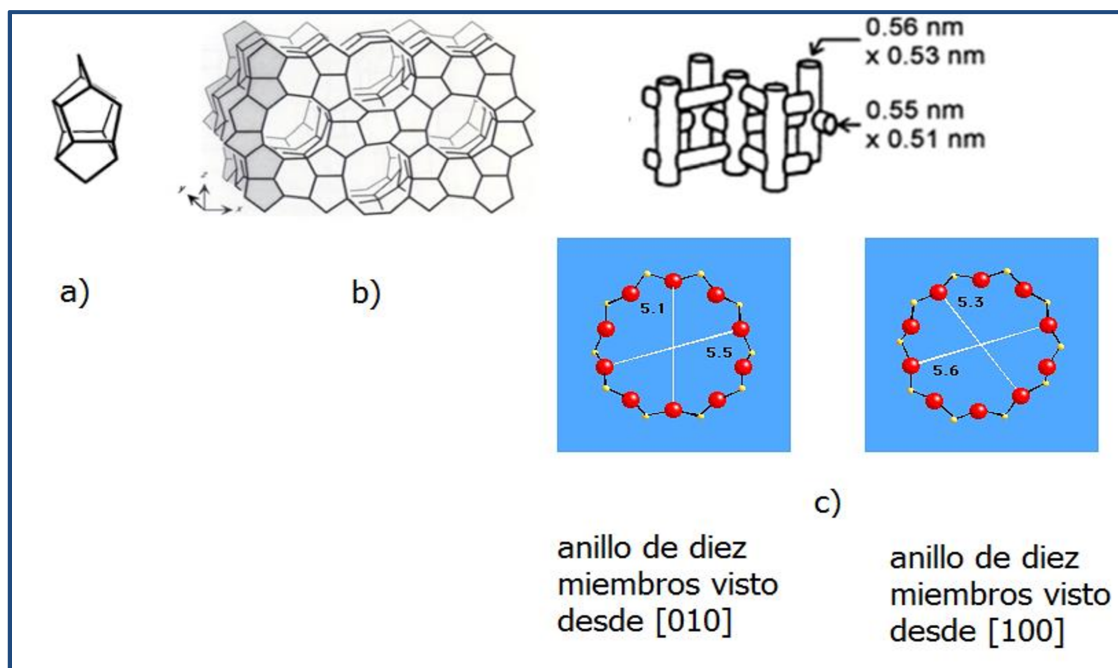


Figura III-1. a) Unidades de Pentasil, b) Cadenas de pentasil paralelas a z, c) estructura porosa ZSM-5.

III.3.2. Estructura de la zeolita HBEA

La zeolita HBEA (código IZA BEA) consiste de un arreglo desordenado de láminas que forman una estructura tridimensional con un sistema de canales de 12 miembros [8]. La familia de las zeolita BEA consiste de tres polimorfismos: Polimorfismo A (***BEA**, $P4122$, $a = 12,632 \text{ \AA}$ y $c = 26,186 \text{ \AA}$), polimorfismo B ($C2/c$, $a = 17,896 \text{ \AA}$, $b = 17,920 \text{ \AA}$, $c = 14,328 \text{ \AA}$, y $\beta = 114,8^\circ$), y polimorfismo C (**BEC**, $P42/mmc$, $a = 12,769 \text{ \AA}$ y $c = 12,977 \text{ \AA}$). Los diferentes polimorfismos son construidos a partir de diferentes apilamientos de la misma lámina de construcción (**Figura III-2.**) [9].

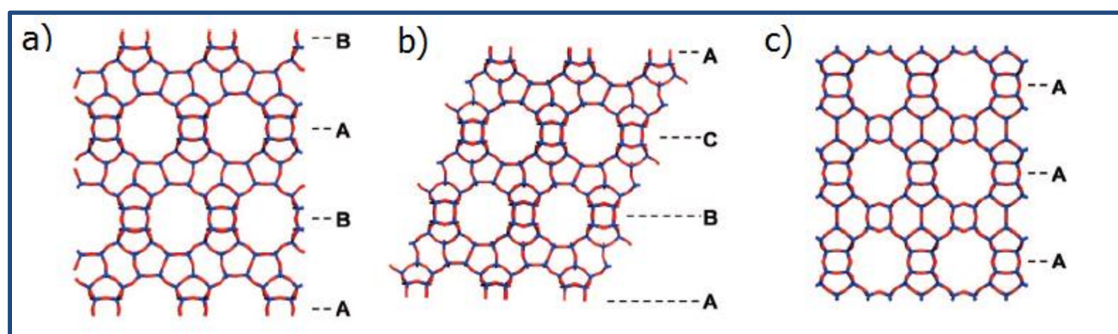


Figura III-2. Estructura zeolita BEA a) Polimorfismo A, b) Polimorfismo B, c) Polimorfismo C. Diferentes apilamientos de poros de 12 anillos a) ABAB, b) ABC y c) AAA.

La estructura de la zeolita HBEA presenta dos sistemas de canales tridimensionales abiertos de 12 miembros. Un sistema está compuesto de dos canales rectos paralelos a los ejes a y b y perpendiculares entre sí con una dimensión de $7,7 \times 6,6 \text{ \AA}$ mientras que el otro consiste de canales sinusoidales de $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$ (**Figura III-3.**) [10-11].

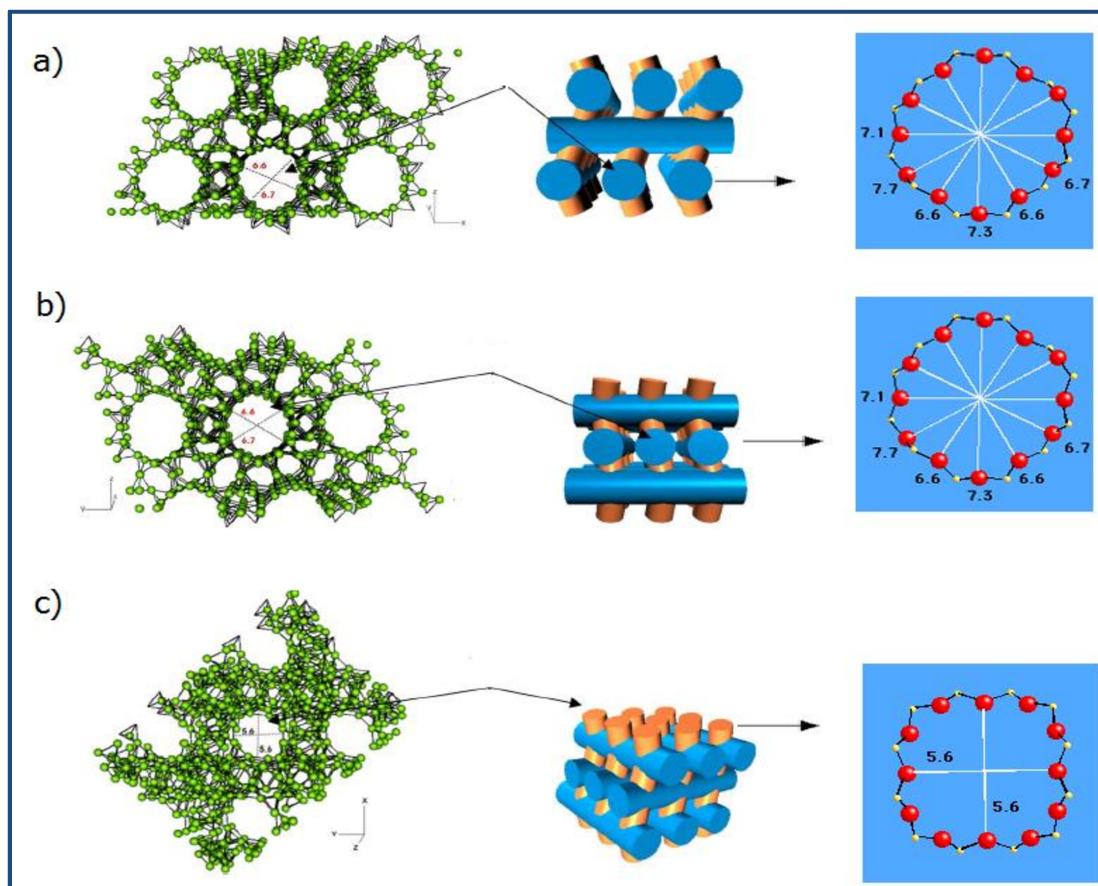


Figura III-3. Estructura porosa zeolita BEA. **a)** Poros rectos a lo largo del eje a [010], **b)** Poros rectos a lo largo del eje b [100] y **c)** Poros sinusoidales a lo largo del eje c [001] [11-12].

III.3.3. Estructura de las zeolitas HY y ZnY

La zeolita Y, pertenece a la familia de aluminosilicatos con estructura tipo faujasita (FAU), la estructura está compuesta por 24 unidades de cubo octaédricos (unidades sodalita) que están organizados de la misma manera que los átomos de carbono en la estructura del diamante. Estas unidades están conectadas a través de prismas hexagonales (dobles anillos de seis miembros), formando una estructura de canales poros tridimensionales a lo largo de [110] caracterizado por una ventana abierta de anillos de 12 oxígenos con una apertura de $7,4 \text{ \AA}$, y una supercavidad, "supercage" de aproximadamente de 13 \AA (**Figura III-4 a y b**) [13-14].

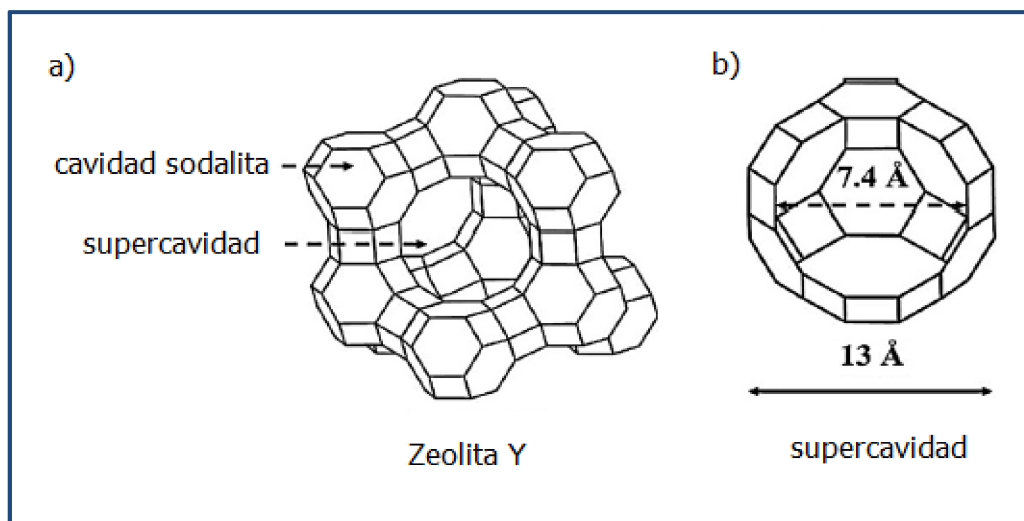


Figura III-4. a) Estructura zeolita Y, b) Supercavidad "supercage" [14].

III.3.4. Estructura de sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

El catalizador $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, es un sólido amorfo constituido por una red tetragonal de sílice en la cual los átomos de silicio han sido parcialmente sustituidos por átomos de Al coordinados tetraédricamente. El reemplazo isomórfico de Al en la estructura genera una carga parcial negativa la cual es neutralizada por un catión (H^+) (**Figura III-5.**) [15-16].

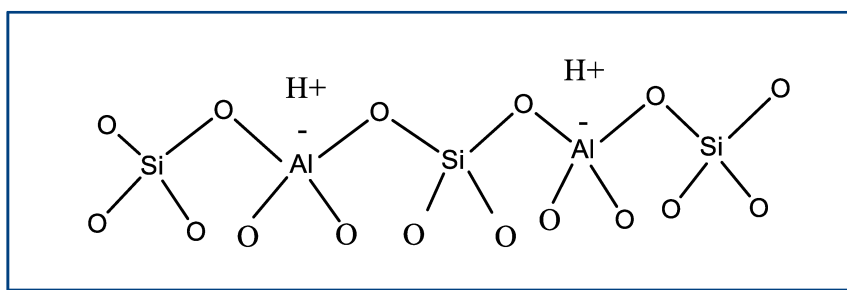


Figura III-5. Estructura $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

III.3.5. Estructura HPA/ SiO_2 y CsHPA

El HPA (ácido tungstofosfórico) forma parte de la familia de los compuestos denominados heteropoliácidos. Este tipo de compuestos son ácidos de Brønsted que incorporan aniones polioxometalatos (heteropolianiones, HPAs), cationes, agua de cristalización y otras moléculas. El heteropolianión Keggin es la estructura más conocida y se representa por la fórmula $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-}$ donde X es un átomo central (Si^{4+} , P^{5+}), x, es su estado de oxidación y M es un ion metálico (Mo^{6+} , W^{6+} , entre otros). El anión Keggin está constituido por un tetraedro central XO_4 rodeado de 12 octaedros MO_6 . Los octaedros están distribuidos a su vez en 4 grupos de M_3O_{13} , cada grupo es formado por

3 octaedros que cuales comparten sus aristas y tienen un vértice en común (átomo de oxígeno) que comparten con el tetraedro central (XO_4) [17]. (**Figura III-6.**)

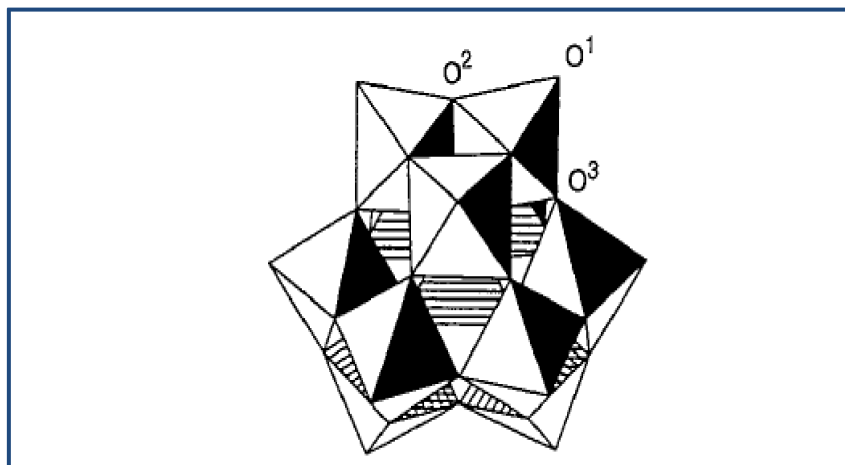


Figura III-6. Estructura Keggin del anión $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$. Oxígeno terminal O^1 , oxígeno puente-arista (unen el grupo de tres octaedros por sus vértices) O^2 , oxígeno que une octaedros dentro de un mismo grupo O^3 . [17]

Los HPAs tienen tres tipos de estructura: i) estructura primaria, estructura tipo Keggin mencionada anteriormente, ii) estructura secundaria que hace referencia al arreglo tridimensional de las celdas unitarias e incluye el agua de cristalización y iii) estructura terciaria que representa la manera como se ensambla la estructura secundaria en partículas sólidas, esta última estructura determina el tamaño de las partículas, el área superficial y la distribución de los protones en la partícula (**Figura III-7.**) [18].

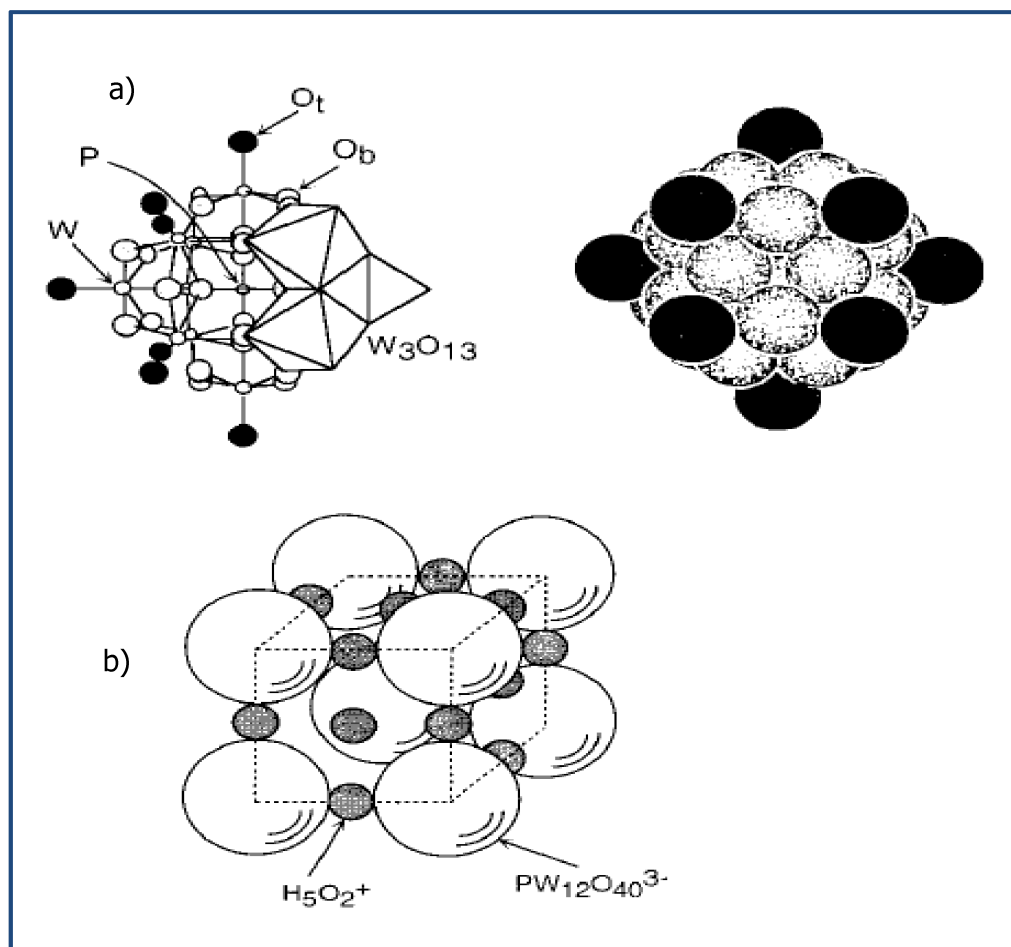


Figura III-7. a) Estructura primaria tipo Keggin para $PW_{12}O_{40}^{3-}$, **b)** Estructura secundaria para HPA.

Dentro de las estructuras de HPAs, la estructura Keggin es la más conocida, sin embargo existen otras estructuras de polioxometales como Wells-Dawson y estructura lacunar. La estructura Wells-Dawson ($X_2M_{18}O_{62}^{2x-16}$) fue confirmada experimentalmente [19] y consiste de dos heteroátomos apilados uno encima del otro y cada extremo está compuesto por una capa de M_3O_{13} con dos cinturones de 6 metales que rodean la molécula; dentro de condiciones básicas la estructura puede perder una unidad $M=O$ y se convierte en lo que se conoce en la estructura lacunar ($X_2M_{17}O_{61}^{2x-20}$ y $XM_{11}O_{39}^{x-12}$); esta especie actúa como un ligando pentadentado para metales de transición que pueden sustituirse dentro de la estructura HPAs. Los HPAs pueden ser mono, di o tri lacunar lo que permite la síntesis de una variedad de compuestos [20]. (**Figura III-8.**)

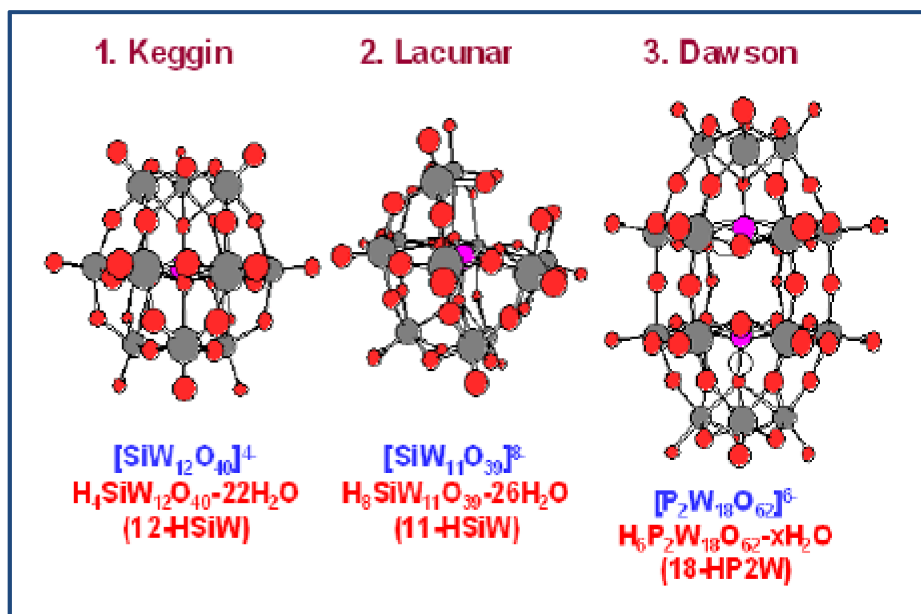


Figura III-8. Diferentes estructuras para los polioxoaniones [21].

Los HPAs son sólidos con acidez tipo Brønsted la cual es más fuerte que la de algunos sólidos ácidos convencionales como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, zeolitas HX y HY. No obstante su área superficial específica es baja ($1\text{-}5\text{ m}^2/\text{g}$) por lo que se han empleado diferentes materiales ácidos o neutros como SiO_2 , carbón activado, resinas ácidas de intercambio iónico para soportarlos. La acidez y las propiedades catalíticas de los HPA soportados dependen del tipo de soporte, cantidad de HPA soportado y condiciones de pretratamiento entre otros. El SiO_2 es el soporte más ampliamente usado, es relativamente inerte y la estabilidad térmica de HPA/SiO_2 es similar o ligeramente menor a la del HPA sin soportar [17].

La celda unitaria del sólido HPA hexahidratado consiste de una estructura cúbica centrada en el cuerpo con unidades Keggin ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) en los vértices de la red y puentes H_2O_5^+ a lo largo de las caras. Cada átomo de oxígeno terminal se enlaza a un átomo de hidrógeno en los puentes H_2O_5^+ [18] (**Figura III-9 a.**). El sólido CsHPA presenta esta misma estructura de celda unitaria donde los puentes H_2O_5^+ son reemplazados por cationes Cs^+ [22] (**Figura III-9 b.**).

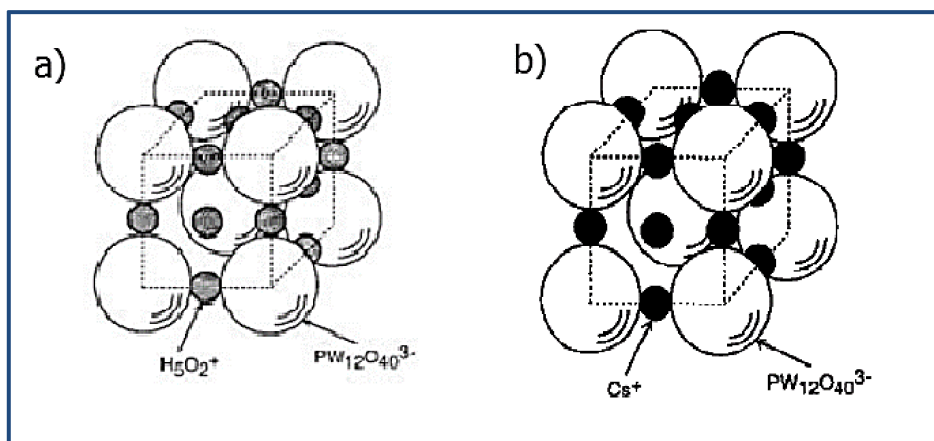


Figura III- 9 a) Celda unitaria para HPA. **b)** Celda unitaria para CsHPA.

III.3.6. Estructura Zirconia sulfatada ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$)

En la literatura existen diferentes modelos propuestos para explicar la estructura de la zirconia sulfata. Arata et al. [23] proponen la presencia de especies de sulfato bidentado enlazado a través de dos átomos de Zr. Este modelo propone la presencia de ambos tipos de sitios ácidos, Brønsted y Lewis, con fácil conversión de sitios Lewis a Brønsted por adsorción de agua. Los autores señalan que el enlace $\text{S}=\text{O}$ en el complejo sulfato es de naturaleza más fuerte que la de un sulfato metálico simple y a su vez la fuerza ácida de los sitios Zr^{4+} es remarcada por el efecto inductivo de $\text{S}=\text{O}$ en el complejo (**Figura III-10.**)

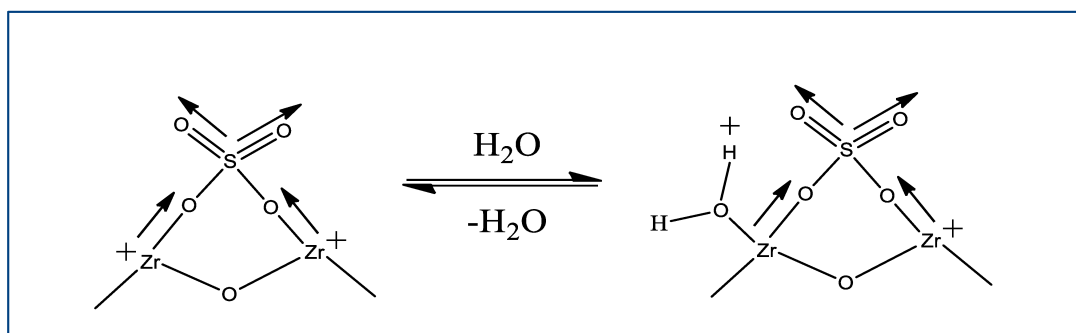


Figura III-10. Modelo de zirconia sulfatada descrito por Arata et al. [23].

Por otra parte, Clearfield et al. [24-25] estudiaron la estructura de zirconia hidratada y sulfato de zirconia y proponen que el Zr se encuentra en coordinación octaédrica en la zirconia sulfatada contrario a lo planteado en el modelo de Arata et al. descrito anteriormente. En este nuevo modelo, los autores proponen que el catalizador de zirconia sulfatado sin calcinar (**Figura III-11.** modelo I) contiene protones (especies bisulfato) y grupos hidroxilos enlazados entre dos átomos de Zr. Durante la calcinación se produce la pérdida de agua representada por los modelos II y III (**Figura III-11.**)

En ambos modelos los sitios ácidos de Lewis son mostrados por asteriscos, en el modelo II la especie bisulfato permanece idéntica, y adyacente a un sitio ácido de Lewis. Los protones de la especie bisulfito actúan como sitios de Brønsted fuertemente ácidos debido a su cercanía con los sitios ácidos de Lewis que atraen la carga de la especie bisulfito debilitando el enlace SO-H.

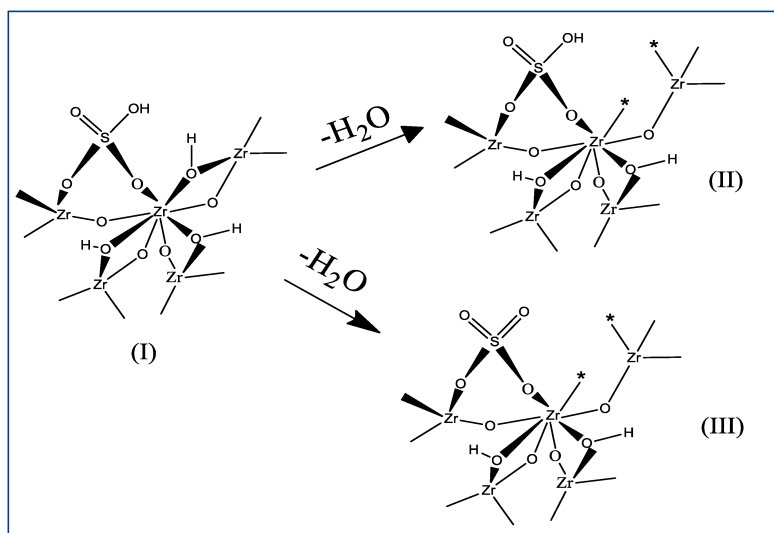


Figura III-11. Modelo de zirconia sulfatada descrito por Clearfield et al.[25].

III.3.7. Estructura Amberlyst 36

Las resinas Amberlyst son matrices poliméricas catiónicas fuertemente ácidas constituidas por una matriz de estireno-divinilbenceno y ácido sulfónico como grupo funcional. Su estructura está compuesta de poros continuos y abiertos con un diámetro de poro promedio de 240 Å [26]. Los grupos sulfónicos son los responsables de los sitios ácidos de naturaleza Brønsted de esta resina.

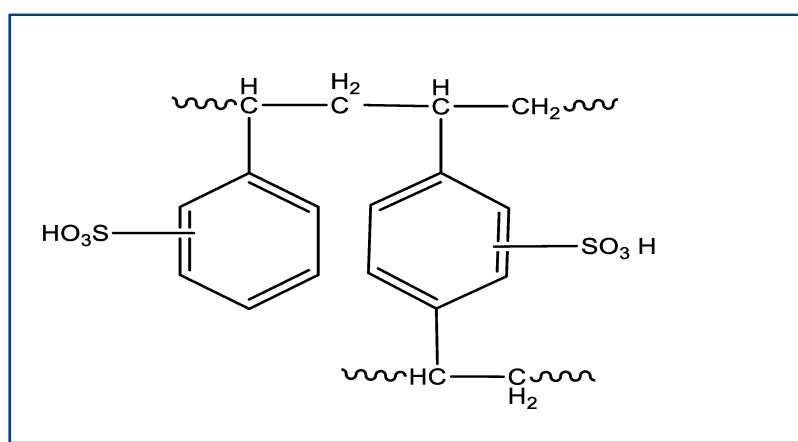


Figura III-12. Estructura resina Amberlyst 36 [27].

III.4. Caracterización de catalizadores frescos

Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores fueron evaluadas empleando diferentes técnicas como difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno, absorción atómica, plasma de acoplamiento inductivo, (ICP) y fluorescencia de rayos X (FRX). Las propiedades ácidas de los catalizadores fueron estudiadas empleando espectroscopía infrarroja con adsorción de piridina y titulación potenciométrica.

III.4.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que brinda información útil sobre la composición, fases presentes y la estructura de catalizadores sólidos proporcionando información sobre el ordenamiento y el espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El fundamento de la difracción de rayos X radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que de la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica. Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase y por lo tanto de lugar a la difracción (con interferencias constructivas y destructivas), es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sean múltiplo de la longitud de onda. El recorrido que realizan los rayos incidente y reflejados se muestran en la **Figura III-13**.

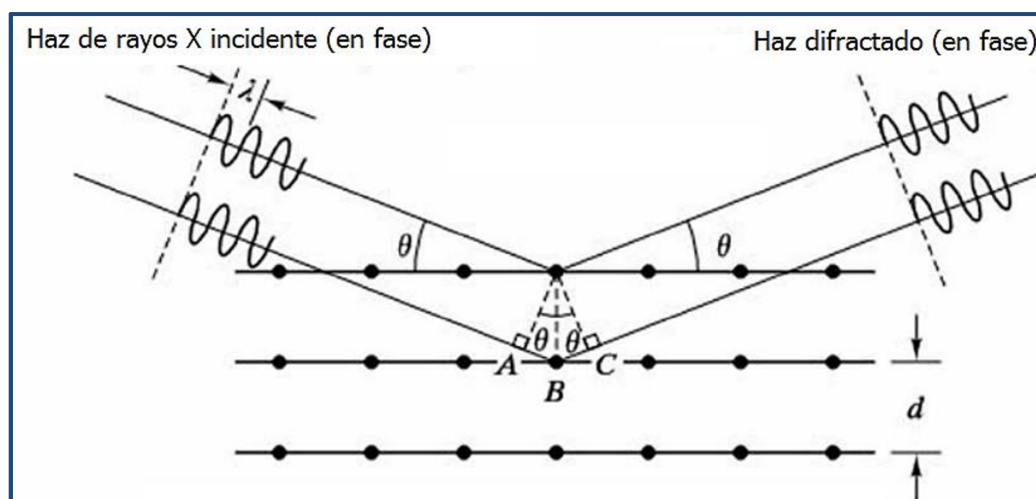


Figura III-13. Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalográficos.

En la difracción los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva.

Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de Bragg dada por la siguiente ecuación:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ecuación III – 1 (Ley de Bragg)}$$

Donde

d: distancia interplanar (Å).

θ : ángulo de difracción (grados)

n: número entero que representa el orden de difracción.

λ : longitud de onda de la fuente de rayos X.

Si el ángulo de incidencia satisface la condición, $\sin \theta = n\lambda/2d$, la interferencia es constructiva, en los demás ángulos las interferencias son destructivas.

Para encontrar los distintos ángulos de incidencia para los que la radiación reflejada está en fase se va girando lentamente el cristal. La radiación obtenida se registra sobre una placa o película fotográfica, construyendo de esta manera el patrón o diagrama de difracción, el cual está caracterizado por un conjunto de arcos o de círculos concéntricos oscuros, conocido como diagrama de Laue o por una serie de picos denominado difractograma [28].

En difracción de rayos X comúnmente se emplea una muestra pulverizada constituida por muchos cristales para que tenga lugar una orientación al azar y de esta manera asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de radiación de rayos X para que se cumplan las condiciones de la ley de Bragg. En los análisis modernos de cristales se utiliza un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por un goniómetro circular el cual está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores 2θ , registrando de forma simultánea los ángulos de los haces difractados y sus intensidades [29].

Condiciones experimentales

La estructura de los diferentes sólidos fue evaluada por difracción de rayos X en un difractómetro marca Shimadzu XD-D1 provisto de un ánodo de cobre ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), con filtro de Ni; los difractogramas fueron registrados en valores 2θ entre 4 y 80° , con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$. Los difractogramas de las muestras fueron comparados con los registrados en las base de datos para zeolitas [30] y sólidos inorgánicos [31].

III.4.2. Fisisorción de nitrógeno, determinación superficie específica

En primer lugar se obtuvieron las isothermas empleando N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego se empleó el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) para estimar la superficie específica a partir de la isoterma de adsorción de N_2 . En materiales zeolíticos coexisten micro y mesoporos, por lo que para calcular el volumen de microporos, así como para discriminar entre la superficie de microporos y la superficie externa de este tipo de materiales se empleó el método t-plot [32].

Condiciones experimentales

Para la determinación de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ se empleó un sortómetro ASAP 2020 V4.02. Las muestras fueron desgasificadas al vacío. Las isothermas de adsorción de nitrógeno se realizaron mediante el método volumétrico introduciendo sucesivas cargas de gas (N_2) a presiones crecientes en un recipiente que contiene la muestra, dejando pasar el tiempo suficiente para lograr el equilibrio en cada punto, con una tolerancia del 5 % a los fines de poder medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas. De esta forma se puede obtener la isoterma de adsorción característica de cada sólido. Para el análisis de los resultados se empleó la ecuación linealizada del modelo BET para determinar el volumen de monocapa y poder así determinar el área de superficie específica aplicando la ecuación correspondiente. Para la determinación de microporos se obtuvieron mediciones a valores muy bajos de presiones relativas (del orden de 10^{-7}).

III.4.2.1. Método BET

El método BET es uno de los métodos más comunes para determinar superficie específica a partir de la isoterma de adsorción de un gas inerte (usualmente N_2) sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el caso de N_2).

El modelo BET está basado en la teoría desarrollada por Langmuir para la adsorción de gases sobre una superficie y se fundamenta en las siguientes suposiciones:

1. La superficie es homogénea y no hay sitios preferenciales donde se produzca la adsorción
2. Cada sitio acomoda una sólo partícula adsorbida
3. La energía de adsorción de todos los sitios es la misma y no es afectada por la adsorción de los mismos

4. El equilibrio adsorción-desorción es similar al que ocurre en el proceso de vaporización-condensación
5. La superficie es homogénea y no hay sitios preferenciales donde se produzca la adsorción.

Este estado es descrito por la **Ecuación III-2** (ecuación linealizada del modelo BET).

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{(C - 1)}{V_m C} \right] \times \frac{P}{P^0} \quad \text{Ecuación III - 2}$$

Donde:

V_m es el volumen de monocapa.

C es una constante.

P es la presión de equilibrio.

P^0 es la presión de saturación del vapor.

P/P^0 es la presión relativa en condiciones normales.

V es el volumen de gas adsorbido a una presión relativa P/P^0

Para la determinación del V_m se utilizan los volúmenes de gas adsorbido correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato (N_2) comprendido entre 0,05 y 0,3. Los valores de V_m y C se pueden calcular usando la pendiente (α) y la ordenada al origen (β) respectivamente:

$$\alpha = \frac{C-1}{V_m C} \quad \text{Ecuación III - 3} \quad \beta = \frac{1}{V_m C} \quad \text{Ecuación III - 4}$$

Así, despejando C en la **Ecuación III-3** y reemplazando en la **Ecuación III-4** se tiene:

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad \text{Ecuación III - 5} \quad C = 1 + \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{Ecuación III - 6}$$

Conociendo el valor de V_m se puede determinar el área de superficie específica mediante la siguiente ecuación:

$$S_g = \frac{V_m \times \sigma \times N_A}{V_{molar}} \quad \text{Ecuación III – 7}$$

Donde

S_g : Superficie específica (m²/g)

V_m : Volumen de gas requerido para formar una monocapa (cm³/g de catalizador)

σ : Área de la molécula del adsorbato, N₂ a -196 °C (16,2 x 10⁻²⁰ m²)

N_A : Número de Avogadro (6,02 x 10²³)

V_{molar} : volumen molar de un mol de gas ideal (22414 cm³/mol)

III.4.2.2. Método t-plot

Este método se basa en la comparación de la cantidad adsorbida a diferentes presiones relativas bajas con la de un estándar no poroso. El gráfico t-plot relaciona la cantidad adsorbida en función del parámetro t (espesor estadístico de cada capa). Si el sólido en estudio es macroporoso el gráfico de V_{ads} en función de t es una línea recta que pasa por el origen, cuya pendiente es proporcional al área superficial del sólido (**Figura III-14-a.**), si la muestra es mesoporosa los datos del grafico se desvían hacia arriba a presiones relativas altas debido a la condensación capilar (**Figura III-14-b.**). Si el sólido es microporoso este tipo de poros se llena progresivamente, la superficie de adsorción disminuye y posteriormente la pendiente de la curva t decrece, una vez se completa el llenado se obtiene una intersección positiva en el eje Y al extrapolar la parte lineal de la curva (2-12 Å), esta intersección corresponde al volumen de microporos y la pendiente es el área externa (área no asociada a microporos); el área de microporos se obtiene de la diferencia entre el área BET y el área externa (**Figura III-14-c.**).

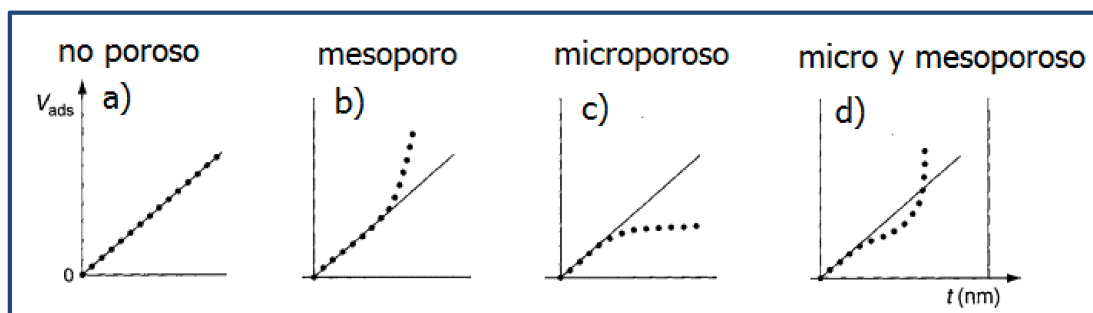


Figura III-14. Curva t-plot para sólido con diferente porosidad. **a)** sólido no poroso, **b)** sólido mesoporo, **c)** sólido microporoso, **d)** sólido micro y mesoporoso [33].

Para el caso de las zeolitas el valor del parámetro t se calculó empleando la ecuación de Harkins-Jura (ecuación III-8) [34].

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P^0)} \right)^{1/2} (\text{\AA}) \quad \text{Ecuación III – 8}$$

III.4.3. Análisis Químico

III.4.3.1. Espectrometría de absorción atómica

La espectrometría de absorción atómica (AAS) es una técnica ampliamente usada para el análisis elemental de la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Esta técnica tiene como fundamento la absorción de la radiación electromagnética de una determinada longitud de onda por los elementos que constituyen la muestra. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tienen niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponde al valor de la energía de los fotones incidentes. Para una radiación monocromática, la absorbancia es directamente proporcional al camino óptico b a través del medio y la concentración c de la especie, estas relaciones vienen dadas por la ley de Beer (**Ecuación III-9**).

$$A = a \cdot b \cdot c \quad \text{Ecuación III – 9}$$

Donde

a es el coeficiente de absorptividad, es característica para cada especie absorbente, evaluada en una longitud de onda específica.

b = espesor de la celda.

c = concentración de la muestra.

El fundamento de la técnica de absorción atómica consiste en el análisis de una muestra líquida que es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ocurren una serie de procesos como la evaporación del disolvente para producir un aerosol molecular sólido finamente dividido y la disociación de estas moléculas en un gas atómico. Estos átomos absorben la radiación emitida por una fuente externa (generalmente una lámpara de cátodo hueco) y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración.

La radiación que no es absorbida pasa a través de un monocromador que tiene como finalidad aislar la línea espectral excitante de la fuente de luz y enviarla a un detector [35]. La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en

presencia y ausencia del elemento analizado. Mediante esta técnica se determinó Na en las muestras NaY, HY y ZnY y Zn en el sólido ZnZSM-5.

Condiciones experimentales

Previo a la determinación de Na por medio por absorción atómica las muestras sólidas fueron inicialmente sometidas a digestión ácida para luego ser analizadas en un espectrómetro de absorción atómica.

El procedimiento consistió en un ataque de la muestra con una solución de H_2SO_4 preparada mezclando volúmenes iguales de agua y de ácido. La mezcla se calentó mediante una plancha calefactora a 150 °C hasta disolución total de la muestra sólida. Luego, se enrasó a un volumen previamente establecido y se diluyó nuevamente para determinar así el contenido de Na por absorción atómica.

III.4.3.2. Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo.

Esta espectroscopía estudia la emisión de radiación por átomos o iones libres en estado excitado en donde se emplea un plasma de acoplamiento inductivo para atomizar la muestra. El plasma, es un gas altamente ionizado (capaz de conducir electricidad y susceptible a campos magnéticos) aunque globalmente neutro, que emite radiación. La ionización del gas que forma el plasma es un proceso endotérmico que requiere un aporte de energía continuo que mantenga la reacción estacionaria y el plasma no se extinga. En espectrometría de emisión atómica lo más habitual es acoplar energía de radiofrecuencia (RF) mediante una bobina de inducción, generando un acoplamiento altamente energético que emite energía radiante térmica y es capaz de generar iones simples a partir de los elementos que constituyen la muestra. Mediante una chispa eléctrica se genera un e^- que inicia la reacción en cadena hasta alcanzar el equilibrio, es el tiempo de estabilización del plasma.

El gas empleado generalmente para formar el plasma es argón por ser un gas monoatómico que proporciona un espectro de emisión muy simple, que por su escasa reactividad y elevada energía de ionización (15,76 eV). El plasma se genera en un tubo de cuarzo denominado antorcha por el que circula Ar, está rodeado en su parte superior por una bobina metálica de inducción alimentada por un generador de RF. La corriente de RF que pasa a lo largo de dicha bobina genera un campo magnético alterno que se acopla (cede su energía) al gas Ar debido a las cargas eléctricas originadas por la ionización que provoca una chispa que inicia el proceso. Los electrones e iones Ar^+ generados por el fuerte calentamiento que experimenta el gas y por la colisión de los

electrones libres con los átomos de gas, son inducidos por el campo magnético a moverse dentro del tubo de cuarzo y mantienen la reacción de ionización del gas (y por tanto del plasma).

Las muestras a analizar son conducidas al sistema de nebulización que transforma la muestra líquida en un conjunto de gotas muy pequeñas, denominado aerosol gracias a la acción del gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización en donde por acción del plasma se generan temperaturas de hasta 7700 °C que ionizan y excitan los átomos presentes en la muestra. Estos iones o átomos excitados al volver a su estado fundamental emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación posteriormente pasa a un sistema óptico que separa la radiación según su longitud de onda empleando un elemento dispersor de la radiación que puede ser un prisma o una red de difracción. Una vez aislada la longitud de onda característica se conduce a través del sistema óptico hasta el detector para medir la intensidad de la línea de emisión el cual convierte la señal luminosa en una señal eléctrica que puede ser amplificada y medida cualitativamente [36-37].

Condiciones experimentales

Previo al análisis los catalizadores fueron sometidos a digestión ácida para luego ser analizadas en un espectrómetro de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo de la misma forma como se explicó en la sección anterior. Previo a la cuantificación se hicieron las respectivas curvas de calibración empleando patrones de los elementos a analizar.

III.4.3.3. Espectrometría de fluorescencia de rayos X

La Fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que se basa en la absorción de rayos X para producir iones excitados electrónicamente que vuelven a su estado fundamental mediante transiciones que involucran a los electrones de los niveles de mayor energía, y el exceso energético resultante de estas transiciones se disipa en forma de fotones, emisión de radiación X, fluorescente o secundaria con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. La radiación característica de la emisión de cada átomo colimada incide sobre un cristal analizador (con un espaciado interatómico d) que la difracta en un ángulo θ , en función de su longitud de onda (λ) de acuerdo a la ecuación de Bragg (ecuación III-1). La intensidad de la radiación en un ángulo determinado y una longitud de onda

específica es registrada en un detector, permitiendo así relacionarla con la concentración del elemento en la muestra [38].

Condiciones experimentales

El contenido de W y Cs en los catalizadores HPA y Cs-HPA se determinó empleando un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, por dispersión en energía, Modelo EDX-720, marca Shimadzu, con colimador de 5 mm. El análisis de muestras sólidas se realizó sobre diferentes pastillas elaboradas con diferentes porciones de la misma muestra empleando el método de parámetros fundamentales y por comparación con patrones. Para el análisis de muestras con contenido de W fuera del rango de calibración se realizó una corrección de los coeficientes de sensibilidad de los parámetros fundamentales (FP), método de cuantificación que utiliza la teoría de emisión fluorescente de rayos X sin la adición de estándares externos.

III.4.4. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0,7 y 1000 μm . Esta región se divide a su vez en infrarrojo cercano (longitud de onda, λ , 0,7 -2,5 μm o un número de onda, ω , entre 14300 - 4000 cm^{-1}), infrarrojo medio (λ , 2,5-25 μm , ω = 4000-400 cm^{-1} , región más comúnmente utilizada en espectroscopía IR) e infrarrojo lejano (λ , 25-1000 μm , ω = 400-10 cm^{-1}).

El espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles de energía vibracionales cuantizados en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre una especie. El espectro infrarrojo de una molécula consiste en una representación gráfica de la intensidad de radiación medida en función del número de onda que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracionales diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula.

Las vibraciones moleculares pueden ser simples como en el caso de una molécula diatómica o complejas como en la moléculas poliatómicas. Una molécula con varios átomos presenta un número elevado de vibraciones fundamentales que dependen del grado de libertad de ésta. El número de grados de libertad de una molécula es igual a la suma de las coordenadas que son necesarias para localizar todos los átomos en el

espacio. Un átomo tiene 3 grados de libertad, que corresponden a las 3 coordenadas x , y , z . Una molécula con N átomos tiene $3N$ grados de libertad, los cuales son rotacionales, vibracionales y traslacionales. Los grados de libertad rotacionales son debido a la rotación de la molécula alrededor del eje que pasa por el centro de gravedad y es preciso que en la rotación el átomo cambie de posición. Para una molécula con N átomos es de esperar $3N$ grados de libertad, 3 de los cuales representa movimientos traslacionales en dirección perpendiculares a los ejes de coordenadas y 3 movimientos rotacionales. En consecuencia, el restante equivale al número de modos vibraciones, así para una molécula no lineal es igual a $3N-6$ y para una molécula lineal corresponde a $3N-5$ para moléculas lineales (los tres movimientos rotacionales pasan a ser 2 para moléculas lineales ya que la rotación de la molécula a través del eje del enlace no involucra desplazamiento de sus átomos) [39-40].

No todas las vibraciones fundamentales de una molécula dan bandas de absorción en el espectro IR, para que esto ocurra debe cumplirse las siguientes condiciones:

- Debe existir un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración. El momento dipolar está determinado por la magnitud de las cargas y por la distancia entre ambos centros de carga.
- Las moléculas diatómicas en la que los dos átomos son iguales (O_2 , N_2) solo producen vibraciones simétricas y por lo tanto no son activas en el IR.
- Moléculas simétricas como CH_4 , CCl_4 , C_6H_6 , etc no tienen momento dipolar permanente, pero se puede desarrollar durante la vibración y son capaces de absorber radiación infrarroja.
- No deben coincidir en la misma frecuencia varias vibraciones fundamentales.
- La banda debe ser suficientemente intensa
- La energía vibracional debe corresponder a una longitud de onda que esté dentro del intervalo de trabajo del instrumento.

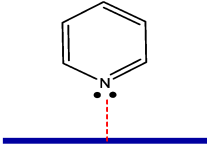
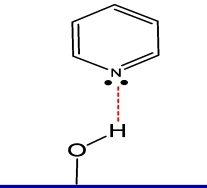
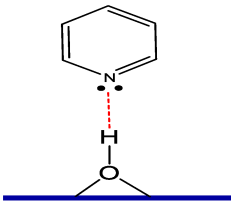
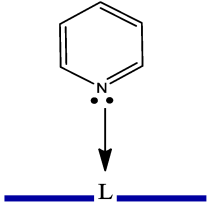
Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con adsorción de piridina como molécula sonda.

La técnica de espectroscopía IR de piridina previamente adsorbida se empleó para determinar la densidad, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador ya que esta técnica permite discriminar entre sitios de naturaleza Brønsted y Lewis. La piridina actúa como una base de Lewis fuerte a través de su átomo de nitrógeno interaccionando con los sitios ácidos del catalizador. Se eligió piridina (pK_b

= 9) en lugar de amoníaco ($pK_b = 5$) debido que a su menor carácter básico permitirá adsorberse sólo en sitios ácidos de determinada fuerza.

En el espectro IR de piridina, la zona entre 3000 y 4000 cm^{-1} brinda información sobre el estiramiento de los grupos OH presentes en el sólido que retienen las moléculas de piridina en función de su fuerza, mientras que la región entre 1400 y 1700 cm^{-1} permite discriminar entre el tipo de sitios ácido presente en el sólido (Lewis o Brønsted). Para la molécula de piridina (molécula no lineal) se debería esperar 27 modos de vibración, sin embargo, las vibraciones que son activas en el espectro IR y que son importantes para estudiar la naturaleza de los sitios ácidos son ν_{19b} y ν_{8a} que corresponden al anillo y son sensibles a la interacción intermolecular vía el par de electrones del átomo de nitrógeno. En la **Tabla III-2**. se muestran las vibraciones entre la molécula de piridina y el sólido [41].

Tabla III-2. Vibraciones de la molécula de piridina con un sólido ácido.

Especie	Configuración	$\nu \text{ CCN/cm}^{-1}$	
		ν_{8a}	ν_{19b}
PPy (piridina fisisorbida)		1585	1445-1435
HPy (Interacción de la piridina con OH de acidez débil)		1600-1580	1447-1440
BPy (Interacción de la piridina con sitios Brønsted)		1640-1630	1540-1500
LPy (Interacción de la piridina con sitios Lewis)		1633-1600	1460-1445

Como se mencionó, las bandas que aparecen en el espectro IR en la zona entre 1700 y 1400 cm^{-1} son las bandas características que permiten discriminar entre sitios Lewis (banda cercana a 1450 cm^{-1} atribuida a la piridina enlazada a un sitios Lewis) y sitios Brønsted (banda en 1540 cm^{-1} debida al ion piridinio). La banda a 1440 cm^{-1} corresponde a la piridina fisisorbida en espectros evacuados a baja temperatura, la cual desaparece al evacuar a mayores temperaturas.

Condiciones experimentales

Previo a la adsorción de piridina, se preparó una pastilla de cada catalizador (0,01-0,02 g) y fue transferida a una celda Pyrex equipada con una ventana de CaF_2 . Todas las muestras fueron tratadas en vacío (10^{-5} torr) y 450 °C durante 2 h, excepto los catalizadores HPA que fueron tratados hasta 250 °C. Posteriormente la celda se enfrió hasta temperatura ambiente y se obtuvo el espectro IR de la matriz. Luego se inyectó en la celda aproximadamente 1-2 μL de piridina a temperatura ambiente y se evacuó a 10^{-5} torr y 30 min. Por último se obtuvieron los espectros IR a temperatura ambiente y luego de evacuar a 150 °C, 300°C y 450°C, excepto para los catalizadores HPA/ SiO_2 donde la evacuación se realizó a 150 y 200 °C. Los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro IR con transformada de Fourier Prestige 21. La concentración de sitios ácidos de Brønsted y Lewis se calcularon empleando las ecuaciones obtenidas por Emeis [42].

$$C_B = 1,88 \frac{A_B \times R^2}{w} (\mu\text{mol/g}) \quad \text{Ecuación III – 10}$$

$$C_L = 1,42 \frac{A_L \times R^2}{w} \left(\mu \frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) \quad \text{Ecuación III – 11}$$

Donde

1,88 y 1,42 corresponden a los coeficientes de extinción molar integrado (CEMI) para las bandas asociadas a los sitios Brønsted y Lewis respectivamente

A_B = Área de la banda de adsorción asociada a sitios ácidos Brønsted

A_L = Área de la banda de adsorción asociada a sitios ácidos Lewis

R = Radio de la pastilla del catalizador (0,65 cm)

w = peso de la pastilla del catalizador (g)

III.4.5. Valoración potenciométrica ácido-base

La potencimetría es una técnica electroquímica que permite determinar la concentración de una especie electroactiva en una disolución empleando un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un potenciómetro. La diferencia de potencial entre los dos electrodos permite obtener de forma directa la concentración de una especie química o la evolución a lo largo de una reacción química (reacción de titulación).

El método de valoración potenciométrica se fundamenta en la valoración de iones hidronio presentes en una muestra con un álcali estándar. El procedimiento consiste en medir el potencial de la celda después de la adición de la base utilizando un potenciómetro y un electrodo sensible a la concentración de iones H^+ (electrodo de pH que combina el electrodo de trabajo y el de referencia en un mismo electrodo). El punto de equivalencia de la reacción se determina por la aparición de un punto de inflexión en la curva de valoración (potencial en función de la cantidad de reactivo añadido) [43].

En el método de valoración por retroceso la concentración del analito se determina por reacción con una cantidad conocida de un reactivo en exceso y posteriormente se determina este exceso mediante una valoración con un segundo reactivo. Esta técnica se empleó para determinar la concentración de sitios ácidos Brønsted de algunos catalizadores por reacción con una solución de hidróxido de sodio en exceso y valorando potenciométricamente este exceso con ácido clorhídrico estandarizado.

Condiciones experimentales:

Una muestra de catalizador entre 0,04 y 1 g previamente calcinado fue posteriormente mezclado y agitado durante dos horas con una solución 0,0063 M de hidróxido de sodio estandarizada con biftalato de potasio (99,8%). Luego se centrifugó la mezcla y una alícuota del sobrenadante se valoró potenciométricamente con una solución 0,0166 M de ácido clorhídrico estandarizado con carbonato de potasio anhidro (99,5 %, Merck) empleando un electrodo de pH y un potenciómetro Trans Instrument HP3040 (**Figura III-15**). Cada valoración se realizó por duplicado y el valor determinado corresponde al promedio de ambas mediciones.

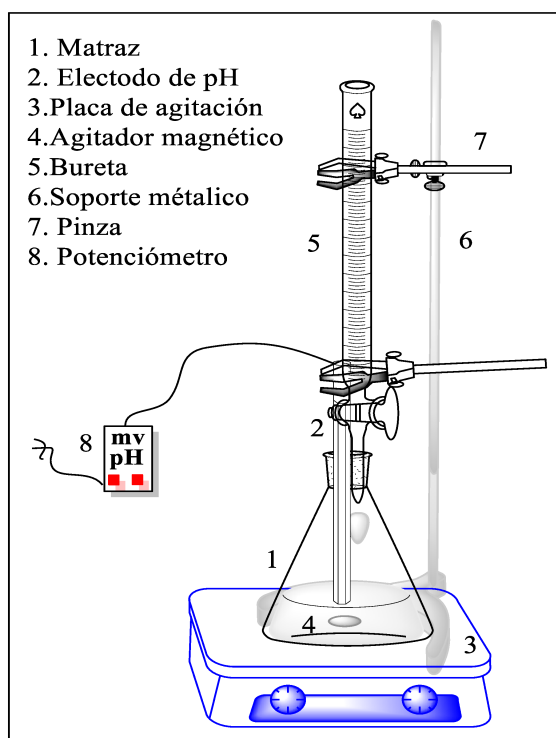


Figura III-15. Equipo empleado para titulación potenciométrica.

El número de sitios ácidos del catalizador neutralizados por la solución de NaOH se determinó mediante los siguientes cálculos:

$$\text{moles}_{NaOH (total)} = \text{moles}_{NaOH (exceso)} + \text{moles}_{NaOH (cat)}$$

Donde

$$\text{moles}_{NaOH (totales)} = V_{NaOH} (mL) \times \frac{\text{moles}_{NaOH}}{1000 mL}$$

$$\text{moles}_{NaOH (exceso)} = \text{moles}_{HCl} \times \frac{V'_{NaOH}}{V_{NaOH}}$$

$$\text{moles}_{HCl} = V_{HCl} (mL) \times \frac{\text{moles}_{HCl}}{1000 mL}$$

V'_{NaOH} = Volumen de NaOH adicionado por muestra

V_{NaOH} = Volumen alícuota de NaOH valorado de la solución NaOH-catalizador

V_{HCl} = Volumen de HCl empleado para valorar el exceso de NaOH

$\text{moles}_{NaOH (cat)}$ = moles de NaOH que reaccionan con el catalizador

$$\text{moles}_{NaOH (cat)} = \text{moles } H^+ \text{ en el catalizador}$$

$$\text{moles } H^+_{(cat)} = \text{moles } NaOH_{total} - \text{moles } NaOH_{(exceso)}$$

$$\text{moles } H^+_{(cat)} = \frac{\text{moles } H^+_{(cat)}}{\text{masa}_{(cat)}} * 1000 = \text{mmol } H^+ / g \text{ cat} \quad \text{Ecuación III – 12}$$

III.5. Caracterización de catalizadores usados mediante oxidación a temperatura programada (TPO)

Los catalizadores usados en las reacciones catalíticas fueron posteriormente caracterizados por oxidación a temperatura programada (TPO).

La técnica de oxidación a temperatura programada es una de las técnicas térmicas más ampliamente usadas en catálisis para la determinación del contenido y tipo de residuos carbonosos depositado en los catalizadores usados.

En un experimento típico de TPO, una pequeña cantidad de catalizador contenido en un reactor se calienta en un horno empleando un programa de temperatura y en una corriente de oxígeno contenida en un gas inerte. El CO₂ formado se convierte en metano y se cuantifica en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama (FID). Mediante la integración del perfil obtenido al graficar la velocidad de formación de CO₂ en función del tiempo y empleando un factor de calibración puede obtenerse el contenido de carbón depositado sobre el catalizador.

Condiciones experimentales:

Previo al análisis de TPO, una muestra de catalizador usado (0,015 -0,020 g) se trató en atmosfera de nitrógeno a la temperatura de reacción durante 30 minutos para eliminar reactivos y productos débilmente adsorbidos. Posteriormente, el catalizador pretratado fue calentado en una corriente de 2% O₂/N₂ desde temperatura ambiente hasta 800 °C empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. (Parte I del esquema de la **Figura III-16.**). El CO₂ generado por el tratamiento oxidativo de los depósitos de carbono presentes en el catalizador se convirtió a metano empleando para ello un reactor metanador mantenido a 400 °C y usando un catalizador de Ni/kieselghur (parte II del esquema). La evolución de metano fue cuantificada empleando un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama, FID (cromatógrafo de gases SRI 8610C), (parte III del esquema). El porcentaje de carbono por gramo de catalizador se determinó a partir del área de los perfiles de oxidación. Previo a realizar las cuantificaciones del carbón depositado sobre los catalizadores empleados en reacción, se debió calibrar el equipo de oxidación a temperatura programada, obteniéndose un factor de calibración f que luego nos permitirá transformar la señal de salida del FID en μmol de C por unidad de tiempo.

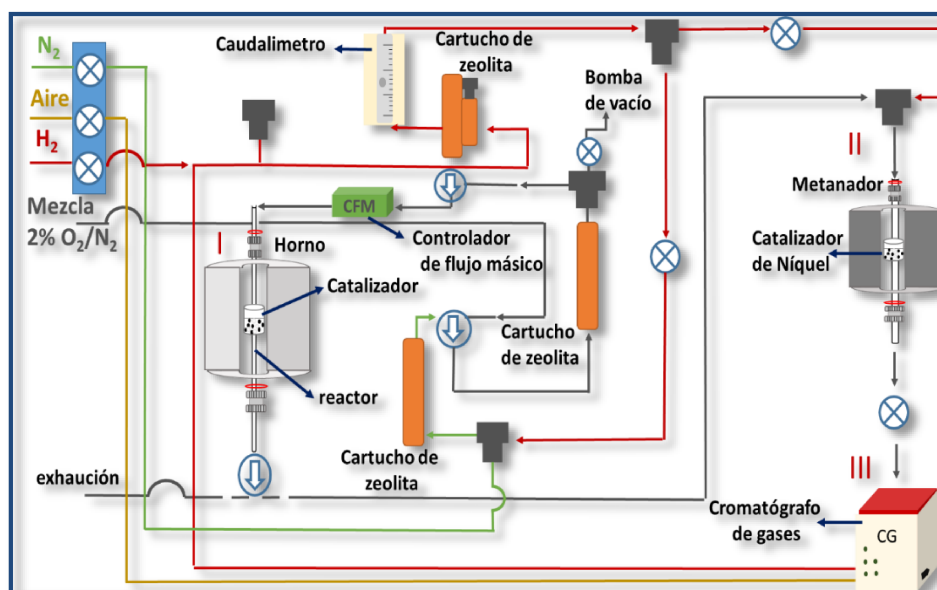


Figura III-16. Equipo de oxidación a temperatura programada

III.6. Referencias

- [1]. Okuhara, T.; Nishimura, T.; Misono, M., Novel microporous solid "Superacids": $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($2 \leq x \leq 3$). *Studies in Surface Science and Catalysis* **1996**, *101*, 581-590.
- [2]. Chen, F. R.; Coudurier, G.; Joly, J. F.; Vedrine, J. C., Superacid and Catalytic Properties of Sulfated Zirconia. *Journal of Catalysis* **1993**, *143* (2), 616-626.
- [3]. Reddy, B. M.; Sreekanth, P. M.; Lakshmanan, P., Sulfated zirconia as an efficient catalyst for organic synthesis and transformation reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *237* (1), 93-100.
- [4]. Policano, M.; Rivaldi, J. D.; Castro, H.; Melo Carneiro, L., *Simultaneous esterification and transesterification of andiroba oil using niobium oxide-sulfate as catalyst*. **2016**; Vol. 2, p 175-184.
- [5]. http://america.iza-structure.org/IZA-SC/material_tm.php?STC=MFI. (accessed 22/01/2019).
- [6]. Cejka Jiri, B. H. v., *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*. 1st edition ed.; Elsevier Science: **2005**; Vol. 157, p 50.
- [7]. Moshoeshoe. M , N.-T. M., Obuseng. V, A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science* **2017**, 196-221.
- [8]. Baur, W. H.; Fischer, R. X., BEA. In *Zeolite Structure Codes ABW to CZP*, Baur, W. H.; Fischer, R. X., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2000**; pp 284-289.
- [9]. Díaz-Cabañas, M. J.; Corma, A.; Moliner, M.; Cantín, Á.; Jordá, J. L.; Zhang, D.; Sun, J.; Jansson, K.; Hovmöller, S.; Zou, X., Synthesis and structure of polymorph B of Beta zeolite. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Gédéon, A.; Massiani, P.; Babonneau, F., Eds. Elsevier: **2008**; Vol. 174, pp 233-236.
- [10]. Jansen, J. C.; Creighton, E. J.; Njo, S. L.; van Koningsveld, H.; van Bekkum, H., On the remarkable behaviour of zeolite Beta in acid catalysis. *Catalysis Today* **1997**, *38* (2), 205-212.
- [11]. Bárcia, P. S.; Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E., Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *79* (1), 145-163.
- [12]. http://america.iza-structure.org/IZA-SC/material_tm.php?STC=BEA. (accessed 23/01/2019).
- [13]. Julbe, A.; Drobek, M., Zeolite Y Type. **2016**; pp 2060-2061.

- [14]. Kim, H. S.; Yoon, K. B., Preparation and characterization of CdS and PbS quantum dots in zeolite Y and their applications for nonlinear optical materials and solar cell. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, 263-264, 239-256.
- [15]. Cloos, P.; Herbillon, A.; J. Fripiat, J., *Structural Organization in Amorphous Silico-Aluminas*. **1969**; Vol. 17, p 279-287.
- [16]. Perrott, K., *Surface Charge Characteristics of Amorphous Aluminosilicates*. **1977**; Vol. 25, p 417-421.
- [17]. Kozhevnikov, I. V., Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chemical Reviews* **1998**, 98 (1), 171-198.
- [18]. Mizuno, N.; Misono, M., Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **1998**, 98 (1), 199-218.
- [19]. Abouzari-lotf, E.; Nasef, M. M.; Zakeri, M.; Ahmad, A.; Ripin, A., Composite Membranes Based on Heteropolyacids and Their Applications in Fuel Cells. In *Organic-Inorganic Composite Polymer Electrolyte Membranes: Preparation, Properties, and Fuel Cell Applications*, Inamuddin, D.; Mohammad, A.; Asiri, A. M., Eds. Springer International Publishing: Cham, **2017**; pp 99-131.
- [20]. Li, G.; Ding, Y.; Wang, J.; Wang, X.; Suo, J., New progress of Keggin and Wells–Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 262 (1), 67-76.
- [21]. Turner, J.; Pern, J.; Herring, A.; Garland, N., *VII.B.10 Advanced Fuel Cell Membranes Based on Heteropolyacids*. **2004**.
- [22]. Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M., Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. In *Advances in Catalysis*, Eley, D. D.; Haag, W. O.; Gates, B., Eds. Academic Press: **1996**; Vol. 41, pp 113-252.
- [23]. Arata, K., Solid Superacids. In *Advances in Catalysis*, Eley, D. D.; Pines, H.; Weisz, P. B., Eds. Academic Press: **1990**; Vol. 37, pp 165-211.
- [24]. Clearfield, A.; Serrette, G. P. D.; Khazi-Syed, A. H., Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia. *Catalysis Today* **1994**, 20 (2), 295-312.
- [25]. Song, X.; Sayari, A., Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress. *Catalysis Reviews* **1996**, 38 (3), 329-412.
- [26]. <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Amberlyst-35-wet-L.pdf>. (accessed 24/01/2019).
- [27]. Coutinho, F. M. B.; Rezende, S. M.; Soares, B. G., Characterization of sulfonated poly(styrene–divinylbenzene) and poly(divinylbenzene) and its application as catalysts in esterification reaction. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102 (4), 3616-3627.

- [28]. Murcia-Mascarós, S., In *Técnicas de análisis y caracterización. Difracción de rayos X*. Instituto de catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid **2002**; pp 402-405.
- [29]. William Smith; Hashemi, J., *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Fourth ed.; McGraw-Hill interamericana: **2006**.
- [30]. <http://www.iza-structure.org/databases/>. (accessed **26-10-2019**).
- [31]. <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> (accessed **26-10-2019**).
- [32]. Lippens, B. C.; de Boer, J. H., Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis* **1965**, 4 (3), 319-323.
- [33]. Mintova, S.; Čejka, J., Chapter 9 - Micro/Mesoporous Composites. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Čejka, J.; van Bekkum, H.; Corma, A.; Schüth, F., Eds. Elsevier: **2007**; Vol. 168, pp 301-VI.
- [34]. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B., Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **1998**, 41 (1), 207-219.
- [35]. Skoog D, H. F., Nieman. T, Principios de análisis instrumental In *Cap 6- Introducción a los métodos espectrométricos, Cap 9-Espectrometría de absorción atómica y fluorescencia atómica* Quinta ed.; McGrawHill, Ed. España **2001**; pp 141,259.
- [36]. Izquierdo, M. F., In *Técnicas de análisis y caracterización. Análisis químico: Espectroscopía de absorción y emisión atómica preparación de muestras. Análisis de muestras.*, Instituto de catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid **2002**; pp 330-393.
- [37]. Skoog D, H. F., Nieman. T, Principios de análisis instrumental. In *Cap 10 - Espectrometría de emisión atómica* Quinta ed.; McGrawHill, Ed. España **2001**; pp 245-260.
- [38]. Skoog D, H. F., Nieman. T, Principios de análisis instrumental. In *Cap 12- Espectrometría atómica de rayos X*, Quinta ed.; McGrawHill, Ed. España **2001**; p 297.
- [39]. Lacey, A. L. d.; Álvarez, C. M., Técnicas de análisis y caracterización. Espectroscopía infrarroja (IR) Instituto de catálisis y Petroleoquímica, C., Madrid Ed. **2002**; pp 153-161.
- [40]. Peter R. Griffiths, J. A. D. H., James D. Winefordner *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Second ed.; **2007**.
- [41]. Parry, E. P., An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis* **1963**, 2 (5), 371-379.
- [42]. Emeis, C. A., Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* **1993**, 141 (2), 347-354.
- [43]. <http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx>. (accessed **21/08/2019**).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

FIQ

UNL

Contenido

IV.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....	IV-2
IV.1.1. Caracterización textural y química de los catalizadores	IV-2
IV.1.2. Caracterización estructural de los catalizadores.....	IV-9
IV.2. Caracterización de las propiedades ácidas	IV-13
IV.2.1. Caracterización ácida por FT-IR de piridina.....	IV-13
IV.2.2. Caracterización de sitios ácidos de naturaleza Brønsted por titulación potenciométrica.	IV-18
IV.3. Conclusiones.....	IV-20
IV.4. Referencias.....	IV-21

IV.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

IV.1.1. Caracterización textural y química de los catalizadores

Las isothermas de adsorción de los catalizadores zeolíticos, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ se muestran en la **Figura IV-1**. Las zeolitas HBEA, HZSM-5, NaY, y HY presentan una isoterma tipo I [1], característica de sólidos microporosos mostrando un incremento pronunciado en el volumen de adsorción a presiones relativas bajas. Para la zeolita HBEA se observa la formación de un ligero bucle de histéresis que indica la presencia de mesoporos en su estructura.

Los catalizadores $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ poseen una isoterma tipo IV característica de sólidos mesoporos, para el sólido $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ se observa un bucle de histéresis tipo H3 que se encuentra usualmente en sólidos que consiste de agregados o aglomerados de partículas que forman poros tipo rendija con forma y tamaño no uniforme [1].

En la **Figura IV-2**, se muestran las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para SiO_2 , heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ soportado (HPA/SiO_2) y CsHPA ($\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). Los sólidos SiO_2 y HPA/SiO_2 presentan una isoterma tipo IV características de sólidos mesoporosos en los que el bucle de histéresis está asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC este bucle corresponde a una histéresis tipo H1 asociada con materiales porosos que consisten de aglomerados o compactos de forma regular y distribución de tamaño de poro estrecha con poros en forma de cilindros. Las isothermas de los catalizadores HPA/SiO_2 con diferente contenido de HPA fueron similares. Para el caso del catalizador másico, CsHPA se observó igualmente una isoterma tipo IV con un bucle de histéresis tipo H2, atribuida a aglomerados o agregados con poros no uniformes en tamaño y forma. La isoterma obtenida coincide con los resultados previamente informados en literatura [2] para este mismo catalizador.

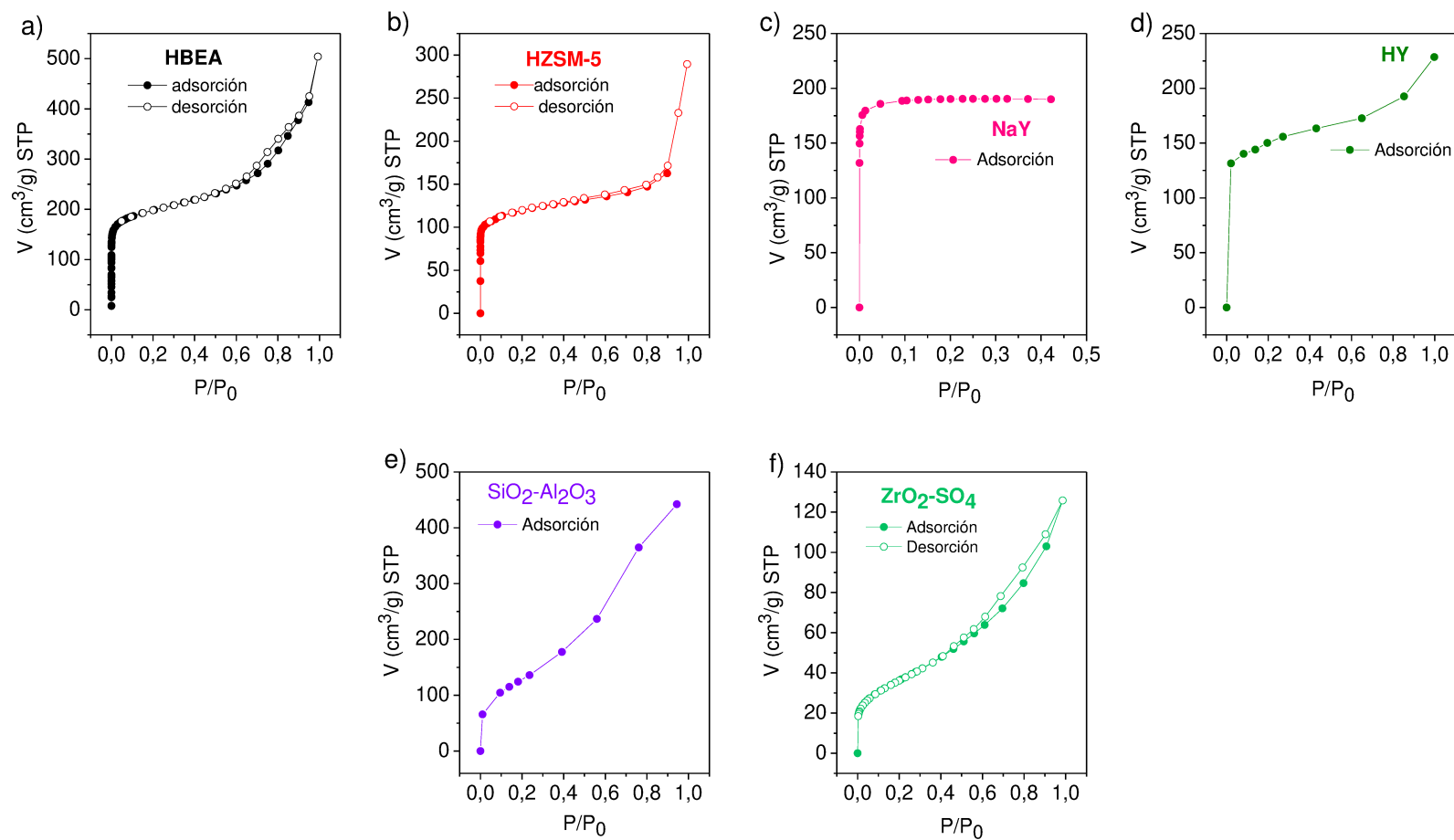


Figura IV-1. Isotherma de adsorción de nitrógeno para los siguientes catalizadores a) HBEA, b) HZSM-5, c) NaY, d) HY, e) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y f) $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$

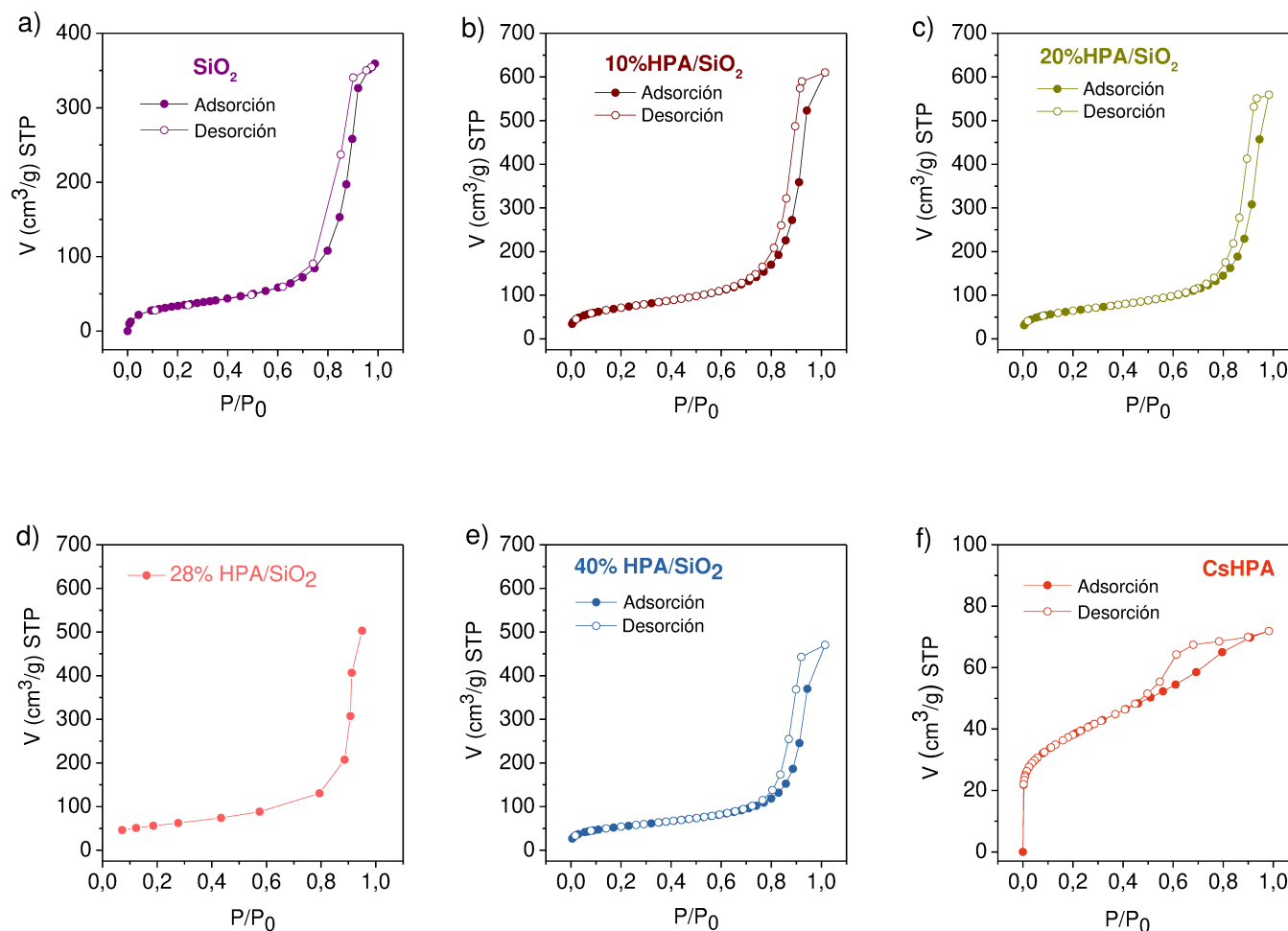


Figura IV-2. Isothermas de adsorción de nitrógeno para el SiO_2 y diferentes heteropoliácidos **a)** SiO_2 , **b)** 10 % HPA/ SiO_2 , **c)** 20 % HPA/ SiO_2 , **d)** 28 % HPA/ SiO_2 , **e)** 40 % HPA/ SiO_2 y **f)** CsHPA

Las superficies específicas (S_{BET}) y tamaños medio de poro calculados a partir de las isotermas obtenidas junto con la composición química de las zeolitas se resumen en la **Tabla IV-1**.

La superficie específica de las diferentes zeolitas mostró valores entre 300 m²/g y 560 m²/g. Las tres zeolitas ZSM-5 (protónica, sódica e intercambiada con Zn) presentaron valores similares de superficie específica (317-350 m²/g) mostrando que los diferentes intercambios iónicos y tratamientos térmicos realizados no afectaron su estructura porosa. Para el caso de las zeolitas HY se observó una ligera disminución de la superficie específica después de los respectivos intercambios iónicos en comparación con la zeolita de partida (NaY). Con respecto a los catalizadores HPA/SiO₂, la superficie específica, varió entre 228 y 172 m²/g al incrementar de 10 a 40 % el contenido de HPA. La incorporación de 10 a 28 % de HPA sobre SiO₂ provocó una ligera disminución en la superficie específica del soporte, mientras que la adición de un mayor porcentaje (40 %) causó una disminución marcada en el valor de este parámetro. La sal de Cs no estequiométrica del ácido tungstofosfórico (CsHPA) presentó una superficie específica comparable con el informado en otros trabajos [2-3]. Es importante remarcar que de acuerdo a lo informado en la literatura, la superficie específica del heteropoliácido (ácido sin sustituir) es baja (aproximadamente 5 m²/g) [4], por lo que en este aspecto, la incorporación de Cs en su estructura produce un incremento notorio en la superficie específica de este sólido.

Las zeolitas HY y ZnY poseen más átomos de Al en su estructura presentando bajas relaciones Si/Al (2,4), mientras que las demás zeolitas mostraron valores entre 12,5 y 20. El contenido determinado de HPA para los catalizadores soportados coincide con el esperado para cada muestra, indicando una incorporación efectiva del heteropoliácido en el sólido. Para el sólido CsHPA el contenido de HPA y Cs determinado fue 92,4 % y 8 % respectivamente, logrando obtener un sólido con la fórmula Cs₂HPW₁₂O₄₀. A pesar de que el sólido preparado tiene un contenido de Cs menor al esperado (fórmula teórica esperada Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀) éste presentó una alta acidez y una superficie específica (110 m²/g) cercana la informada para dicha sal (135 m²/g) [4].

En la **Figura IV-3 a-c**, se muestra la distribución de tamaño de poro para SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂-SO₄, SiO₂, HPA/SiO₂ (10-40 %HPA) y CsHPA determinada a partir de la isoterma de adsorción empleando el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) basado en la ecuación de Kelvin [1]. El catalizador SiO₂-Al₂O₃ presenta una distribución amplia de poros entre 20 y 100 Å. Para el catalizador ZrO₂-SO₄ se observa una distribución heterogénea de poros con un tamaño promedio en 44 Å (**Tabla IV-1**).

En el caso de los diferentes heteropoliácidos soportados (HPA/SiO₂) se observa dos zonas: una representada por poros con tamaño inferiores a 20 Å, y una segunda zona con una distribución de tamaño de poro entre 80 y 300 Å, con un tamaño de poro promedio similar (164-169Å), evidenciando la presencia de micro y mesoporos respectivamente similar a lo informado por Ferreira et al.[5]. No obstante, la mayor cantidad de poros se encuentran en la región de los mesoporos. El tamaño de poro promedio para los heteropoliácidos fue menor al obtenido para SiO₂ (213 Å), lo que sugiere un bloqueo de poros debido a la deposición de HPA. Para CsHPA se observa igualmente la presencia de micro y mesoporos. Para la región de los mesoporos se observa una distribución de tamaño de poro comprendida entre 30 y 60 Å, con un máximo centrado en 44,5 Å, similar al informado por Nakuto et al [2].

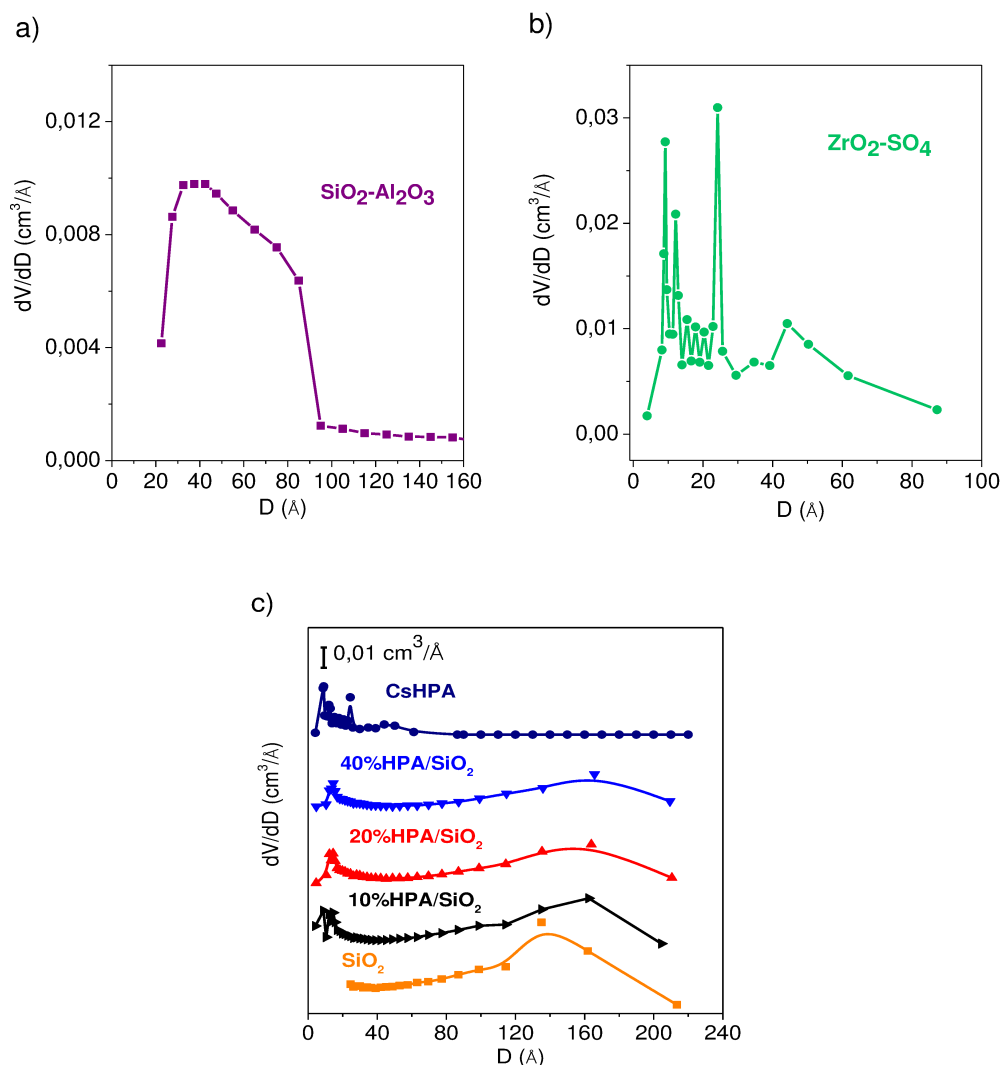


Figura IV-3 Distribución de tamaño de poro **a)** SiO₂-Al₂O₃ **b)** ZrO₂-SO₄ y **c)** HPA/SiO₂ (10- 40 % de HPA), SiO₂ y CsHPA.

Tabla IV-1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	Diámetro de poro (Å)	Si/Al	% HPA
HBEA	560	6,6x6,7; 5,6x5,6 ^a	12,5	--
HZSM-5	350	5,1x5,5; 5,3x5,6 ^a	20,0	--
ZnZSM-5	317	5,1x5,5; 5,3x5,6 ^a	20,0	--
NaZSM-5	330	5,1x5,5; 5,3x5,6 ^a	12,5	-
NaY	700	7,4x7,4 ^a	2,4	
HY	660	7,4x7,4 ^a	2,4	-
ZnY	537	7,4x7,4 ^a	2,4	-
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	540	40	16	-
ZrO ₂ -SO ₄	121	44	-	-
SiO ₂	247	213	-	-
10%HPA/SiO ₂	229	165	-	10,0
20%HPA/SiO ₂	205	168	-	19,9
28%HPA/SiO ₂	205	225	-	28
40%HPA/SiO ₂	172	169	-	39,9
CsHPA	110	50	-	92,4
Amberlyst 36	33 ^b	240 ^b	-	-

^a Base de datos para información estructural de zeolitas, IZA [6].

^b valores reportados en el catálogo del proveedor [7].

Las zeolitas estudiadas poseen diferente tamaño de poro, por ejemplo la zeolita Y (NaY, y HY) posee una estructura de canales de poros tridimensionales con un tamaño de poro de 7,4 Å y supercavidades (supercage) de aproximadamente 13 Å, en cuanto a la zeolita HBEA su estructura porosa tridimensional consiste de canales rectos y sinusoidales con un tamaño de poro de 6,7 x 6,6 Å y 6,6 x 5,6 Å respectivamente, mientras que las zeolitas ZSM-5 poseen dos tipos de canales con dimensiones 5,1x5,5 Å y 5,3x5,6 Å presentando el menor tamaño de poro de las zeolitas estudiadas. Los catalizadores de naturaleza no zeolítica mostraron tamaños de poro en el rango de los mesoporos; el catalizador comercial (Amberlyst 36) posee un tamaño de poro superior a los demás catalizadores.

El volumen de microporos y el área externa de las diferentes zeolitas se obtuvieron mediante el método de t-plot, graficando el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro t calculado a partir de la ecuación de De Boer tal como se explicó en el Capítulo III. Esta ecuación es muy utilizada y ampliamente aceptada para correlacionar, en el caso de materiales zeolíticos, el parámetro t con el valor de presión relativa medida durante la experiencia de fisisorción de N₂ [1]. En la **Figura IV-4.** se muestra la determinación del volumen de microporos para las zeolitas HBEA, HZSM-5 y HY. La

ordenada al origen en cada gráfica corresponde al volumen de microporos y la pendiente de la recta representa el área externa (área no asociada a microporos).

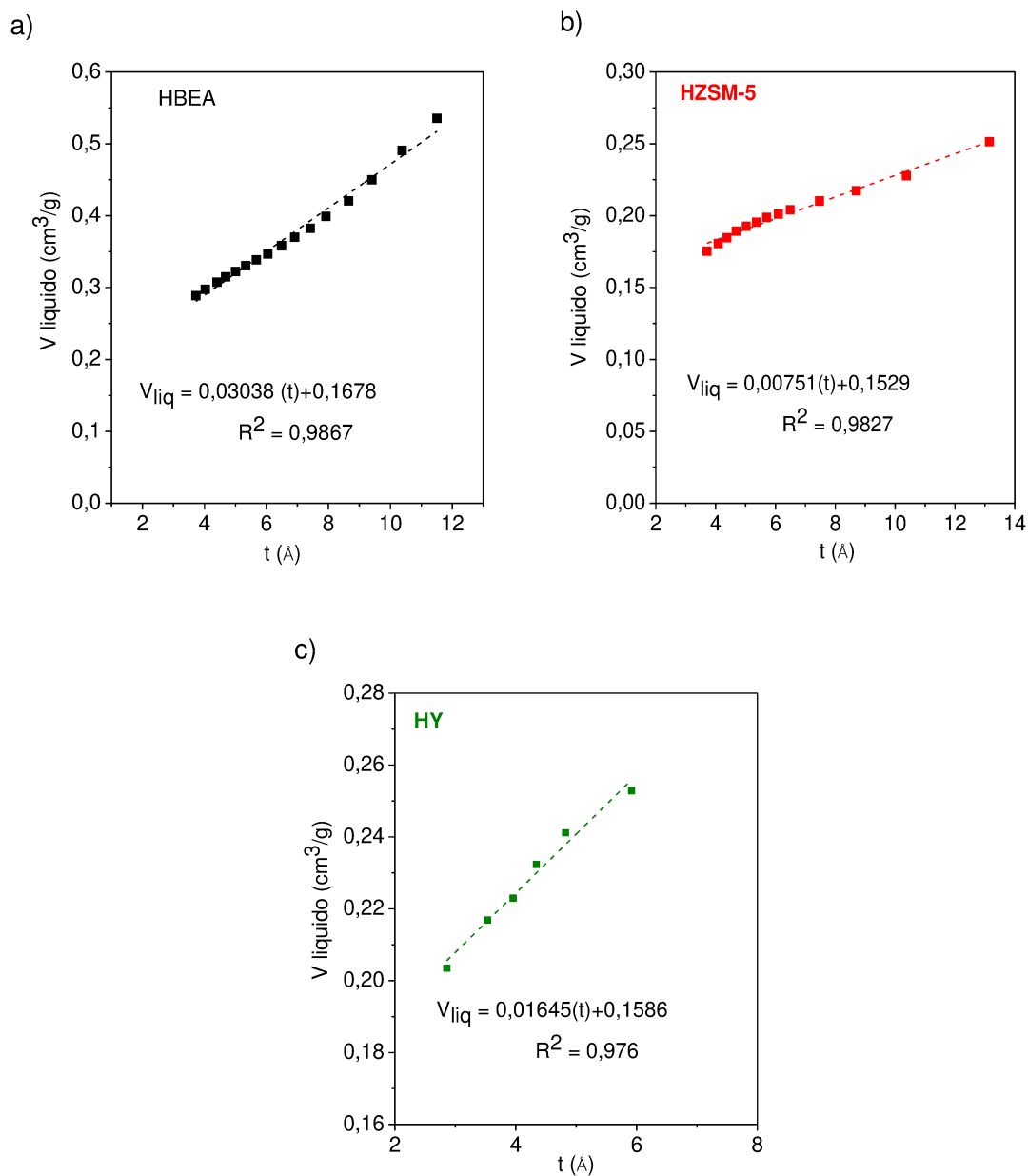


Figura IV-3. Método t- plot para la determinación del volumen microporoso para las diferentes zeolitas **a)** HBEA, **b)** HZSM-5, **c)** HY.

Los resultados de superficie externa y volumen de microporos obtenidos de las figuras anteriores se resumen en la **Tabla IV-2**. El área superficial atribuida a los microporos se determinó a partir de la diferencia entre la superficie específica S_{BET} y la superficie externa.

HY presentó la mayor superficie específica ($S_{\text{BET}} = 660 \text{ m}^2/\text{g}$). El área asociada a microporos ($S_{\text{microporos}}$) fue superior sobre la zeolita HY en comparación con la obtenida para las demás zeolitas. El volumen de microporos fue similar para la mayoría de la zeolitas ($V_{\text{microporos}} = 0,15\text{-}0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$).

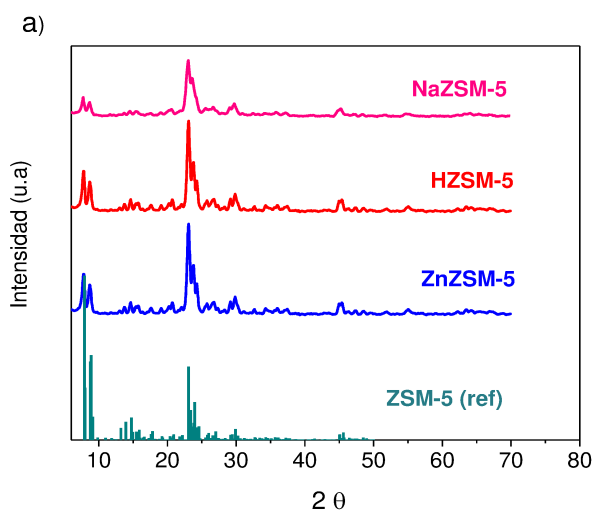
Tabla IV-2. Superficie específica, externa y volumen de microporos para las diferentes zeolitas.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	S_{externa} (m^2/g)	$S_{\text{microporos}}$ (m^2/g)	$V_{\text{microporos}}$ (cm^3/g)
HBEA	560	303,8	256,2	0,168
HZSM-5	350	75,1	274,9	0,153
HY	660	164,5	495,5	0,159

IV.1.2. Caracterización estructural de los catalizadores

Los difractogramas de rayos X de las diferentes zeolitas se muestran en la **Figura IV-5 a-c**. Los patrones de difracción fueron comparados con el respectivo patrón de una muestra de referencia para cada tipo de zeolita (ZSM-5, BEA, FAU) [6] observándose las señales características de la estructura cristalina.

Por otra parte, no se observó una diferencia apreciable en los patrones de difracción de las muestras ZSM-5 luego de los intercambios con Zn^{2+} . (**Figura IV-5a.**). Los difractogramas de las zeolitas HY y ZnY fueron similares al obtenido sobre NaY, lo que permite evidenciar que el intercambio no alteró la estructura de la zeolita de partida.



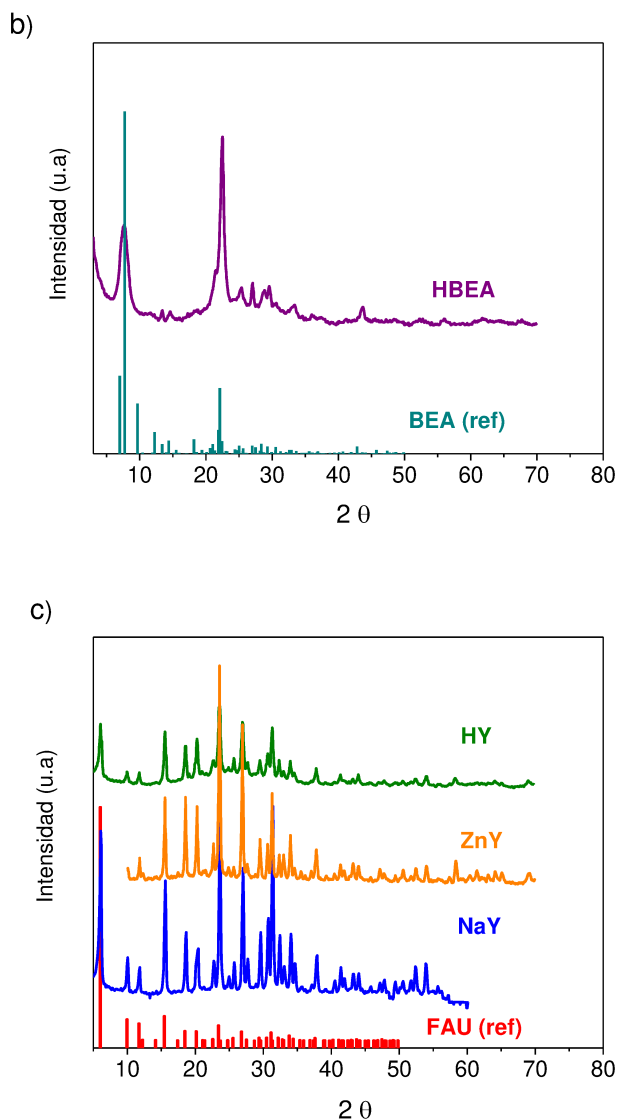


Figura IV-5 Difractogramas de rayos X de zeolitas **a)** HZSM-5, ZnZSM-5 y NaZSM-5, **b)** HBEA, **c)** NaY, ZnY y HY.

Los difractogramas de los catalizadores no zeolíticos se muestran en la **Figura IV-6 a-c**. En la **Figura IV-6a**, se muestra el difractograma obtenido para los sólidos SiO_2 , Al_2O_3 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. El difractograma del catalizador $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra una señal ancha con un máximo alrededor de $2\theta=22\text{-}23^\circ$ que coincide con la obtenida para el sólido SiO_2 , lo que permite indicar que este catalizador presenta una estructura amorfa y una alta dispersión de Al_2O_3 en su estructura.

En la **Figura IV-6b**, se muestran los difractogramas del soporte SiO_2 , ácido tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HPA), ácido tungstofosfórico soportado (10-40% HPA/ SiO_2) y la sal de Cs no estequiométrica del ácido tungstofosfórico (CsHPA).

El difractograma del sólido $\text{HPA} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ muestra los 4 rangos de señales de difracción en $2\theta = 7-10^\circ$, $16-22^\circ$, $25-30^\circ$ y $33-38^\circ$ característicos de los aniones que conforman la estructura Keggin dentro del heteropoliácido [8-9]. Para los sólidos con un contenido de HPA entre 10 y 20 % se observa una única señal ancha que corresponde al soporte (halo amorfo de la SiO_2), lo que evidencia una alta dispersión del ácido tungstofosfórico en la superficie de la sílice. Para los sólidos con un contenido de HPA mayor a 20 %, se aprecian señales de difracción en $2\theta = 9,5^\circ$, $24,5^\circ$, $28,5^\circ$ y $33,9^\circ$ y 37° que confirman la presencia de las fases cristalinas de HPA; una disminución apreciable en la intensidad de las señales sugiere la dispersión de estas fases en la superficie del soporte o que la proporción del total del HPA soportado en la sílice presente como fase cristalina es baja.

El difractograma del catalizador CsHPA muestra las señales asociadas a la estructura cristalográfica que adquieren los arreglos de los aniones Keggin y cationes H^+ y Cs^+ . En contraste con el difractograma del sólido HPA se observa un ligero corrimiento en la señales de difracción a valores de 2θ más altos debido a la contracción de la celda unitaria ocasionada por la sustitución parcial de los iones H_5O_2^+ del sólido por iones Cs^+ [3]. Por otra parte, el difractograma obtenido fue similar al obtenido por Abdullah et al.[10] confirmando la obtención de la estructura cristalina del catalizador CsHPA.

En la **Figura IV-6c.** se muestra el difractograma de los sólidos ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ y dos patrones de referencia ZrO_2 (fase monoclinica, data base code amcsd 09231)[7] y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ (fase tetragonal, ICDD card No 140534). El difractograma del sólido ZrO_2 muestra una mezcla de fases cristalinas monoclinica y tetragonal. Con respecto al difractograma $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ se observa la formación preferencial de la fase tetragonal. Los resultados obtenidos coinciden con lo informado por Reddy et al.[11], quienes señalan que el proceso de impregnación con los iones sulfato durante la síntesis provoca una modificación de la zirconia pasando de la fase monoclinica a la fase tetragonal

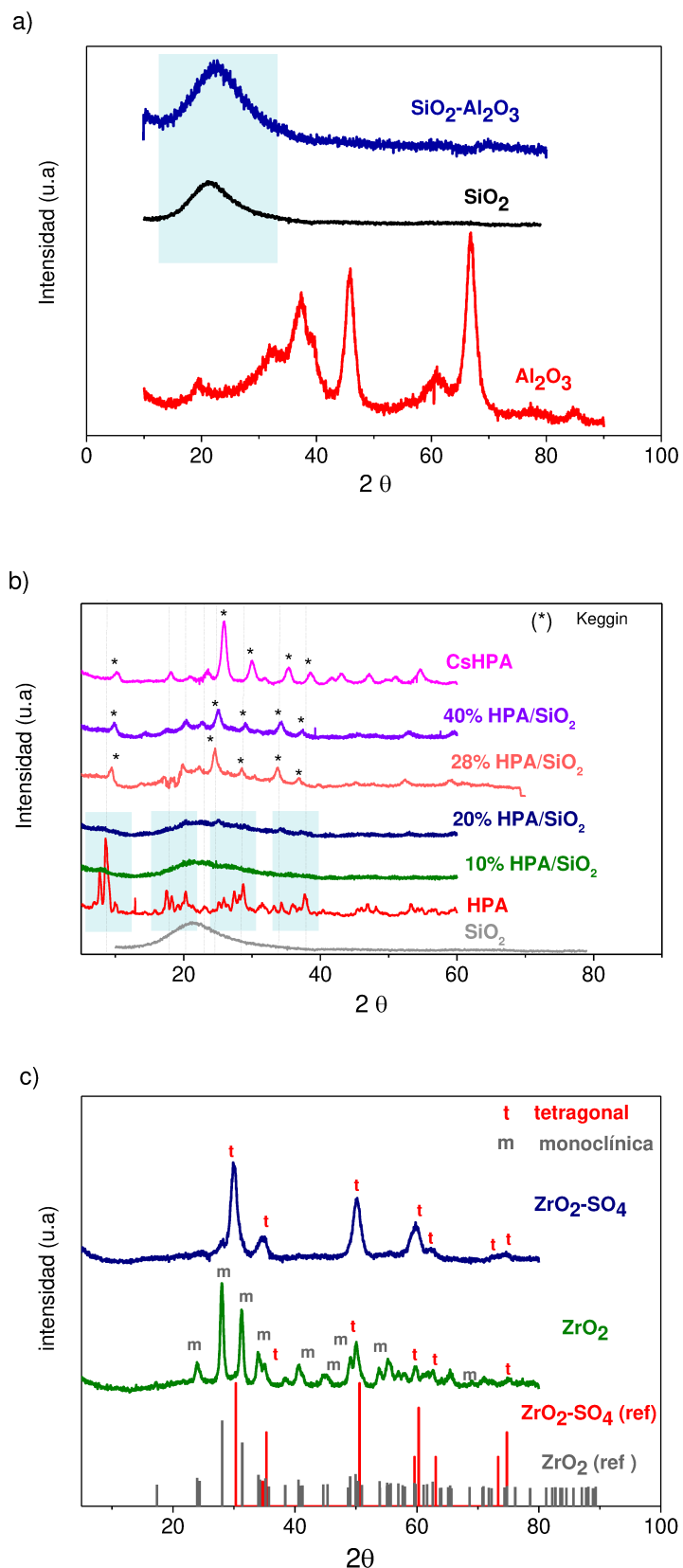


Figura IV-6a-c. Patrón de difracción de rayos X de catalizadores no zeolíticos **a)** Al_2O_3 , SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ **b)** SiO_2 , HPA, 10-40%HPA· $\text{XH}_2\text{O/SiO}_2$, CsHPA y **c)** ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$

IV.2. Caracterización de las propiedades ácidas

IV.2.1. Caracterización ácida por FT-IR de piridina

En la **Figura IV-7 a-b** se muestran los espectros FT-IR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a 150°C para los diferentes catalizadores en la zona comprendida entre 1700 y 1400 cm^{-1} . La adsorción de la piridina en esta región permite identificar los sitios ácidos Lewis (L) y Brønsted (B). La banda de adsorción en el rango 1440-1460 cm^{-1} es atribuida a la adsorción de la piridina sobre sitios Lewis, mientras que una banda en 1540 cm^{-1} corresponde a la interacción de la piridina con sitios ácidos de naturaleza Brønsted. Las bandas de adsorción en la región de 1600 cm^{-1} son asociadas a piridina adsorbida sobre sitios ácidos Lewis (1600 cm^{-1} , sitios Na^+ de naturaleza débil y 1625 cm^{-1} , sitios Al^{3+} de naturaleza fuerte) y sitios Brønsted (1634 cm^{-1}) [12-13].

En la **Figura IV-7 a.** se muestra los espectros FT-IR de las diferentes zeolitas. La zeolita HBEA presenta ambos tipos de sitios ácidos: Brønsted (1540 cm^{-1}) y Lewis (1445 cm^{-1}). La banda característica de los sitios ácidos de Lewis corresponde a la adsorción de piridina sobre Al^{3+} de acuerdo con lo informado previamente en literatura [12-14-16]. Para el caso de la zeolita HZSM-5 se observa igualmente la presencia de ambos tipos de sitios ácidos (B y L); particularmente, la banda atribuida a la presencia de sitios Lewis en la zona de 1440-1460 cm^{-1} se divide en dos bandas que corresponden a la adsorción de piridina sobre Al^{3+} (1455 cm^{-1}) y Na^+ (1445 cm^{-1}). El espectro de adsorción sobre NaZSM-5 muestra principalmente sitios ácidos de naturaleza Lewis que al igual a lo observado sobre el catalizador HZSM-5 se divide en dos bandas atribuidas a la adsorción de piridina sobre sitios Lewis de distinta naturaleza (cationes sodio y aluminio). El espectro IR obtenido sobre la zeolita ZnZSM-5 presenta sitios Brønsted y Lewis, y a diferencia de lo observado en espectro del catalizador HZSM-5 en la zona característica de las bandas correspondientes a los sitios Lewis, solo se evidenció una única banda en 1455 cm^{-1} atribuida a la adsorción de piridina sobre sitios Al^{3+} y Zn^{2+} (la posición de la banda de adsorción de piridina sobre Al^{3+} y Zn^{2+} es similar [17]). La aparición de una banda aguda en 1615 cm^{-1} evidencia también la presencia de iones Zn^{2+} . Con respecto a la zeolita HY, se observa que este catalizador presenta tanto sitios Brønsted como Lewis siendo predominante la presencia de estos últimos asociados a la presencia de aluminio tricoordinado, similar a lo informado en la literatura [18]. La comparación del espectro de HY con el obtenido para NaY, muestra que el triple intercambio de iones sodio por cationes H^+ durante la síntesis causa la desaparición de la banda de adsorción en 1445 cm^{-1} asociada a Na^+ . Finalmente la zeolita ZnY muestra principalmente sitios

de naturaleza Lewis, la banda aguda predominante centrada en 1452 cm^{-1} evidencia la presencia de Zn^{2+} y Al^{3+} en la estructura del material. La banda centrada en 1612 cm^{-1} se debe también a la sustitución de cationes sodio por cationes zinc durante la preparación de la zeolita [19-20].

En la **Figura IV-7-b.** se muestran los espectros de adsorción de piridina sobre catalizadores no zeolíticos. El espectro IR de $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ muestra la presencia de ambos tipos de sitios ácidos B y L, siendo predominante éstos últimos debido a la presencia de Al^{3+} (1455 cm^{-1}). Para el catalizador $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ se observa también la presencia de ambos tipos de sitios ácidos. La estructura química de este sólido aún no es clara, en la literatura existe una discusión amplia de diferentes modelos planteados para explicar la naturaleza química de estos sitios ácidos [21-23]. Por ejemplo el modelo propuesto por Arata et al. [21] señala que los sitios Lewis se deben a la presencia de Zr^{4+} mientras que el modelo planteado por Clearfield sugiere que los sitios ácidos de Lewis son vacancias de oxígeno (iones zirconia insaturados) que se generan por la pérdida de agua entre dos átomos de Zr [22]. En cuanto a la naturaleza química de los sitios ácidos de Brønsted, el modelo de Arata et al. plantea la formación de estos sitios a través de la conversión de los sitios ácidos de Lewis en presencia de agua vía transferencia de protones mientras que, en el modelo de Clearfield los grupos bisulfito actúan como sitios ácidos de Brønsted.

Los espectros FT-IR de los heteropoliácidos soportados (HPA/SiO_2) muestran las bandas de adsorción típicas del ion piridinio formado sobre sitios ácidos de Brønsted debido a los H^+ incorporados junto con los aniones al impregnar la sílice, estos H^+ pueden estar interaccionando con los oxígenos del anión Keggin o con los grupos Si-OH , Si-O , u otros similares. Una banda débil asociada a la coordinación de piridina sobre sitios ácidos de Lewis (1450 cm^{-1}), lo que sugiere que durante la impregnación del HPA sobre SiO_2 el heteropoliácido parcialmente se transforma en estructuras lacunares (PW_{12} o P_2W_{17}) o especies insaturadas (P_2W_{12} o P_2W_{21}) de carácter ácido de Lewis formadas por la interacción con el soporte [24]. La banda correspondiente a los sitios ácidos de Brønsted incrementa como es de esperarse con el contenido de HPA en el catalizador.

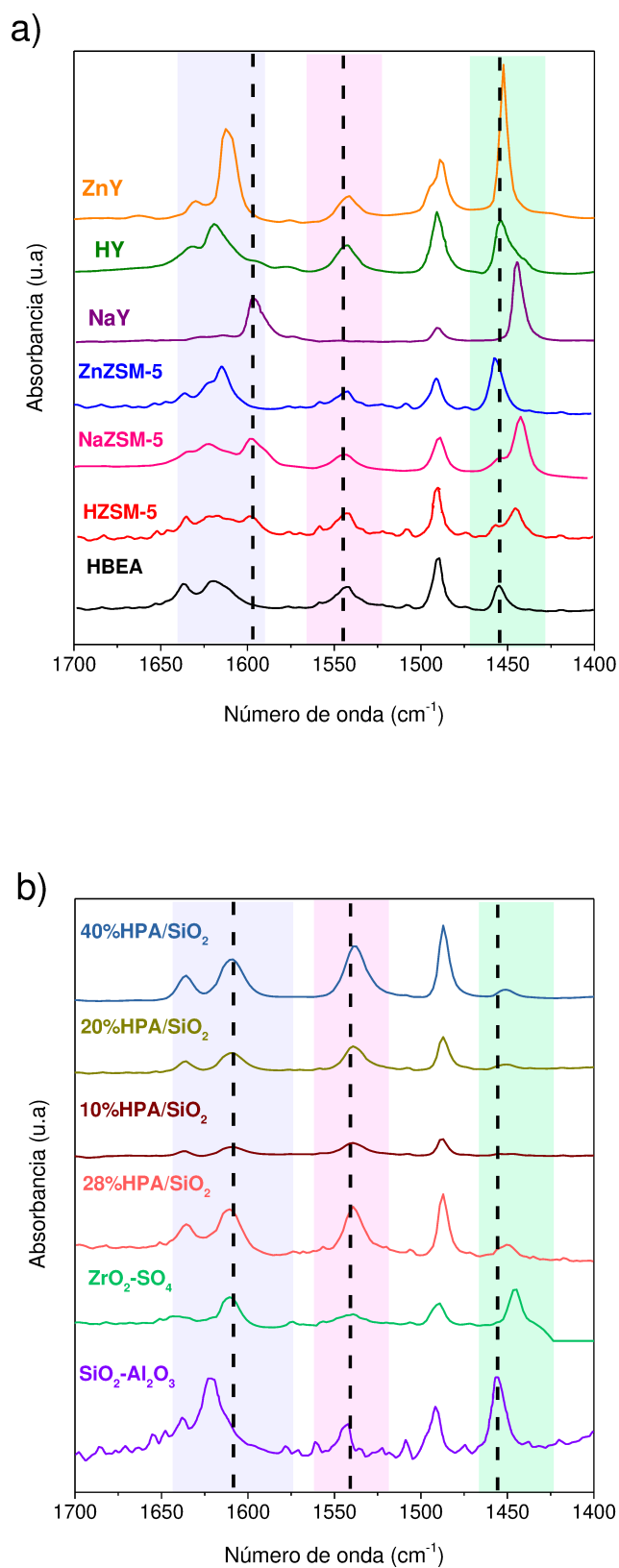


Figura IV-7. Espectros infrarrojo de piridina adsorbida a 25 °C y evacuada a 150 °C **a)** zeolitas y **b)** catalizadores no zeolíticos.

En la **Tabla IV-3** se muestran además las relaciones entre las concentraciones de sitios ácidos de tipo Brønsted y Lewis (C_B/C_L) calculadas partir de la integración de las bandas correspondientes tal como se explicó en el Capítulo III. De acuerdo a los resultados obtenidos luego de evacuar a 150 °C, los catalizadores se pueden agrupar en tres grupos teniendo en cuenta la concentración de sitios L y B: i) Catalizadores que contienen principalmente sitios ácidos Brønsted (HPA/SiO₂, $C_B/C_L=10-20$), ii) Catalizadores con concentraciones similares de sitios Brønsted y Lewis (HY, HZSM-5, HBEA, $C_B/C_L = 1-5$) y iii) Catalizadores con mayor concentración de sitios ácidos Lewis que Brønsted (SiO₂-Al₂O₃, NaZSM-5, ZnY, ZnSM-5 y ZrO₂-SO₄ $C_B/C_L = 0,1-1$).

La fuerza de ambos tipos de sitios ácidos de los catalizadores se evaluó cuantificando dichos sitios luego de evacuar piridina a temperaturas crecientes ($T_{\text{evacuación}} = 150^\circ\text{C}$, 300 °C y 450°C, excepto para los heteropoliácidos cuya temperatura máxima de evacuación fue 200 °C. Las concentraciones de los sitios ácidos de naturaleza Brønsted y Lewis (C_B y C_L) se calcularon a partir de la integración de las bandas características en 1540-1550 cm⁻¹ y 1440-1460 cm⁻¹ respectivamente utilizando las ecuaciones obtenidas por Emeis [25].

La evolución de la concentración de sitios ácidos Lewis al variar la temperatura de evacuación se muestra en la **Figura IV-8. y Tabla IV-3**. Todos los heteropoliácidos mostraron una concentración baja de sitios ácidos de Lewis ($C_L < 16 \mu\text{mol/g}$). A 150 °C, los sólidos, ZrO₂-SO₄, SiO₂-Al₂O₃, HBEA, HZSM-5 y NaZSM-5 mostraron una concentración de sitios ácidos Lewis entre 63,5 y 200 $\mu\text{mol/g}$, mientras que la zeolita HY mostró una C_L ligeramente mayor (217,5 $\mu\text{mol/g}$). Las zeolitas ZnZSM-5 y ZnY mostraron la mayor concentración de sitios L ($C_L = 348$ y 424,5 $\mu\text{mol/g}$). Un incremento en la temperatura de evacuación mostró que los catalizadores SiO₂-Al₂O₃, HZSM-5, ZnY y HY presentaron la mayor concentración de sitios Lewis (C_L entre 79 y 102 $\mu\text{mol/g}$) indicando que estos sitios son de naturaleza más fuerte.

La concentración de sitios ácidos Brønsted para diferentes temperaturas de evacuación de la piridina se muestran en la **Figura IV-9 y Tabla IV-3**. A 150 °C, los catalizadores ZnZSM-5, NaZSM-5, SiO₂-Al₂O₃ y ZrO₂-SO₄ presentaron una concentración baja de sitios ácidos Brønsted ($C_B < 100 \mu\text{mol/g}$). La concentración de sitios Brønsted de los catalizadores HPA soportados incrementan al aumentar la concentración. Para el caso de las zeolitas HY, HZSM-5 y HBEA se observó la mayor concentración de sitios ácidos B en un rango entre 216 y 305 $\mu\text{mol/g}$. Después de la evacuación a 200°C la concentración de sitios Brønsted disminuye ligeramente para los catalizadores HPA/SiO₂ mostrando que estos sitios son fuertes. Después de la evacuación a 450 °C, una cantidad significativa

de piridina permanece adsorbida sobre los sitios ácidos Brønsted de los catalizadores HBEA y HZSM-5 mostrando una elevada fuerza ácida de este tipo de sitios mientras que sobre los catalizadores HY, ZnY esta cantidad fue menor. Los catalizadores $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ y NaZSM-5 presentaron valores de C_B bajos luego de evacuar a altas temperaturas mostrando que esos sitios ácidos B tienen una menor fuerza ácida.

En resumen, las zeolitas protónicas HBEA y HZSM-5 mostraron los sitios ácidos Brønsted con mayor fuerza ácida, mientras que los sitios ácidos de Lewis más fuertes fueron observados sobre los catalizadores ZnZSM-5 y ZnY.

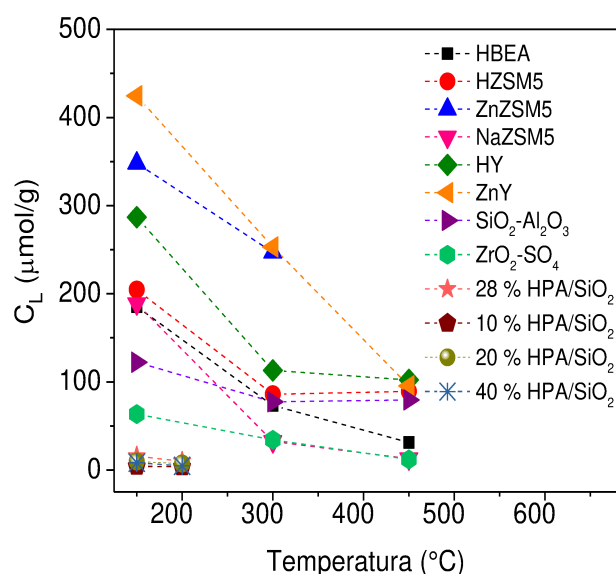


Figura IV-8. Concentración de sitios ácidos Lewis en función de la temperatura de evacuación de piridina para los diferentes catalizadores.

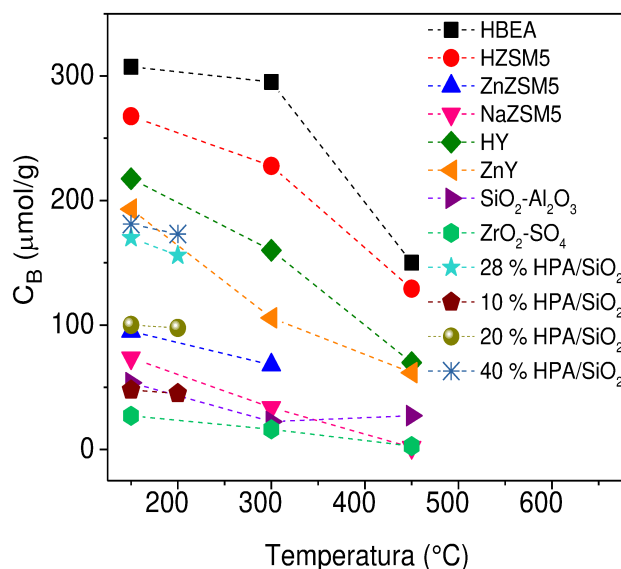


Figura IV-9. Concentración de sitios ácidos Brønsted en función de la temperatura de evacuación de piridina para los diferentes catalizadores.

Tabla IV-3. Concentración de sitios ácidos Brønsted (C_B) y Lewis (C_L) expresados en $\mu\text{mol/g}$ para diferentes temperaturas de evacuación de piridina sobre diferentes catalizadores.

Catalizador	150 °C			300 °C			450 °C		
	C_L	C_B	B/L	C_L	C_B	B/L	C_L	C_B	B/L
HBEA	185	307	1,6	73	295	4,0	31,3	150	4,8
HZSM-5	204	268	1,3	85,8	228	2,6	89,2	129	1,4
ZnZSM-5	348	167	0,5	247	68	0,3	--	--	--
NaZSM-5	189	73,7	0,39	32,4	33,7	1,0	12,8	1,8	0,14
HY	287	217,5	0,76	113	160	1,4	102	69,9	0,68
ZnY	424,5	193,4	0,45	253	106	0,42	95,4	62	0,65
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	122	53,8	0,44	77,3	22,5	0,29	79,4	27,3	0,34
$\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$	63,5	27,2	0,42	34,2	16,2	0,47	12,0	2,7	0,22
10%HPA/ SiO_2	4,14	48	11,6	3,58 ^a	45,1 ^a	12,6	--	--	--
20%HPA/ SiO_2	9,60	100	10,4	7,20 ^a	97,0 ^a	13,5	--	--	--
28%HPA/ SiO_2	15	170	11,3	9 ^a	156 ^a	17,3	--	--	--
40%HPA/ SiO_2	8,2	181	22,1	4,76 ^a	173,2 ^a	36,4	--	--	--

^a FT-IR de piridina adsorbida a 25 °C y evacuada a 200 °C.

IV.2.2. Caracterización de sitios ácidos de naturaleza Brønsted por titulación potenciométrica.

En la **Figura IV-10.** se muestra la concentración total de sitios ácidos de naturaleza Brønsted determinada por titulación potenciométrica. Los catalizadores HPA/ SiO_2 (con un contenido entre 10 y 20% de HPA), HZSM-5 y ZnY mostraron una concentración de sitios ácidos inferior a $5 \times 10^2 \mu\text{mol/g}$, mientras que la concentración de sitios ácidos para los catalizadores $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ y HBEA fue $7,2 \times 10^2$ y $8,0 \times 10^2 \mu\text{mol/g}$ respectivamente. La concentración de sitios Brønsted determinada para el sólido $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ es ligeramente alta ya que de acuerdo a la caracterización por FT-IR con adsorción de piridina éste catalizador presenta principalmente sitios ácidos de naturaleza Lewis, no obstante, como se mencionó anteriormente en el modelo planteado Arata et al. [21] en presencia de

agua algunos sitios Lewis podrían convertirse a sitios Brønsted, por lo que posiblemente durante la determinación potenciométrica pudo ocurrir esta conversión incrementando el número de sitios Brønsted para este catalizador. Para el caso de los catalizadores CsHPA, 40%HPA/SiO₂, Amberlyst 36 la concentración de sitios ácidos varió entre 1×10^3 $\mu\text{mol/g}$ y 4×10^3 $\mu\text{mol/g}$. El valor determinado de sitios Brønsted para la resina protónica Amberlyst 36 ($3,3 \times 10^3$ $\mu\text{mol/g}$) es cercano al informado por el proveedor [7]. De acuerdo con los resultados expuestos, 40 %HPA/SiO₂ y Amberlyst 36 fueron los catalizadores con mayor contenido de sitios ácidos de Brønsted; en este sentido cabe remarcar que estos últimos catalizadores presentaron una concentración de sitios Brønsted de un orden de magnitud superior al de las zeolitas convencionales.

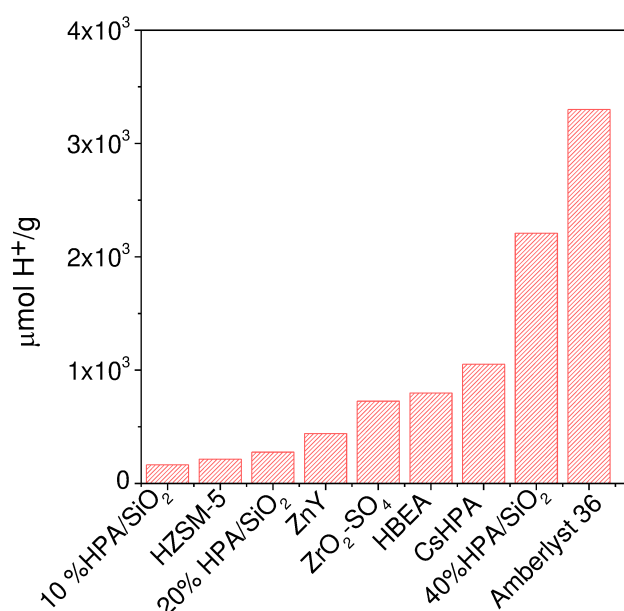


Figura IV-10. Concentración de sitios ácidos de Brønsted determinados por titulación potenciométrica.

IV.3. Conclusiones

La caracterización textural de los catalizadores evidenció para las zeolitas HBEA, ZSM-5 y HY y ZnY, isothermas tipo I característica de sólidos microporosos mientras que los sólidos no zeolíticos ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, HPA/ SiO_2 (10-40 %), CsHPA, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$, mostraron isothermas características de sólidos mesoporos. La superficie específica de las zeolitas varió entre 200 y 560 m^2/g mientras que los heteropoliácidos soportados (HPA/ SiO_2) y CsHPA mostraron valores de S_{BET} entre 230 y 110 m^2/g .

La caracterización estructural por difracción de rayos X, mostró las señales características de la estructura cristalina de las zeolitas HBEA, HY y ZSM-5. Las señales asociadas a la estructura cristalográfica que adquieren los arreglos de los aniones Keggin y cationes H^+ y Cs^+ confirmó la obtención de la estructura cristalina de los respectivos heteropoliácidos. Las señales de difracción para el sólido $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$, evidenció la formación preferencial de la fase tetragonal.

La caracterización de la naturaleza y densidad de los sitios ácidos por FTIR permitió agrupar los catalizadores en 3 grandes grupos: 1) Catalizadores con sitios ácidos de naturaleza Brønsted (HPA/ SiO_2 $C_B/C_L = 10\text{-}20$), 2) Catalizadores con concentraciones similares de sitios Brønsted y Lewis (HY, HZSM-5, HBEA, $C_B/C_L = 1\text{-}5$) y 3) Catalizadores con mayor concentración de sitios ácidos Lewis que Brønsted ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, NaZSM-5, ZnY y ZnSM-5, $C_B/C_L = 0,1\text{-}1$).

Respecto a la fuerza de los sitios ácidos, los catalizadores ZnZSM-5 y ZnY presentaron los sitios ácidos de Lewis más fuertes. En contraste, los catalizadores HBEA y HZSM-5 mostraron los sitios ácidos Brønsted más fuertes. Los catalizadores heteropoliácidos (10-40% HPA/ SiO_2) presentaron sitios ácidos de Brønsted fuertes.

La determinación de la concentración de sitios ácidos de naturaleza Brønsted por titulación potenciométrica mostró que los catalizadores CsHPA, 40%HPA/ SiO_2 y Amberlyst 36 presentaron la mayor concentración de este tipo de sitios ácidos.

IV.4. Referencias

- [1]. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B., Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **1998**, *41* (1), 207-219.
- [2]. Nakato, T.; Toyoshi, Y.; Kimura, M.; Okuhara, T., Unique catalysis of an acidic salt of heteropoly acid, Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀, consisting of microcrystallites. *Catalysis Today* **1999**, *52* (1), 23-28.
- [3]. Soled, S.; Miseo, S.; McVicker, G.; Gates, W. E.; Gutierrez, A.; Paes, J., Preparation and catalytic properties of supported heteropolyacid salts. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* **1996**, *64* (2), 247-254.
- [4]. Okuhara, T.; Nishimura, T.; Misono, M., Novel microporous solid "Superacids": Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (2 ≤ x ≤ 3). *Studies in Surface Science and Catalysis* **1996**, *101*, 581-590.
- [5]. Ferreira, P.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Castanheiro, J. E., Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *98* (1), 94-99.
- [6]. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [7]. <https://www.sigmaaldrich.com>. (accessed **11-10-2019**).
- [8]. Sang, X.; Wu, Q., Synthesis and conductivity of decatungstodivanadogermanic heteropoly acid. *Materials Research Bulletin* **2004**, *39* (14), 2329-2335.
- [9]. Romanelli, G.; Autino, J. C.; Vázquez, P.; Pizzio, L.; Blanco, M.; Cáceres, C., A suitable synthesis of azlactones (4-benzylidene-2-phenyloxazolin-5-ones and 4-alkylidene-2-phenyloxazolin-5-ones) catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *352* (1), 208-213.
- [10]. Abdullah, F. Z.; Maamor, A.; Daud, N. A.; Hamid, S. B. A., Selective synthesis of peg-monoester using cesium heteropoly acid as heterogeneous catalyst *Química Nova* **2017**, *40*, 506-512.
- [11]. Reddy, B. M.; Sreekanth, P. M.; Lakshmanan, P., Sulfated zirconia as an efficient catalyst for organic synthesis and transformation reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *237* (1), 93-100.
- [12]. Parry, E. P., An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis* **1963**, *2* (5), 371-379.
- [13]. Lercher, J.; Jentys, A., Chapter 13 Infrared and raman spectroscopy for characterizing zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis - STUD SURF SCI CATAL* **2007**, *168*, 435-476.

- [14]. Ward, J. W., The nature of active sites on zeolites: III. The alkali and alkaline earth ion-exchanged forms. *Journal of Catalysis* **1968**, *10* (1), 34-46.
- [15]. Knözinger, H., Specific Poisoning and Characterization of Catalytically Active Oxide Surfaces. In *Advances in Catalysis*, Eley, D. D.; Pines, H.; Weisz, P. B., Eds. Academic Press: **1976**; Vol. 25, pp 184-271.
- [16]. Busca, G., Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. *Catalysis Today* **1998**, *41* (1), 191-206.
- [17]. Penzien, J.; Abraham, A.; van Bokhoven, J. A.; Jentys, A.; Müller, T. E.; Sievers, C.; Lercher, J. A., Generation and Characterization of Well-Defined Zn²⁺ Lewis Acid Sites in Ion Exchanged Zeolite BEA. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (13), 4116-4126.
- [18]. Boréave, A.; Auroux, A.; Guimon, C., Nature and strength of acid sites in HY zeolites: a multitechnical approach. *Microporous Materials* **1997**, *11* (5), 275-291.
- [19]. Saravanamurugan, S.; Palanichamy, M.; Hartmann, M.; Murugesan, V., Knoevenagel condensation over β and Y zeolites in liquid phase under solvent free conditions. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *298*, 8-15.
- [20]. Beyer, H. K.; Pál-Borbély, G.; Keindl, M., Incorporation of cations into zeolites by a new reaction between Brönsted acid zeolites and metals. I. Zinc into faujasites and mordenites. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *31* (3), 333-341.
- [21]. Arata, K., Solid Superacids. In *Advances in Catalysis*, Eley, D. D.; Pines, H.; Weisz, P. B., Eds. Academic Press: **1990**; Vol. 37, pp 165-211.
- [22]. Clearfield, A.; Serrette, G. P. D.; Khazi-Syed, A. H., Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia. *Catalysis Today* **1994**, *20* (2), 295-312.
- [23]. Song, X.; Sayari, A., Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress. *Catalysis Reviews* **1996**, *38* (3), 329-412.
- [24]. Kozhevnikov, I. V.; Kloetstra, K. R.; Sinnema, A.; Zandbergen, H. W.; van Bekkum, H., Study of catalysts comprising heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ supported on MCM-41 molecular sieve and amorphous silica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *114* (1), 287-298.
- [25]. Emeis, C. A., Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* **1993**, *141* (2), 347-354.

CAPÍTULO V

PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN DE ACILACIÓN DE GUAYACOL

A decorative vertical bar in dark blue is positioned on the left side of the page. A light green arrow points to the right, overlapping the bar. At the bottom left, there is a stylized illustration of a plant with thin, curved green lines representing leaves or grass.

FIQ

UNL

Contenido

V.1. Diseño y construcción del equipo de reacción	V-3
V.2. Identificación de compuestos y cuantificación de reactivos y productos.....	V-6
V.2.1. Identificación de los productos mediante espectroscopía de masas.....	V-7
V.2.2. Determinación de los factores de respuesta	V-9
V.3. Puesta en marcha de la reacción.....	V-11
V.3.1. Cálculo de parámetros de evaluación catalítica: conversión, selectividades y rendimientos	V-11
V.3.2. Ensayos en ausencia de catalizador	V-13
V.3.3. Estimación de las limitaciones difusionales.....	V-13
V.3.4. Evaluación de la reproducibilidad de los resultados obtenidos en la reacción de acilación.....	V-15
V.4. Referencias.....	V-17

V.1. Diseño y construcción del equipo de reacción

La reacción de acilación de guayacol (G) con ácido acético (AA) empleando sólidos ácidos puede llevarse a cabo a través de dos rutas principales: acilación del anillo aromático (C-acilación, **ruta 1**) que conduce a la obtención del producto acetovanillona (AV) y sus isómeros acetoisovanillona (AIV) y acilación del grupo OH del guayacol (O-acilación, **ruta 2**) que conduce a la obtención de 2-acetoxianisol (AAN). También puede considerarse la acilación en el grupo metoxi para la obtención de 2-hidroxifenilacetato (**ruta 3**), aunque como se verá en el capítulo VI, la misma no está favorecida termodinámicamente. Por otra parte, dos reacciones paralelas pueden ocurrir a partir del guayacol: desproporción de 2 moléculas de guayacol, (**ruta 4**) generando catecol (C) y veratrol (V) y demetilación de guayacol que conduce a la obtención de catecol (**ruta 5**). El catecol formado puede a su vez puede ser acilado y/o alquilado (C) (**ruta 6**). En la **Figura V-1**. se muestra el esquema de reacción.

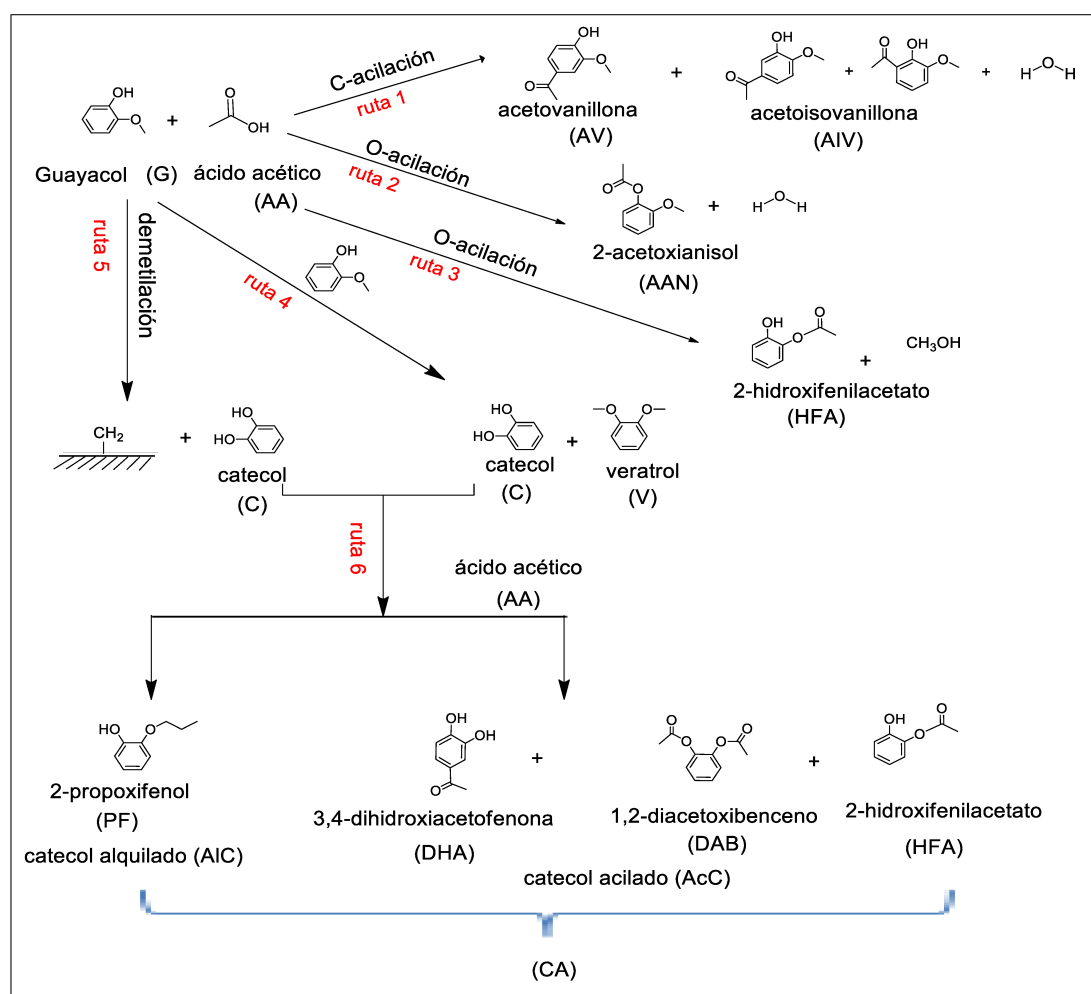


Figura V-1. Esquema de reacción de acilación de guayacol con ácido acético.

La reacción de acilación de guayacol (G) con ácido acético (AA) se llevó a cabo en fase gas empleando el sistema de reacción esquematizado en la **Figura V-2**. El catalizador se coloca en un reactor de lecho fijo de vidrio equipado con una placa porosa (número 7 en la **Figura V-2**.) y una vaina para colocar la termocupla. Las reacciones se llevaron a cabo a presión atmosférica (1 atm), en un rango de temperatura entre 200°C y 300 °C empleando N₂ como gas de arrastre. La solución de reactivos fue evaporada previo a su ingreso al reactor, diluida en una corriente de N₂ (100 mL/min) e inyectada al reactor empleando una bomba de jeringa (Cole-Parmer EW-74900, número 2 en la **Figura V-2**.). La temperatura de la zona de mezcla entre los reactivos y el N₂ se mantuvo a 180 °C para asegurar la correcta evaporación de los reactivos. Los reactivos y productos gaseosos de la reacción se condujeron a un condensador mantenido a 0 °C (número 8 en la **Figura V-2**.) y recolectados periódicamente para su análisis. La salida de los gases del condensador (número 9 en la **Figura V-2**.) fue analizada mediante un acople a un cromatógrafo de gases. La temperatura a la cual fue mantenido el condensador se eligió teniendo en cuenta los puntos de fusión y ebullición de reactivos y productos.

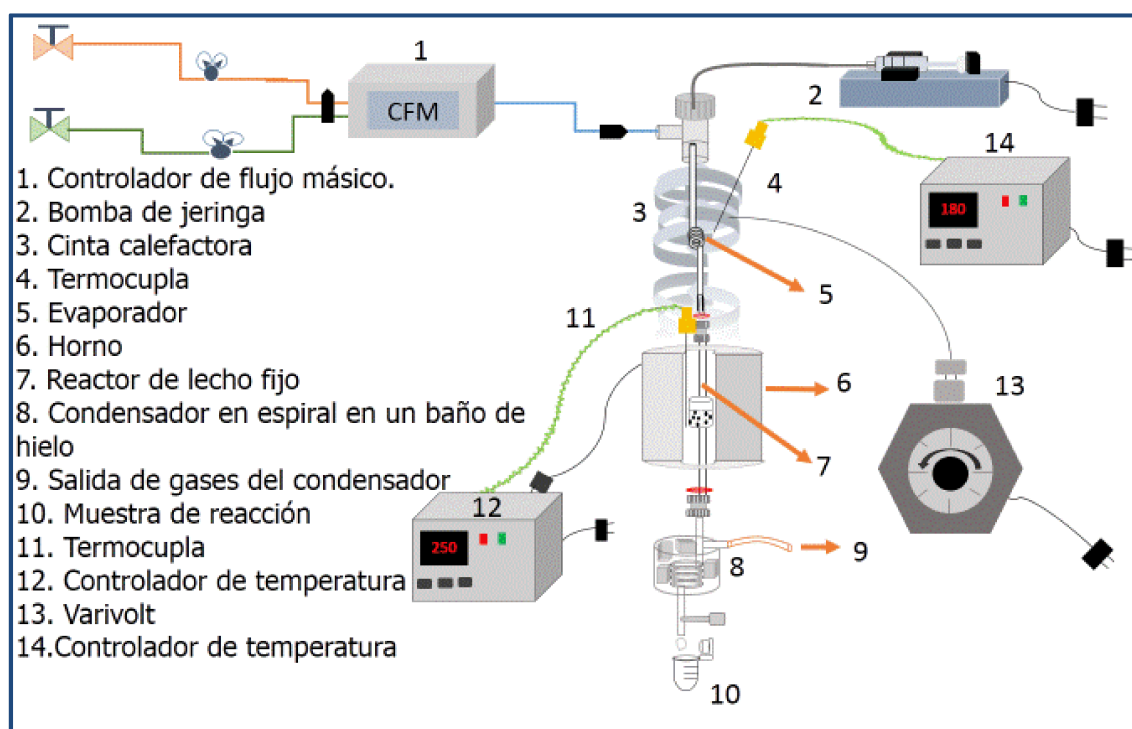


Figura V-2. Esquema de reacción acilación de guayacol

Las muestras recolectadas fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent 6850 empleando las siguientes condiciones cromatográficas:

✓ **Inyector** (Split/splitless)

Temperatura: 230 °C

Presión: 7,32 Psi

Flujo Total: 145,1 mL/min

Relación de Split: 93,8:1

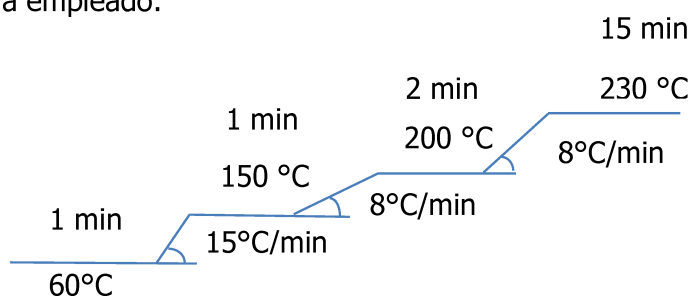
Flujo Split: 140,6 mL/min

Tipo de gas: Nitrógeno

✓ **Horno**

Temperatura inicial: 60 °C

Programa de temperatura empleado:



Tiempo de análisis: 35 min

✓ **Columna**

Columna capilar HP1

Longitud nominal: 30,0 m

Diámetro nominal: 320 µm

Grosor nominal de la película: 0,50 µm

Modo: Rampa de flujo

Flujo inicial: 1,5 mL/min

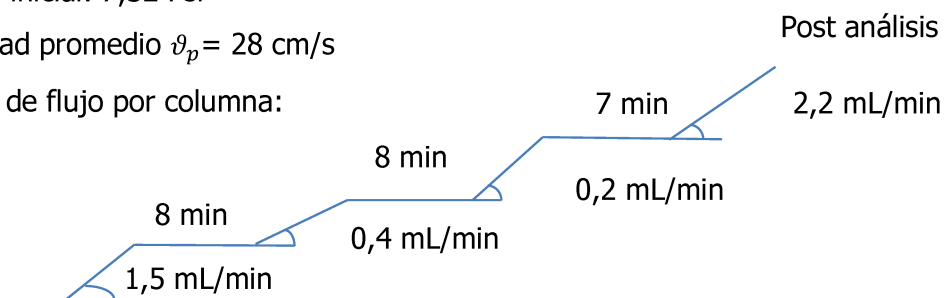
Flujo post análisis: 2,11 mL/min

Tipo de gas: N₂

Presión inicial: 7,32 Psi

Velocidad promedio $v_p = 28$ cm/s

Rampa de flujo por columna:



✓ **Detector**

Detector de ionización de llama (FID)

Temperatura: 280 °C

Flujo de Hidrógeno: 40 mL/min

Flujo de aire: 450 mL/min

Flujo del gas auxiliar: 30 mL/min

Tipo de gas auxiliar: Nitrógeno

V.2. Identificación de compuestos y cuantificación de reactivos y productos

En la **Figura V-3.** se muestra un cromatograma típico donde se identifican los reactivos y productos.

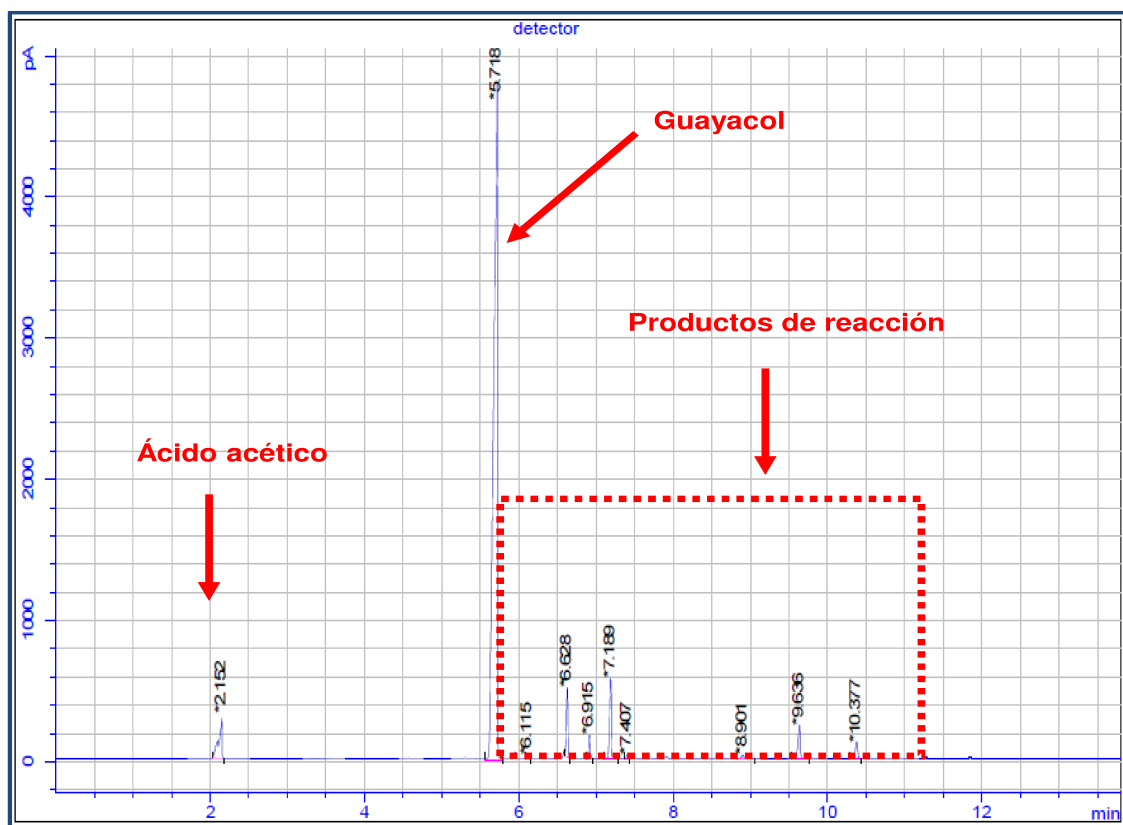


Figura V-3. Cromatograma típico para la reacción acilación de guayacol obtenido por cromatografía de gases. [HZSM-5, $W/F_G^0 = 226,2$ gh/mol, 250°C, $P_{AA} = 0,016$ atm, $P_G = 0,008$ atm, $P_T = 1$ atm, Balance N_2 , $t_{\text{reacción}} = 5h$].

Las señales cromatográficas de los reactivos, ácido acético y guayacol en la reacción fueron asignadas por comparación con la inyección de sus respectivos patrones. Las señales de los respectivos productos fueron identificadas por espectrometría de masas.

V.2.1. Identificación de los productos mediante espectroscopía de masas

Los productos generados durante la reacción fueron inyectados en un espectrómetro de masas, GC-MS, columna TR-5MS- 30m x 0,25mm x 0,25um-Thermo Scientific-ISQ QD simple Quadropole MassSpectrometer y la asignación de los productos fue realizada por comparación de cada señal con los espectros correspondientes a la base de datos NIST. Un cromatograma típico de la reacción obtenido por GC-MS se muestra en la **Figura V-4**. Las señales que se observan en la parte inferior de la **Figura V-4**. corresponden al patrón de fraccionamiento para el compuesto con un tiempo de retención igual a 11,52 min el cual es identificado por la base de datos como guayacol.

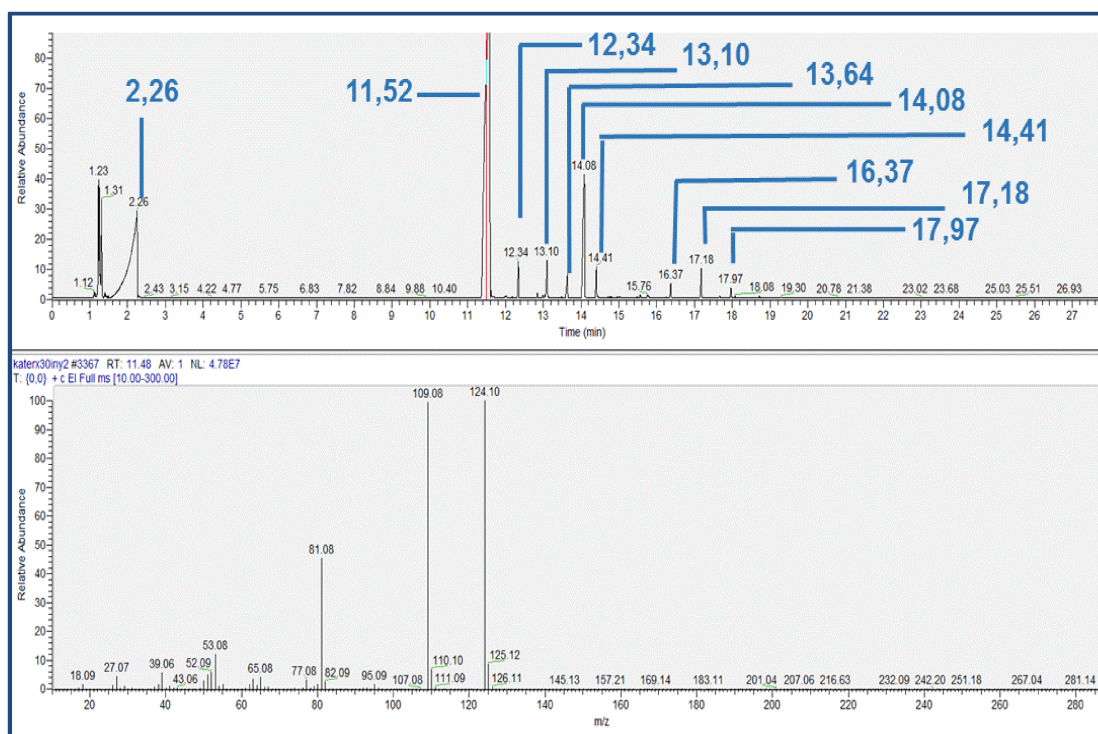


Figura V-4. Cromatograma típico obtenido por espectrometría GC-MS para la reacción de acilación. [HZSM-5, $W/F_G^0 = 226,2$ gh/mol, 250 °C, $P_{AA} = 0,016$ atm, $P_G = 0,008$ atm, $P_T = 1$ atm, Balance N_2]

La asignación de las respectivas señales cromatográficas de la **Figura V-4**. se muestran en la **Tabla V-1**.

Tabla V-1. Señales por espectrometría GC-MS de los productos obtenidos en la reacción de acilación de guayacol con ácido acético.

Compuesto	t retención (min)	Ion molecular M^+ , (m/z)
Ácido acético	2,26	60,06
Guayacol	11,52	124,10
Veratrol	12,34	138,11
Catecol	13,10	110,09
2-Propoxifenol	13,64	152,09
2-Acetoxianisol	14,08	166,11
2-Hidroxifenilacetato	14,41	152,10
Acetoisovanillona	16,37	166,11
Acetovanillona	17,18	166,11
Acetoisovanillona	17,97	166,11

A partir de los resultados obtenidos por espectrometría de masas se identificaron los productos generados en la reacción (**Figura V-5.**)

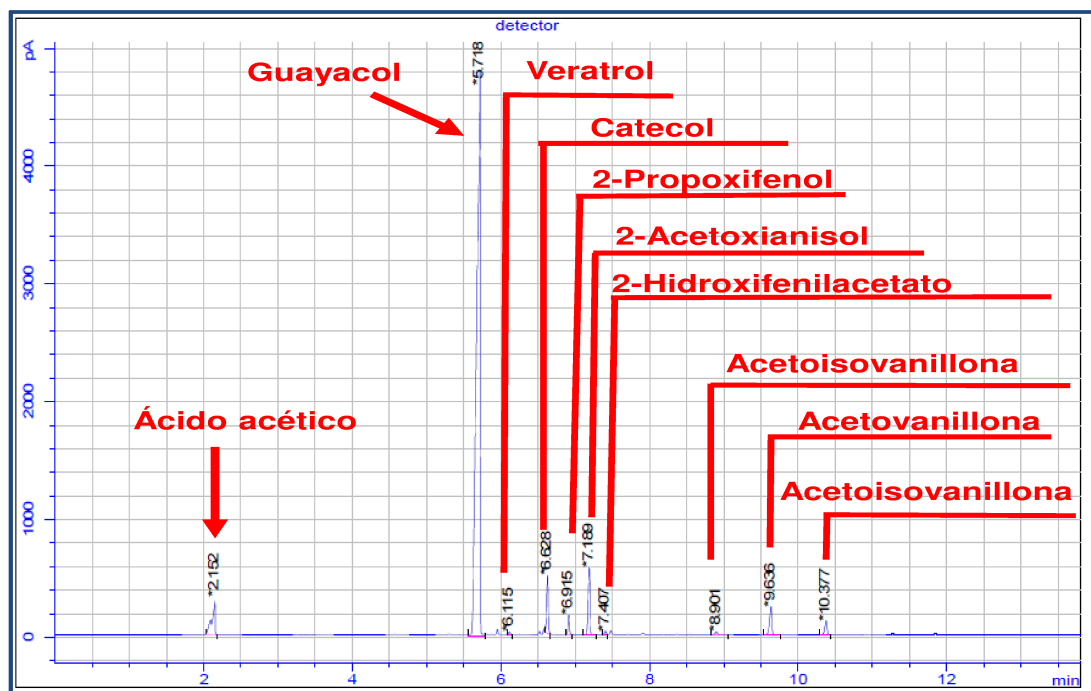


Figura V-5. Cromatograma típico para la reacción acilación de guayacol con ácido acético obtenido por cromatografía de gases. [HZSM-5, $W/F_G^0 = 226,2$ gh/mol, 250°C , $P_{AA} = 0,016$ atm, $P_G = 0,008$ atm, $P_T = 1$ atm, Balance N_2 , $t_{\text{reacción}} = 5$ h).

Los productos esperados de la acilación de guayacol eran principalmente 2-acetoxianisol, acetovanillona e isómeros de acetovanillona y fueron los picos mayoritarios en el cromatograma dentro de los productos formados.

V.2.2. Determinación de los factores de respuesta

En la mayoría de los casos no se disponía de los respectivos patrones de los productos de la reacción catalítica que permitieran la determinación experimental de los factores de respuesta cromatográficos. Por esta razón, la determinación de los respectivos factores de respuesta se realizó teniendo en cuenta el número efectivo de carbonos (ECN), el cual corresponde a la diferencia entre el número de carbonos de la molécula y la sumatoria de las contribuciones de los diferentes grupos funcionales presentes en la molécula y relacionándolo con un compuesto de referencia, el cual es un hidrocarburo (heptano, ($F_R = 1$)) cuyo ECN corresponde al número de carbonos en la molécula. Los factores de respuesta relativos se calcularon según la **Ecuación V-1**. [1].

$$F_{Ri} = \frac{1}{\frac{PM_i \times ECN_{ref}}{PM_{ref} \times ECN_i}} \quad \text{Ecuación V - 1.}$$

Donde:

F_{Ri} es el factor de respuesta relativo del compuesto

PM_i es el peso molecular de i

PM_{ref} es el peso molecular de la referencia

ECN_i es el número de carbonos efectivos de i

ECN_{ref} es el número de carbonos efectivos de la referencia

Los factores de respuesta relativos calculados para los diferentes compuestos se muestran en la **Tabla V-2**.

Tabla V-2. Factores de respuesta relativo de los diferentes compuestos.

Compuesto	Factores de respuesta relativo (F_{Ri})
Ácido acético	0,24
Guayacol	0,63
Veratrol	0,62
Catecol	0,65
2-propoxifenol	0,70
2-Acetoxianisol	0,60
2-hidroxifenilacetato	0,61
Acetoisovanillona	0,56
Acetovanillona	0,56

Los factores de respuesta experimentales para guayacol y ácido acético (reactivos) fueron determinados a partir de la inyección de tres soluciones de concentración conocida formadas por el compuesto de interés y otro compuesto de referencia (2-propanol o IPA) con factor de respuesta conocido.

Cada solución se inyectó por triplicado en el cromatógrafo, se tomó el promedio de la relación de áreas entre IPA y el compuesto de interés y se graficó esta relación de áreas en función W_{IPA} / W_i donde W_{IPA} corresponde a la masa de alcohol que se empleó en cada solución y W_i corresponde a la masa de compuesto i cuyo factor de respuesta se quiere estimar. En las **Figura V-6-7**, se muestran los resultados obtenidos para el cálculo de los factores de respuesta experimentales para guayacol (G) y ácidos acético (AA), respectivamente.

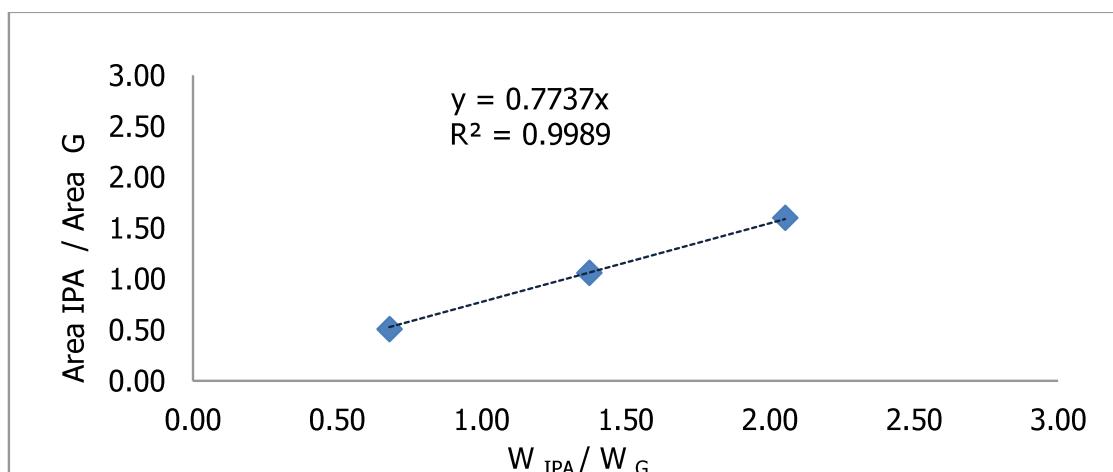


Figura V-6. Determinación experimental del factor de respuesta de guayacol

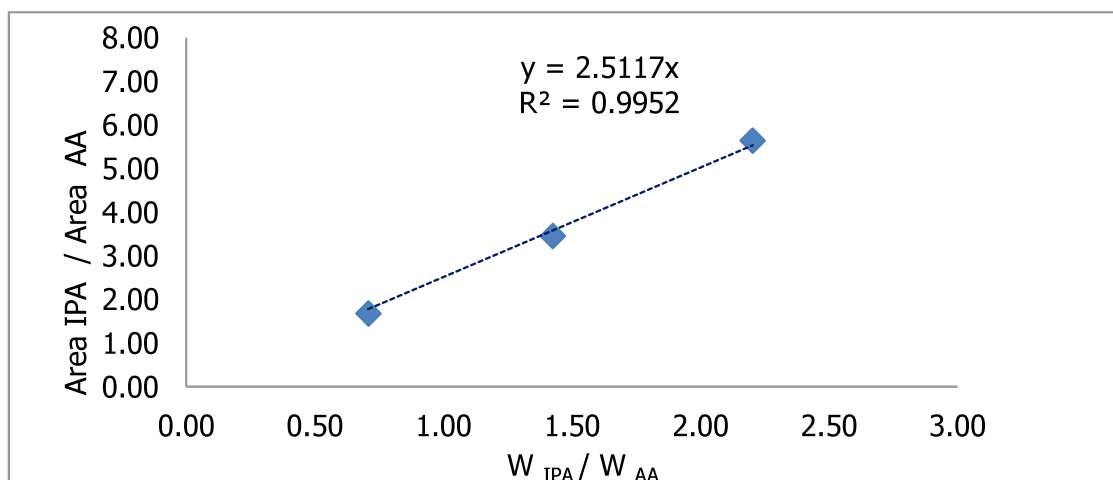


Figura V-7. Determinación experimental del factor de respuesta de ácido acético.

A partir de la correlación lineal obtenida en las figuras anteriores y el factor de respuesta para 2-propanol ($F_R = 0,53$) se determinó el factor de respuesta de guayacol y ácido acético mediante los siguientes cálculos:

$$F_{RG} = \frac{0,53}{pendiente}$$

De esta manera se tiene:

$$F_{RG} = \frac{0,53}{0,8} = 0,66$$

$$F_{RAA} = \frac{0,53}{2,5117} = 0,20$$

Los factores de respuesta experimentales de los reactivos son similares a los calculados por el método de aproximación de grupos funcionales (**Tabla V-2.**), lo que permite corroborar la validez del método empleado para calcular los factores de respuesta de todos los productos de reacción.

V.3. Puesta en marcha de la reacción

V.3.1. Cálculo de parámetros de evaluación catalítica: conversión, selectividades y rendimientos

La conversión de guayacol (X_G , moles de guayacol convertidos/moles de guayacol alimentados) se calculó como se muestra en la **Ecuación V-2.**

$$X_G = \frac{\sum Y_i}{(\sum Y_i + Y_G)} \times 100 \quad \text{Ecuación V - 2.}$$

donde $\sum Y_i$ es la fracción molar de productos formados a partir de guayacol y Y_G es la fracción molar de guayacol no convertidos para cada inyección.

Las fracciones molares de cada producto se calcularon teniendo en cuenta el área cromatográfica de cada compuesto, su respectivo factor de respuesta y peso molecular. La conversión de guayacol expresada en estos términos se calculó como se muestra en

la **Ecuación V-3**. La sumatoria se extiende a todos los productos formados a partir de guayacol.

$$X_G = \frac{\sum \frac{A_i}{F_{Ri} \cdot PM_i}}{\left(\sum \frac{A_i}{F_{Ri} \cdot PM_i} \right) + \left(\frac{A_G^{inyección j}}{F_{RG} \cdot PM_G} \right)} \quad \text{Ecuación V - 3.}$$

A_i : Área del pico cromatográfico del producto i [unidades de Área]

F_{Ri} : factor de respuesta para el producto i [Área/g]

PM_i : Peso molecular del producto i [g/mol]

$A_G^{inyección j}$: Área del pico cromatográfico de guayacol para cada inyección [unidades de Área]

PM_G : Peso molecular de guayacol [g/mol]

La selectividad a cada uno de los productos (S_i : mol de producto i /mol de guayacol reaccionado) se calculó según la **Ecuación V-4**.

$$S_i = \frac{Y_i}{\sum Y_i} \times 100 \quad \text{Ecuación V - 4.}$$

Los cálculos de selectividad se realizaron teniendo en cuenta las respectivas áreas cromatográficas y los factores de respuesta (**Ecuación V-5**.)

$$S_i = \frac{\frac{A_i}{f_{Ri} \cdot PM_i}}{\sum \frac{A_i}{f_{Ri} \cdot PM_i}} \quad \text{Ecuación V - 5.}$$

El rendimiento hacia los distintos productos (η_i , mol de producto i /mol de guayacol alimentado) se calculó según la **Ecuación V-6**:

$$\eta_i = \frac{S_i \times X_G}{100} \quad \text{Ecuación V - 6.}$$

V.3.2. Ensayos en ausencia de catalizador

La reacción de acilación de guayacol (G) con ácido acético (AA) se llevó a cabo inicialmente en ausencia de catalizador, empleando un lecho formado por material inerte (cuarzo) y los resultados obtenidos se muestran en la **Figura V-8**. En ausencia de catalizador la conversión de guayacol durante las 5 horas de la reacción fue menor a 1% con lo cual es posible afirmar que la reacción homogénea puede considerarse despreciable en estas condiciones.

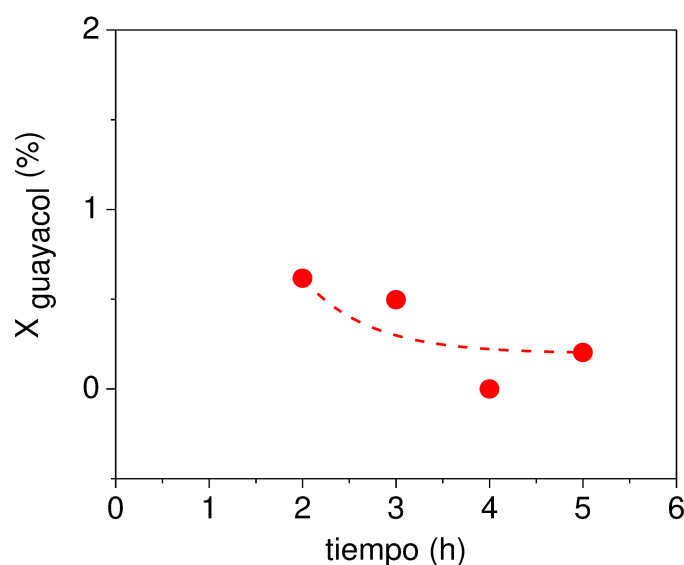


Figura V-8. Ensayos de conversión de guayacol en ausencia de catalizador [$F_{\text{reactivos líquidos}} = 0,5 \text{ mL/h}$, $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{AA}} = 0,016 \text{ atm}$, $P_{\text{G}} = 0,008 \text{ atm}$, $P_{\text{T}} = 1 \text{ atm}$, Balance N_2].

V.3.3. Estimación de las limitaciones difusionales

El efecto de la difusión interna sobre la velocidad de conversión de guayacol (reactivo limitante) se determinó mediante el criterio de Weisz-Pratter empleando la siguiente expresión [2] :

$$C_{WP} = \frac{r_{G(\text{obs})}^0 \rho_{\text{cat}} R_{\text{cat}}^2}{D_e C_G} \quad \text{Ecuación V - 7}$$

Donde:

$r_{G(\text{obs})}^0$ es la velocidad inicial de reacción (reactivo limitante en mol/g cat.s)

$\rho_{\text{catalizador}}$ es la densidad del catalizador HZSM-5 ($0,3866 \text{ g/cm}^3$)

R_c es el radio efectivo del catalizador HZSM-5 ($0,025 \text{ cm}$)

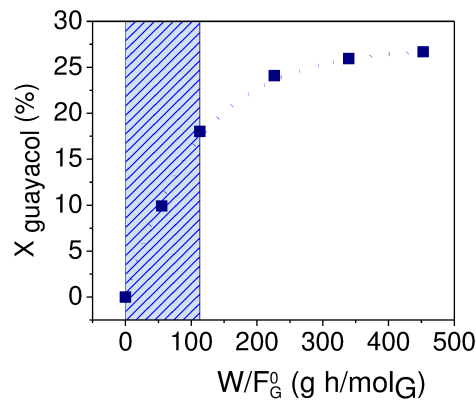
C_G es la concentración inicial de guayacol ($0,188 \text{ mol/cm}^3$)

D_G es la difusividad efectiva de guayacol en cm^2/s

La D_G se estimó teniendo en cuenta los datos informados previamente en literatura para la difusión de varios compuestos aromáticos en la zeolita ZSM-5, [3-7] El valor de dicha difusividad es:

$$D_{\text{guayacol}} = 6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

El valor de r_{obs}^0 se obtuvo de la curva de conversión de guayacol en función del W/F_G^0 para la reacción correspondiente.



$$\left. \frac{dX}{dW/F_G^0} \right|_{t=0} = 1,80 \times 10^{-3} \frac{\text{moles } G_{\text{convertidos}}/\text{moles } G^0}{g \times h/\text{moles } G^0}$$

$$\left. \frac{dX}{dW/F_G^0} \right|_{t=0} = 5 \times 10^{-7} \frac{\text{moles } G_{\text{convertidos}}/\text{moles } G^0}{g \times s/\text{moles } G^0}$$

Reemplazando los valores en la **Ecuación V-7**. se tiene:

$$C_{WP} = \frac{5 \times 10^{-7} \frac{\text{moles } G_{\text{convertidos}}/\text{moles } G^0}{g \times s/\text{moles } G^0} * 0,3866 \text{ g/cm}^3 * 6,25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2}{6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} * 0,188 \text{ mol/cm}^3}$$

$$C_{WP} = 0,11$$

El valor de coeficiente de WP obtenido es menor a 1 (C_{wp} es < 1), lo que indica que no hay limitaciones por difusión interna y los gradientes de concentración dentro del catalizador son despreciables [2].

V.3.4. Evaluación de la reproducibilidad de los resultados obtenidos en la reacción de acilación

La reacción de acilación de guayacol fue realizada por duplicado empleando HZSM-5 como catalizador y usando en ambos casos las mismas condiciones experimentales con el objetivo de probar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. La evolución de la conversión y selectividades hacia los productos (Figura V-9-11.) muestran reproducibilidad en la reacción catalítica, y una variación en general menor a 4 % para todos los resultados.

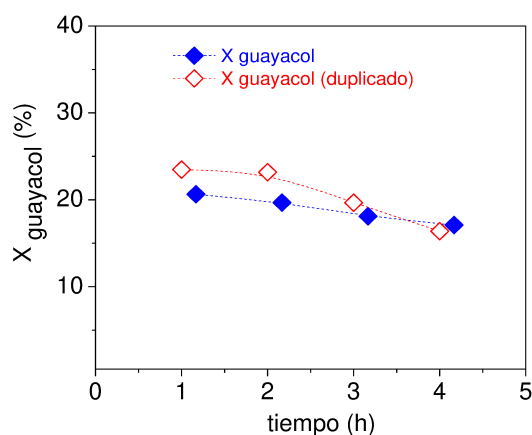


Figura V-9. Conversión de guayacol con ácido acético (HZSM-5, $W/F_G^0 = 226,2$ g h/mol, 300°C , $P_{AA} = 0,016$ atm, $P_G = 0,008$ atm, $P_T = 1$ atm, Balance N_2).

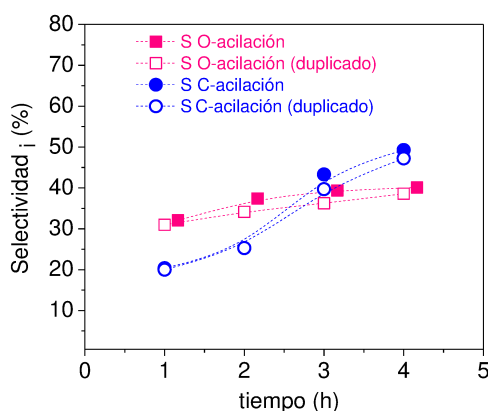


Figura V-10. Selectividad a productos de la O y C-acilación [HZSM-5, $W/F_G^0 = 226,2$ g h/mol, 300°C , $P_{AA} = 0,016$ atm, $P_G = 0,008$ atm, $P_T = 1$ atm, Balance N_2]

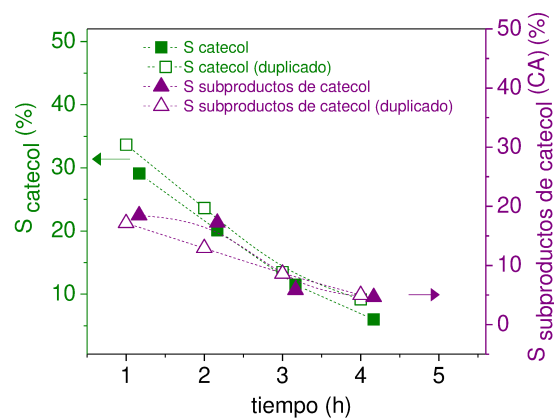



Figura V-11. Selectividad a catecol y subproductos de catecol [HZSM-5, $W/F_G^0 = 226,2$ g h/mol, 300°C , $P_{AA} = 0,016$ atm, $P_G = 0,008$ atm, Balance N_2]

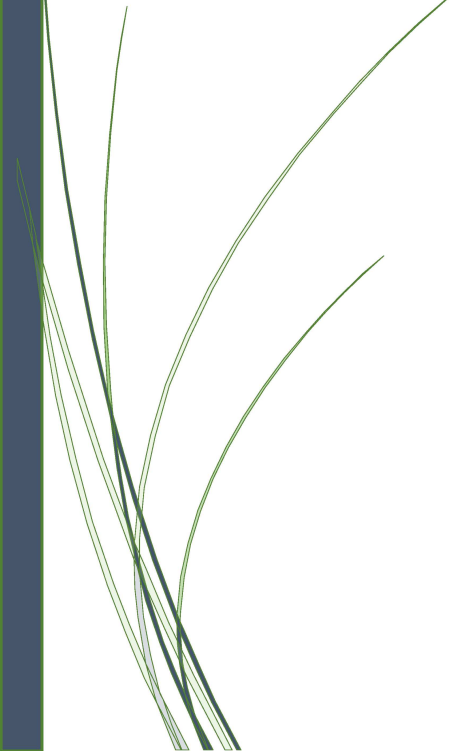
V.4. Referencias

- [1]. Scanlon, J.; Willis, D., *Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept*. **1985**; Vol. 23.
- [2]. Scott, H., *Elements of chemical reaction engineering*. Third ed.; Prentice Hall: USA, **2008**; p 758.
- [3]. Roque-Malherbe, R.; Wendelbo, R. W.; Mifsud, A.; Corma, A., Diffusion of aromatic hydrocarbons in H-ZSM-5, H-Beta, and H-MCM-22 zeolites. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 14064-14071.
- [4]. Bu, L.; Nimlos, M. R.; Robichaud, D. J.; Kim, S., Diffusion of Biomass Pyrolysis Products in H-ZSM-5 by Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (1), 500-510.
- [5]. Chantal, P. D.; Kaliaguine, S.; Grandmaison, J. L., Reactions of Phenolic Compounds on H-ZSM-5. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Kaliaguine, S.; Mahay, A., Eds. Elsevier: **1984**; Vol. 19, pp 93-100.
- [6]. Wang, X.; Zhu, S.; Wang, S.; He, Y.; Liu, Y.; Wang, J.; Fan, W.; Lv, Y., Low temperature hydrodeoxygenation of guaiacol into cyclohexane over Ni/SiO₂ catalyst combined with H β zeolite. *RSC Advances* **2019**, *9*, 3868-3876.
- [7]. Pera Titus Marc. Preparation, characterization and modeling of zeolite NaA membranes for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, Barcelona, **2006**.

CAPÍTULO VI



RESULTADOS CATALÍTICOS DE LA REACCIÓN DE ACILACIÓN DE GUAYACOL



FIQ

UNL

Contenido

VI.1. Resultados catalíticos empleando diferentes catalizadores.....	VI-2
VI.2. Influencia de las propiedades ácidas de los catalizadores sobre la actividad catalítica y selectividad a los diferentes productos.....	VI-11
VI.3. Desactivación de los catalizadores y formación de coque	VI-14
VI.4. Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos empleando HZSM-5.....	VI-18
VI.5. Efecto del tiempo de contacto sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos.	VI-21
VI.6. Efecto de la relación molar ácido acético/guayacol sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos.....	VI-23
VI.7. Efecto del agente acilante sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos	VI-25
VI.8. Conclusiones.....	VI-32
VI.9. Referencias.....	VI-35

VI.1. Resultados catalíticos empleando diferentes catalizadores.

Tal como mostramos en el Capítulo V, la reacción de acilación de guayacol (G) con ácido acético (AA) puede llevarse a cabo a través de dos rutas principales (**Figura VI-1**): acilación del anillo aromático (C-acilación, ruta 1) que conduce a la obtención del producto acetovanillona (AV) y sus isómeros acetoisovanillona (AIV), mientras que la O-acilación conduce a la obtención de 2-acetoxianisol (AAN) y 2-hidroxifenilacetato (HFA), ruta 2 y 3 respectivamente. Por otra parte, puede ocurrir la desproporción del guayacol, generando catecol (C) y veratrol (V) (ruta 4) o la demetilación de guayacol para producir catecol (ruta 5); el catecol puede participar además en reacciones de alquilación y acilación (ruta 6).

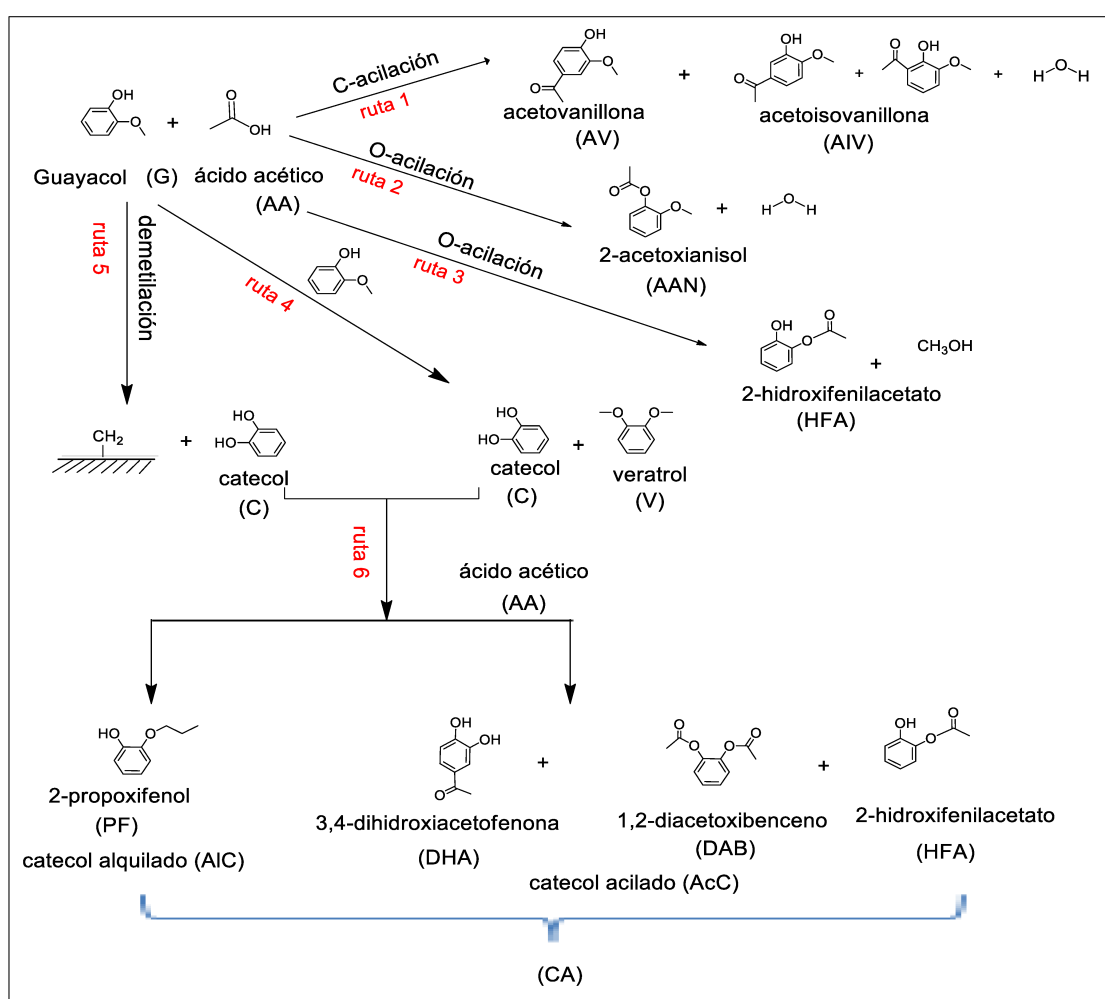


Figura VI-1. Esquema de reacción de acilación de guayacol con ácido acético.

En la **Figura VI-2**, se muestra, a manera de ejemplo, la variación de la conversión de guayacol y selectividades a los diferentes productos (S_i) obtenidas sobre ZnZSM-5. El primer punto de la reacción fue tomado después de obtener una mínima cantidad de condensado a la salida del reactor por lo que se analizó luego de 70 minutos de reacción.

La conversión de guayacol a este tiempo fue 22,5 % y ligeramente disminuye después de 250 min de reacción ($X_G = 21,8$ %). Los productos de la O y C-acilación y catecol fueron los principales productos componentes de la fracción condensada, aunque también se detectó la formación de subproductos derivados de catecol (catecol acilado y catecol alquilado); no se formó veratrol sobre este catalizador. La selectividad a AAN a 70 min fue 26,4 %, mientras que la selectividad a los productos C-acilados que incluyen AV y AIV fue 14,2%; ambas selectividades incrementan con el tiempo de reacción. La selectividad de catecol en el primer punto de la reacción fue 38,3 % mientras que las selectividades a compuestos alquilados y acilados provenientes de catecol fueron 6 y 15 % respectivamente; las selectividades hacia estos productos disminuyen durante la reacción. No se detectaron productos en la fase gaseosa a la salida del condensador.

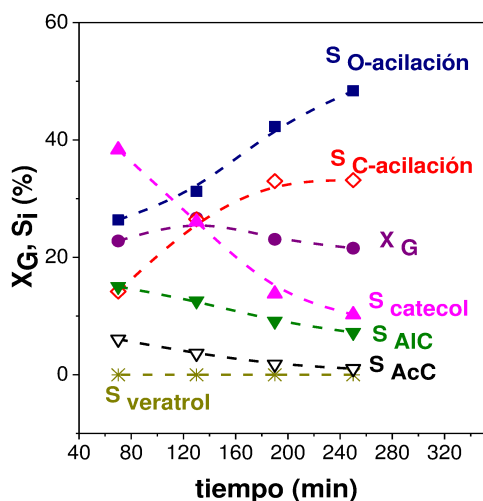


Figura VI-2. Conversión de guayacol y selectividades en función del tiempo de reacción [ZnZSM-5, $W/F_G^0 = 226,2$ g h/mol, 250 °C, $P_{AA} = 0,016$ atm, $P_G = 0,008$ atm, $P_T = 1$ atm, Balance N_2].

La distribución de productos observada está de acuerdo con el esquema de reacción propuesto (**Figura VI-1**). Hay dos rutas primarias que conducen a la obtención de productos acilados: la ruta de la C-acilación para producir AV y AIV (ruta 1) y la O-acilación de guayacol para formar AAN (ruta 2). El producto que se formaría a partir de la O-acilación mostrada en la ruta 3, no fue detectado. Estos productos de la acilación de guayacol podrían acilarse con más ácido acético (reactivo en exceso), pero este ataque es poco probable debido al efecto de desactivación producido en el anillo aromático, lo cual está de acuerdo con la ausencia de compuestos diacilados derivados de guayacol. El catecol es otro producto que puede generarse a través de dos rutas paralelas: desproporción de guayacol vía reacción bimolecular que conduce a la

obtención de catecol y veratrol (ruta 4) y demetilación de guayacol (ruta 5) dejando especies metileno adsorbidas sobre la superficie. Ambas reacciones pueden ocurrir sobre catalizadores ácidos [1], lo cual se discutirá en detalle más adelante. El catecol previamente formado puede a su vez reaccionar mediante reacciones de acilación o alquilación (ruta 6) para formar compuestos de catecol acilado (AcC) o catecol alquilado (AIC). Reacciones de demetilación de guayacol y subsecuentes alquilaciones fueron informadas previamente en literatura empleando catalizadores sólidos ácidos o bifuncionales (metal/ácido) [2-4].

La variación de la conversión de guayacol (X_G) y las selectividades (S_i) a los diferentes productos con el tiempo de reacción sobre 28%HPA/SiO₂ se muestra en la **Figura VI-3**. La conversión de G a 90 min fue 16 % y se mantiene ligeramente constante después de 240 min ($X_G = 16,4$ %). Los productos de la O y C-acilación del guayacol fueron los principales productos obtenidos. La selectividad al producto O-acilado (AAN) a 90 min fue 62,9 % mientras que la selectividad a los productos C-acilados (AV +AIV) fue 25,8 %. Después de 240 min de reacción las selectividades a AAN y AV+AIV fueron 79,4 % y 16 % respectivamente, mostrando así un incremento en la selectividad del producto O-acilado y una disminución en la selectividad a los productos C-acilados durante la reacción. La selectividad a los productos veratrol, catecol y derivados de catecol (catecol acilado, S_{AcC} y catecol alquilado, S_{AIC}) sobre este catalizador fue baja ($S < 6$ % a 90 min) y disminuyó con el tiempo de reacción ($S < 2$ % a 240 min). De acuerdo con la distribución de productos observada la formación del producto O-acilado fue la ruta predominante sobre este catalizador.

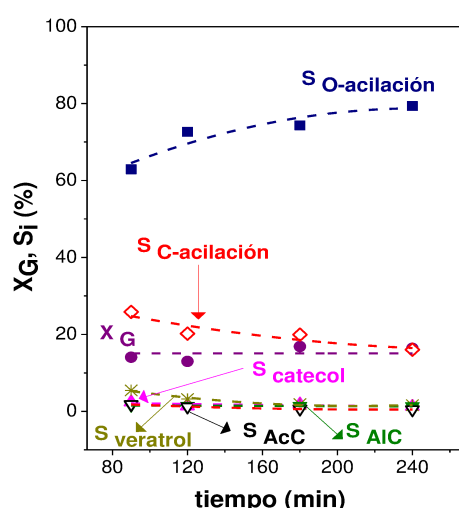


Figura VI-3. Conversión de guayacol y selectividad como función del tiempo de reacción [28%HPA/SiO₂, $W/F_G^0 = 226,2$ g h/mol, 250 °C, $P_{AA} = 0,016$ atm, $P_G = 0,008$ atm, $P_T = 1$ atm, Balance N₂].

La conversión de guayacol y selectividades a los diferentes productos sobre los catalizadores HZSM-5, HBEA, HY, NaZSM-5, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZnY se muestran en la **Figura VI-4 A-F**. La mayor conversión de guayacol (X_G) fue obtenida sobre HZSM-5 donde X_G varía entre 26 % y 18,8 % para el primer punto de reacción (70 o 90 min) y después de 250 o 270 min de reacción. Los catalizadores ZnY y HY resultaron menos activos, mientras que sobre los catalizadores HPA/ SiO_2 , HY, NaZSM-5 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ la conversión de guayacol permanece prácticamente constante entre el primer y último punto de reacción. Es importante notar que debido a que el tiempo necesario para coleccionar la primera muestra líquida de la reacción se encuentra entre 70 y 90 min no es posible determinar una desactivación inicial durante la primera hora de reacción para estos catalizadores. Sobre los catalizadores ZnZSM-5, HZSM-5, ZnY, y HBEA, X_G disminuye durante el transcurso de la reacción, por lo que este comportamiento podría sugerir una desactivación lenta y progresiva sobre estos catalizadores. Este comportamiento está de acuerdo con lo informado en la literatura en donde se ha señalado una desactivación inicial en zeolitas empleadas en reacciones de acilación y alquilación en fase gas [5-6].

Los principales productos formados con todos los catalizadores ensayados fueron los compuestos O y C-acilados, catecol y en menor porcentaje veratrol y subproductos derivados de catecol. Al igual que lo observado en los catalizadores ZnZSM-5 y HPA/ SiO_2 descritos en las **Figuras VI-2.** y **VI-3.**, el producto O-acilado (AAN) fue el mayoritario independiente de la naturaleza del catalizador. La mayor selectividad a AAN se obtuvo sobre el catalizador HY, $S_{\text{AAN}} \cong 94$ % durante toda la reacción, de manera similar a lo observado cuando se empleó HPA/ SiO_2 . La selectividad a AAN para el primer punto de la reacción (90 min) sobre los catalizadores $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, NaZSM-5 y HBEA fue 48,3 %, 40,2 % y 27,4 % respectivamente, e incrementa a 67,8 %, 52,1% y 51,3% respectivamente después de 250-270 min. Sobre HZSM-5, la selectividad inicial a este producto fue baja ($S_{\text{AAN}} = 28,9$ % a 70 min) e incrementó a 42,6 % después de 250 min, siendo entre todos los sólidos el que resultó menos selectivo hacia esta ruta.

La formación de productos mediante la ruta de la C-acilación estuvo claramente menos favorecida que la O-acilación. Sobre los catalizadores HY, ZnY y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, la selectividad hacia los productos formados por C-acilación fue baja ($S_{\text{C-acilación}} < 15$ %) y disminuye con el tiempo de reacción, sobre NaZSM-5 esta selectividad se mantuvo aproximadamente constante y cercana al 30 % mientras que sobre los catalizadores HBEA y HZSM-5 se incrementó con el tiempo de reacción llegando a valores cercanos al 30% al final de la reacción.

En la mayoría de los catalizadores se evidenció la formación de catecol, principalmente sobre los catalizadores ZnY, HBEA y HZSM-5 ($S_{\text{catecol}} = 48,8 \%$, $33,5 \%$ y $27,4 \%$ respectivamente) en el primer punto de la reacción (70-90 min), mientras que sobre los catalizadores NaZSM-5, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y HY, la S_{catecol} fue más baja ($15,9 \%$, $12,5 \%$ y $2,9 \%$ respectivamente). En todos estos casos, la selectividad a catecol disminuye notablemente después de 250-270 min.

Los resultados de la **Figura VI-4.** muestran la formación de productos obtenidos por reacciones de acilación y alquilación del catecol previamente formado. La selectividad hacia productos obtenidos a partir de reacciones de alquilación de catecol (S_{AIC}) fue mayor sobre los catalizadores ZSM-5 (S_{AIC} fue $14,9 \%$ y $7,8 \%$ para HZSM-5 y NaZSM-5 al inicio de la reacción y disminuye a $9,9 \%$ y $6,5 \%$ después de 250 min de reacción), mientras que para los catalizadores HBEA, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZnY, la S_{AIC} fue menor. La selectividad a catecol acilado (S_{ACC}), fue menor a 13% para todos los catalizadores estudiados y disminuye con el tiempo de reacción. Por ejemplo, para los catalizadores $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y HBEA, S_{ACC} fue $12,1$ y $8,3 \%$ respectivamente al inicio de la reacción, mientras que sobre los catalizadores ZSM-5, la selectividad a este subproducto fue menor ($S_{\text{ACC}} = 4,5\text{-}6,5\%$). Después de 250-270 min, S_{ACC} disminuye a 6% para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y HBEA y fue menor a 3% para cualquiera de los catalizadores ZSM-5 evaluados. La formación de catecol alquilado/acilado sobre ZnY fue baja y sólo se detectó en el primer punto de la reacción; sobre HY no se observó la formación de ninguno de estos subproductos.

La formación de veratrol, subproducto generado por la reacción de desproporción de guayacol, se evidenció principalmente sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{veratrol}} = 13,1 \%$ y 4% a 90 y 270 min de reacción respectivamente) y en menor cantidad sobre HBEA ($S_{\text{veratrol}} = 6,3 \%$ y $2,7 \%$ a 90 y 270 min de reacción respectivamente), mientras que sobre los catalizadores ZSM-5, ZnY y HY, la S_{veratrol} fue menor a 2% o nula.

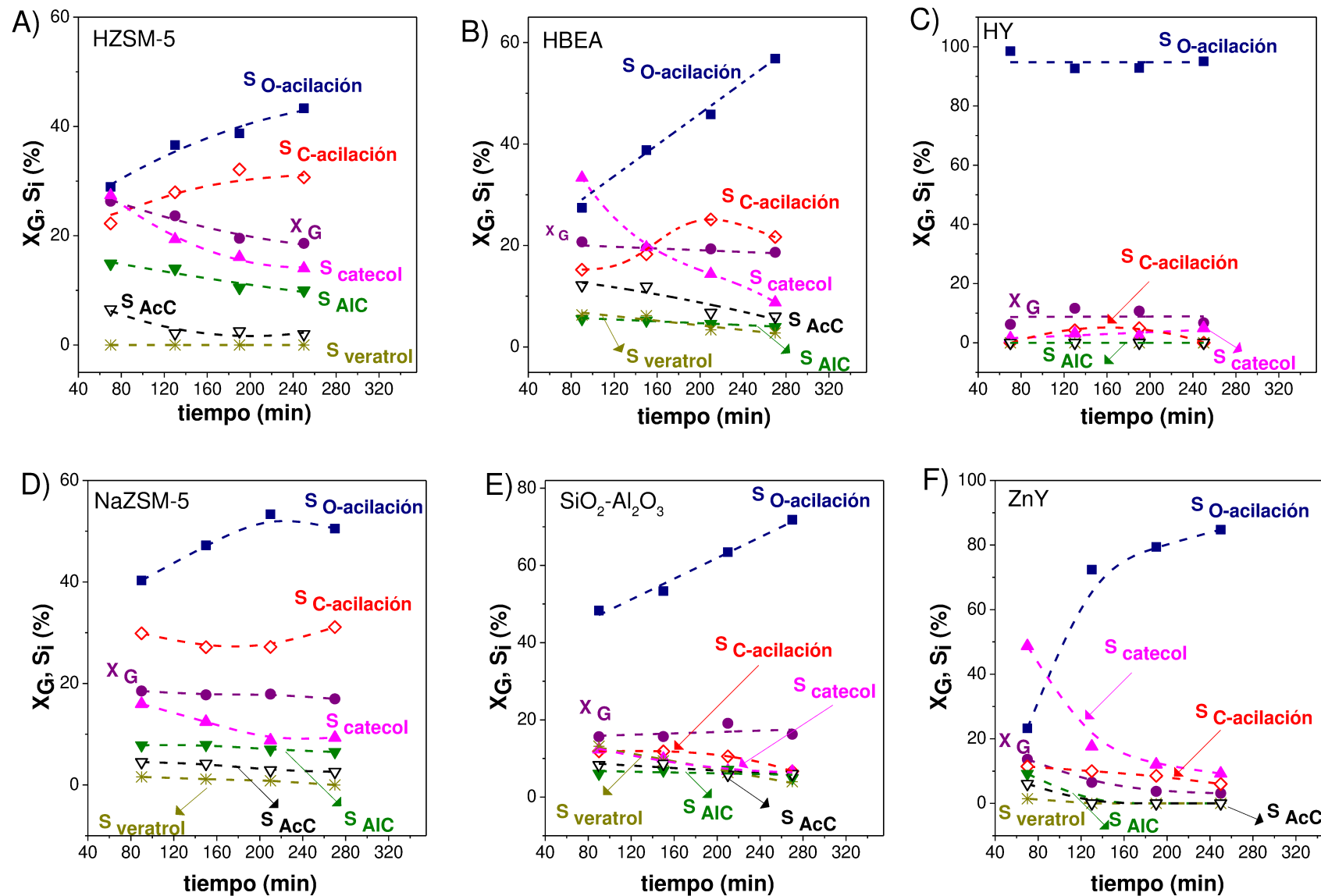


Figura VI-4. Conversión y selectividad a productos sobre diferentes catalizadores: **A)** HZSM-5, **B)** HBEA, **C)** HY, **D)** NaZSM-5, **E)** $SiO_2-Al_2O_3$, **F)** ZnY

En la **Tabla VI-1.** se resumen los resultados catalíticos obtenidos empleando los 8 catalizadores estudiados en este capítulo para dos tiempos de reacción distintos.

Las conversiones a 70-90 min informadas en la **Tabla VI-1.** muestran un actividad moderada-baja de los sólidos ensayados siendo en todos los casos la X_G inferior al 27%. Sin embargo, ninguna de las principales reacciones involucradas estaría limitada por el equilibrio tal cual sugieren los resultados mostrados en el Anexo, donde se estimaron las diferentes constantes de equilibrio para cada una de las reacciones individuales. Por lo tanto, este comportamiento probablemente refleja una desactivación inicial de los sitios ácidos de estos sólidos lo cual se analizará con mayor profundidad en la Sección VI.3.

Tabla VI-1. Conversión de guayacol y selectividad a productos a 70-90 min y 240 min de reacción sobre diferentes catalizadores.

Catalizador	X _G (%)	S _{O-acilación} (%)	S _{C-acilación} (%)		S _{catecol} (%)	S _{otros} (%)	
		S _{AAN}	S _{AV}	S _{AIV}	S _C	S _V	S _{CA}
70-90 min							
28%HPA/SiO ₂	16,0	62,9	15,4	10,4	2,5	5,4	3,4
HBEA	20,7	27,4	9,0	6,1	33,5	6,3	17,7
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	15,6	48,3	6,1	5,7	12,5	13,1	14,3
HZSM-5	26,3	28,9	13,4	8,9	27,4	0,0	21,4
NaZSM-5	18,5	40,2	18,9	11,2	15,9	1,5	12,3
ZnZSM-5	22,5	26,4	8,3	5,89	38,3	0,0	21,1
ZnY	13,6	23,2	5,92	5,5	48,8	1,4	15,2
HY	6,2	93,8	3,3	0,0	2,9	0,0	0,0
240 min							
28%HPA/SiO ₂	16,4	79,4	8,9	7,1	1,2	1,6	1,8
HBEA	19,2	51,3	11,1	12,3	11,6	3,0	10,7
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	17,8	67,8	5,1	3,4	6,6	5,1	12,0
HZSM-5	18,8	42,6	21,4	9,6	14,4	0,0	12
NaZSM-5	17,4	52,1	18,8	10,1	9,4	0,0	9,6
ZnZSM-5	21,8	47,3	20,1	12,9	10,9	0,0	8,8
ZnY	3,0	89,5	0,0	0,0	10,5	0,0	0,0
HY	6,7	94,1	1,0	0,0	4,9	0,0	0,0

Las selectividades informadas en la **Tabla VI-1.** muestran que la naturaleza del catalizador influye considerablemente en la distribución de productos obtenida. La reacción de O-acilación fue más favorecida que la ruta hacia la C-alquilación sobre todos los catalizadores estudiados. Un análisis de la factibilidad termodinámica de las reacciones (Anexo) nos muestra que la O-acilación de guayacol (ruta 2) y la desproporción de guayacol (ruta 4) están claramente favorecidas ya que las constantes de equilibrios estimadas a 250 °C son 3405 y 29936, respectivamente. La C-acilación

(ruta 1) y la demetilación de guayacol (ruta 5) también son posibles (K_{eq} son 7,12 y 4,64 respectivamente). Sin embargo, la O-acilación del guayacol a través del grupo $-OCH_3$ no está favorecida de acuerdo a los resultados del estudio termodinámico ($K_{eq} = 0,31$ a 250 °C).

Por otra parte, la elevada selectividad obtenida hacia la O-acilación sobre todos los catalizadores está de acuerdo con los resultados obtenidos por Neves et al. [7], quienes estudiaron la acilación de fenol con ácido acético sobre zeolita HZSM-5 e informaron que la O-acilación ocurre 20 veces más rápido que la C-acilación sobre este tipo de catalizadores. En este mismo sentido también se ha informado que el compuesto O-acilado fue el principal producto en la acilación de fenol en fase gas sobre HBEA [8] y $SiO_2-Al_2O_3$ [9]. Según los resultados informados en la **Tabla VI-1.**, la ruta de la O-acilación de guayacol se vio altamente favorecida particularmente cuando se empleó zeolita HY y HPA/ SiO_2 aunque los niveles de conversión fueron muy bajos sobre el primer catalizador comparados con los demás sólidos. La alta selectividad al producto de la O-acilación sobre HY y catalizadores basados en HPA, ha sido informada en la acilación de fenol con ácido acético en fase gas [8],[10]. Esto ha sido atribuido a que sobre sitios ácidos de naturaleza Brønsted, el anillo aromático de compuestos fenólicos se adsorbe en posición paralela a la superficie [6] favoreciendo de esta manera la reacción entre el ion acilo y el oxígeno del grupo hidroxilo dando como resultado una mayor selectividad al producto de la O-acilación, lo cual se discutirá en la siguiente sección. En forma similar, se ha informado [11-12] que sobre Nafion-H, una resina de ácido sulfónico perfluorado que contienen únicamente sitios súper ácidos de naturaleza Brønsted o sobre H_3PO_4/SiO_2 , el principal producto de la acilación/alquilación de fenol en fase gas fue el producto O-acilado/O-alquilado, sugiriendo una adsorción planar del fenol dejando así libre el oxígeno del grupo hidroxilo para la reacción con el agente acilante/alquilante formado sobre un sitio protónico vecino.

La selectividad a los productos de la C-acilación a 70-90 min fue variable, los mayores valores de selectividad hacia esta ruta se obtuvieron con zeolitas HZSM-5 y NaZSM-5 y HPA/ SiO_2 (22,3 %, 30,1 % y 25,8%, respectivamente) y los menores valores sobre HY.

La formación de catecol fue promovida en la mayoría de los catalizadores evaluados; en algunos casos la selectividad inicial hacia este producto fue de hasta el 48,8% (ZnY) y 38,3% (ZnZSM-5). Sin embargo, la selectividad a veratrol fue únicamente significativa sobre catalizadores con tamaño de poros grandes como HBEA y $SiO_2-Al_2O_3$ (**Tabla IV-2.**, Capítulo IV). Tal como se muestra en la **Figura VI-1.**, el catecol puede formarse mediante dos rutas: por demetilación o mediante una desproporción formando en este

caso veratrol en cantidades estequiométricas. Los resultados obtenidos sugieren que la formación de catecol mediante este segundo mecanismo bimolecular estaría sólo favorecido sobre catalizadores con tamaño de poros grandes como HBEA y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los cuales puede formarse el intermediario voluminoso involucrado en esta ruta. La formación de catecol sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con sitios ácidos mayoritariamente de naturaleza Lewis, puede atribuirse a la contribución de ambas rutas: desproporción y demetilación de guayacol (ruta 4 y 5, **Figura VI-1.**). En literatura se ha informado la formación de catecol a partir de guayacol durante la reacción de hidrodeoxigenación de guayacol (HDO) cuando se utiliza soportes ácidos como sílica y alúmina [13]. La reacción HDO se ha estudiado en general sobre catalizadores bifuncionales (metal/ácido) y se señala que dentro del conjunto de reacciones que ocurren, cuando se utiliza guayacol como reactivo, las reacciones que no requieren la remoción de oxígeno del reactante inicial como es la reacción de desproporción ocurren principalmente sobre la alúmina [14]. Viljava et al. [15] informaron que en la reacción de HDO a 250 °C, se forma fenol a partir de anisol ($X_{\text{anisol}} = 48 \%$, $S_{\text{Fenol}} = 48 \%$) como producto mayoritario confirmando la ruta de demetilación sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La alta selectividad al producto de demetilación de anisol sobre $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha atribuido principalmente a los sitios ácidos de naturaleza Lewis del soporte en la reacción HDO [16].

Por otra parte, la reacción bimolecular (desproporción de guayacol) estaría estéricamente impedida sobre las zeolitas ZSM-5 debido al pequeño tamaño de poro, y sobre HY, ZnY que a pesar de tener grandes cavidades en su estructura porosa, presenta una boca de poro pequeña. No obstante, sí se observó la formación significativa de catecol sobre estas zeolitas con poros de menor tamaño, por lo que un mecanismo probable para que se lleve a cabo la formación de este producto sería la demetilación de guayacol. Esta reacción deja adsorbida una especie metileno muy reactiva en la superficie del catalizador la cual puede posteriormente participar en reacciones de alquilación lo cual está de acuerdo con la formación de productos de catecol alquilados.

De acuerdo con la distribución de productos descrita anteriormente, los catalizadores ZSM-5 mostraron la mayor selectividad a AV, particularmente sobre HZSM-5 ($S_{\text{AV}} = 21,4 \%$, para $X_G = 18,8 \%$ ($t = 240 \text{ min}$)), sin embargo, la O-acilación fue la ruta predominante. La selectividad a derivados de catecol fue significativa principalmente durante las primeras 2 horas de reacción sobre HBEA, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y zeolitas ZSM-5. Sin embargo, estas selectividades disminuyen considerablemente con el tiempo de reacción.

Las selectividades hacia los diferentes productos se modifican durante el transcurso de la reacción sobre prácticamente todos los catalizadores. En la **Tabla VI.1.** se observa

que la selectividad a la O-acilación generalmente incrementa con el tiempo de reacción mientras que la selectividad a catecol (S_C) disminuye, siendo particularmente importante esta disminución sobre ZnZSM-5, HBEA y HZSM-5. En general, mientras la selectividad a catecol y derivados de catecol (S_{CA}) disminuye con el tiempo, la selectividad a los productos O y C acilados incrementa.

VI.2. Influencia de las propiedades ácidas de los catalizadores sobre la actividad catalítica y selectividad a los diferentes productos.

Las diferentes reacciones que se llevan a cabo durante la acilación de guayacol se resumen en el esquema de la **Figura VI-5**. Las rutas 1 a 3 representan la formación de productos O y C-acilados mientras que la rutas 4 a 6 corresponden a la formación de catecol, veratrol y derivados de catecol.

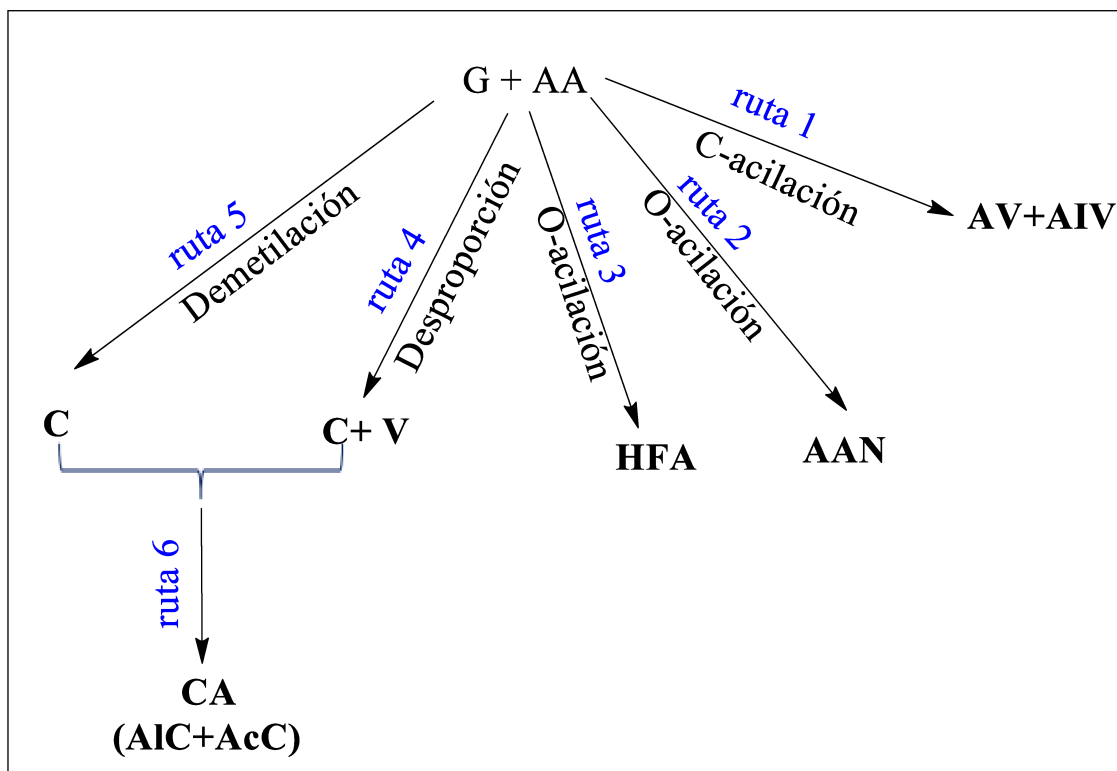


Figura VI-5. Esquema resumido de reacción de acilación de guayacol.

En la **Figura VI-6**, se muestra la selectividad hacia catecol, veratrol y compuestos derivados de catecol comparado con la selectividad hacia productos de la acilación de guayacol (rutas 4, 5 y 6/ rutas 1, 2 y 3 de la **Figura VI-5**). Esta relación es más alta sobre los catalizadores HBEA y ZnZSM-5 y menor sobre los catalizadores HY y HPA/SiO₂, sugiriendo que la formación de catecol no estaría promovida sobre sitios ácidos Brønsted

fuertes. También se muestra en la **Figura VI-6**, la relación entre las selectividades hacia la C- y O-acilación a los 120 min de reacción. A pesar de que la ruta de la O-acilación predomina sobre la ruta de la C-acilación, la relación más alta C-acilación/O-acilación se obtuvo cuando se empleó ZnZSM-5 y HZSM-5 (catalizadores con alta densidad de sitios ácidos Lewis), mientras que las menores relaciones fueron obtenidas sobre HPA/SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y HY.

Para explicar las diferentes distribuciones de productos observadas se analizarán los diferentes modos de adsorción de los reactantes sobre los sitios ácidos Lewis y Brønsted de acuerdo a los mecanismos informados en la literatura y los resultados obtenidos en este trabajo.

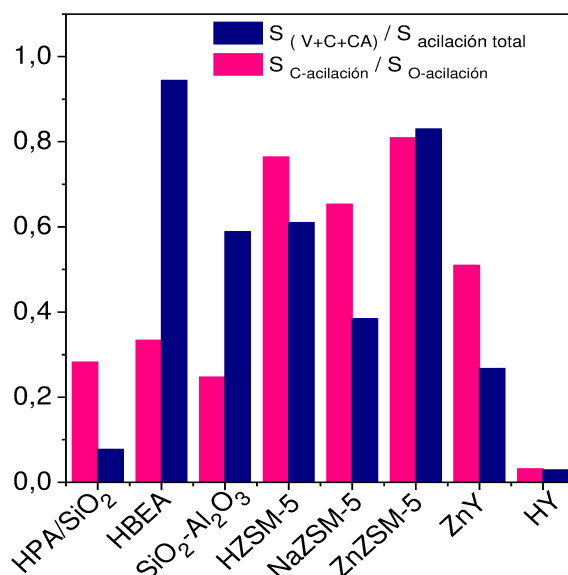


Figura VI-6. Relación de distribución de productos [$W/F_G^0 = 226,2$ g h/mol, 250 °C, $P_{AA} = 0,016$ atm, $P_G = 0,008$ atm, $P_T = 1$ atm, Balance N₂]

El agente acilante es el ion acilo (CH₃CO⁺) que se puede formar por la adsorción del ácido acético sobre ambos tipos de sitios ácidos (Brønsted y Lewis) (**Figura VI-7.**) [10]. La especie CH₃CO⁺ (electrófilo), puede reaccionar con una molécula de guayacol ya sea por una sustitución electrofílica en el anillo aromático a través de la C-acilación formando los productos acetovanillona y acetoisovanillona ó alternativamente por la O-acilación del grupo hidroxilo de la molécula de guayacol produciendo AAN. La C-acilación de guayacol con ácido acético es una reacción de sustitución electrofílica aromática típica: el grupo hidroxilo (-OH) y metoxi (-OCH₃) del guayacol son grupos sustituyentes con pares de electrones no compartidos sobre el átomo de oxígeno enlazado directamente

al anillo aromático que pueden donar esta densidad electrónica al sistema aromático causando la activación del anillo aromático y también la orientación de la entrada del electrófilo a las posiciones *orto* y *para*. El efecto director del grupo -OH es mayor que el del grupo -OCH₃ y por esta razón la acetovanillona (C-acilación en la posición *para* respecto al grupo -OH del guayacol) fue el producto principal.

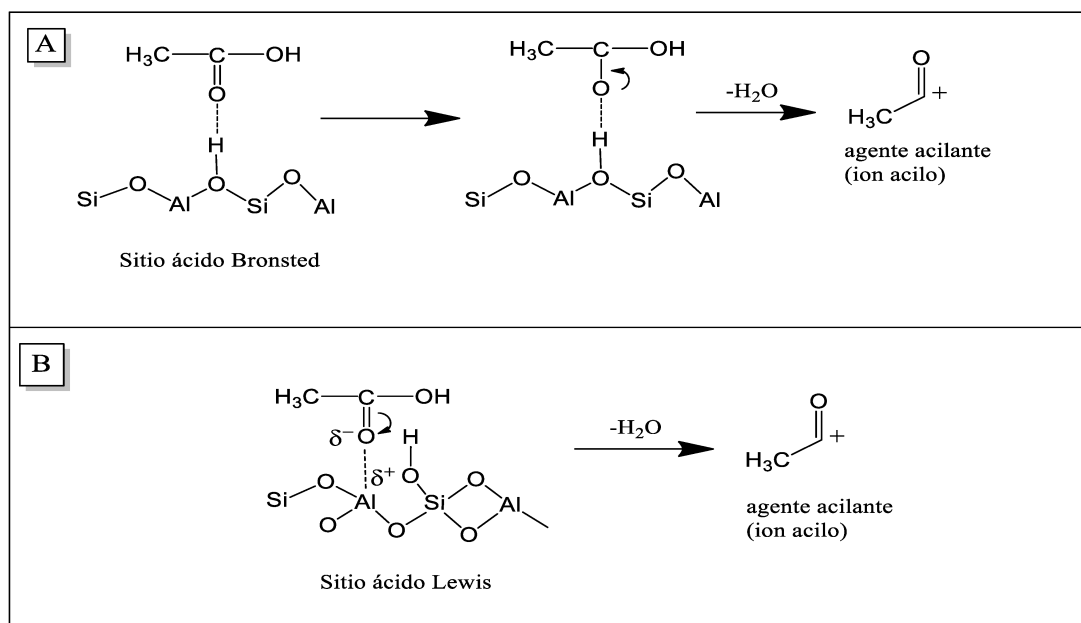


Figura VI-7. Formación del agente acilante: **A)** Sobre un sitio ácido de Brønsted, **B)** Sobre un sitio ácido de Lewis.

La molécula de guayacol puede adsorberse sobre ambos tipos de sitios ácidos: Brønsted y Lewis. En la literatura se ha informado que otras moléculas aromáticas como fenol se adsorben sobre sitios Brønsted en un modo de adsorción paralelo a la superficie mediante la interacción de los electrones π del anillo aromático o sobre centros ácidos de Lewis en posición vertical a través del oxígeno del grupo hidroxilo por lo que proponemos modos similares de adsorción para el guayacol tal cual se muestra en la **Figura VI-8**. [11],[17]. Cuando la molécula de guayacol interactúa vía anillo bencénico con los sitios ácidos Brønsted de la superficie adopta una posición paralela a la superficie, favoreciendo el ataque entre el ion acilo y el oxígeno del guayacol formando AAN predominantemente (**Figura VI-8 A**), explicando así la elevada selectividad AAN sobre HPA/SiO₂ que contiene exclusivamente sitios ácidos Brønsted. Para el caso donde el guayacol adopta una posición vertical sobre la superficie a través de su grupo OH (**Figura VI-8 B**), se promueve la reacción entre el ion acilo y el anillo aromático en posición *orto* y *para* (formación de AV y AIV). No obstante, la formación de AIV con el

grupo acilo en la posición *orto* estaría menos favorecida probablemente por impedimento estérico. Los catalizadores HBEA, ZSM-5, ZnY, HY y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ contienen ambos tipos de sitios (Lewis y Brønsted) y por lo tanto, el guayacol puede adsorberse sobre ambos tipos de sitios adoptando los dos modos de adsorción conduciendo de esta manera a la obtención de los productos O y C-acilados.

La formación de catecol podría estar relacionada con la naturaleza de los sitios ácidos presentes ya que de acuerdo a los resultados mostrados en la **Tabla VI-1.** y **Figura VI.6.**, la presencia casi exclusiva de sitios ácidos Brønsted (HPA/SiO_2) no promueve la formación de catecol. Por lo tanto, en la **Figura VI-8 C** proponemos un mecanismo de formación de catecol mediante demetilación que involucra la adsorción del guayacol sobre sitios ácidos de naturaleza Lewis.

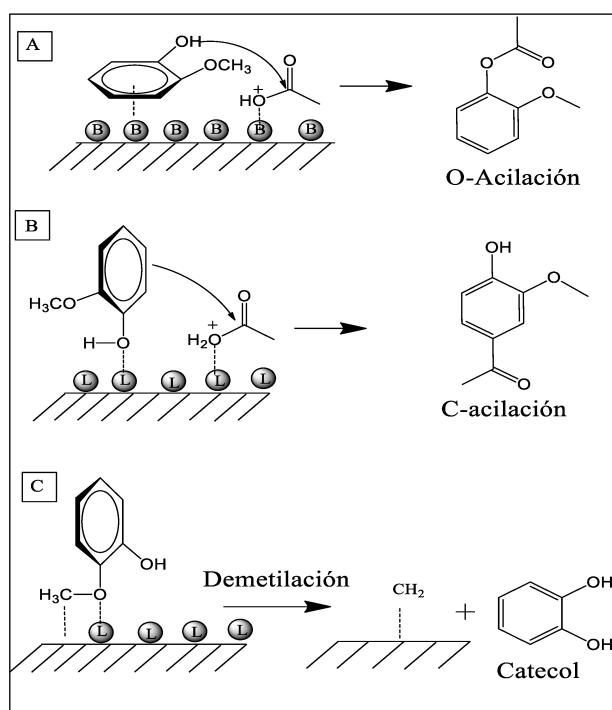


Figura VI-8. Mecanismo de adsorción de guayacol propuesto sobre sitios ácidos de diferente naturaleza: **A)** O-acilación, adsorción de guayacol sobre sitios ácidos Brønsted, **B)** C-acilación, adsorción de guayacol sobre sitios ácidos Lewis, **C)** Formación de catecol, adsorción de catecol sobre sitios Lewis.

VI.3. Desactivación de los catalizadores y formación de coque

De acuerdo a los resultados presentados en la **Tabla VI-1.**, los catalizadores ZnY, HBEA, y ZSM-5 se desactivaron durante la reacción, la mayor caída de conversión ($\Delta X_G/X_G$) entre 70-90 min y 240 min de reacción fue obtenida sobre ZnY (77 %) mientras que sobre los catalizadores HZSM-5, NaZSM-5, ZnZSM-5 y HBEA fue 28,5%, 5,9 %, 3,3

% y 7,7 % respectivamente. Esta desactivación puede ser causada por la formación de coque a partir de reacciones paralelas/consecutivas de reactivos/productos sobre sitios ácidos superficiales. A pesar de que la conversión de guayacol permaneció prácticamente invariable sobre HPA/SiO₂ y HBEA entre 70-90 y 240 minutos, no se puede descartar una desactivación inicial de los catalizadores ya que el tiempo necesario para recolectar la primera muestra líquida probablemente enmascara una pérdida de actividad inicial. Es importante destacar que la conversión de guayacol sobre los catalizadores evaluados no fue muy elevada a pesar de que las reacciones no están limitadas por el equilibrio; lo cual podría ser atribuido a una inhibición inicial de la reacción por la fuerte adsorción de reactivos o productos que desactiven el catalizador [18]. Resultados similares han sido informadas en la acilación de otras moléculas aromáticas con ácidos carboxílicos empleando otras zeolitas o sólidos ácidos [10],[19-20].

Para evaluar la posible desactivación por formación de depósitos carbonosos, los catalizadores fueron caracterizados mediante ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO) luego de ser recuperados tras 4 horas de reacción. Previamente, los catalizadores fueron tratados a la temperatura de reacción en flujo de nitrógeno durante 30 min para eliminar reactivos y productos débilmente adsorbidos. Los perfiles de TPO se muestran en la **Figura VI-9**. La cantidad de carbón fue calculada a partir de las áreas bajo las curvas y se informan como % de Carbón (g de Carbón por 100 g de catalizador).

Los perfiles de oxidación son diferentes para los distintos catalizadores, generalmente mostrando más de un pico lo cual se atribuye a la formación de residuos carbonosos con diferente composición química. Así, los perfiles de TPO para SiO₂-Al₂O₃ y HBEA presentaron un pico ancho centrado en alrededor de 470-530 °C respectivamente, y un pico a baja temperatura de oxidación (200-270 °C). Las curvas de TPO de los catalizadores ZSM-5 muestran un pico a baja temperatura (270 °C) y un pico ancho en 345 °C para NaZSM-5 y 450 °C para HZSM-5 y ZnZSM-5, mientras que sobre HY y ZnY se observaron también dos picos: uno a 375-425°C y otro a aproximadamente 525 °C. Los picos a baja temperatura observados para las zeolitas probablemente se deban a depósitos de carbón con alta relación H/C retenido en los canales pequeños de la zeolita mientras que los picos a mayores temperaturas de oxidación son atribuidos a residuos carbonosos más insaturados y de mayor peso molecular. El catalizador HPA/SiO₂ presenta un perfil de TPO con un pico de oxidación bien definido con un máximo en 480 °C.

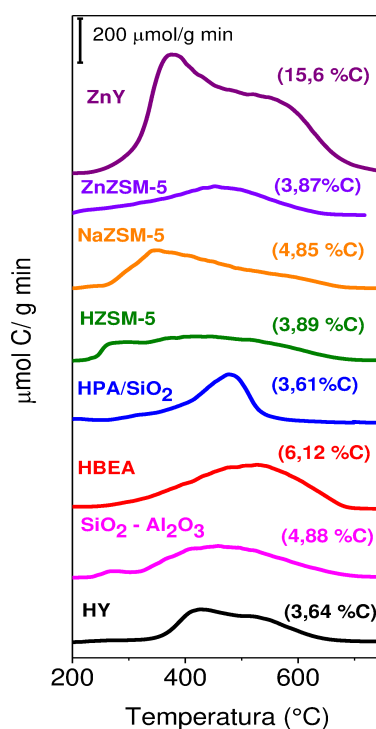


Figura VI-9. Perfiles TPO para los catalizadores usados

En todos los casos se formaron cantidades apreciables de depósitos carbonosos, aún en aquellos catalizadores en los cuales la conversión de guayacol se mantuvo constante entre los 70-90 min y 240 min de reacción. La cantidad de coque formada sobre SiO₂-Al₂O₃ y HBEA fue significativa (4,88 y 6,12 % respectivamente) y este resultado podría sustentar la idea de que existe una desactivación inicial del catalizador que ocurre aún antes de tomar la primera muestra de reacción. El porcentaje de coque formado sobre HZSM-5, ZnZSM-5 y NaZSM5 fue 3,89, 3,87 y 4,85 % respectivamente, mientras que sobre las zeolitas HY y ZnY fue 3,64 % y 15,6 % notándose una importante cantidad de coque sobre éste último sólido. La mayor caída de la conversión de guayacol entre los 70-90 y 240 min fue observada cuando se empleó ZnY ($\Delta X_G/X_G = 77\%$) lo cual está de acuerdo con la mayor cantidad de coque depositado sobre este sólido [21]. Adicionalmente, se formaron elevadas cantidades de catecol sobre este sólido para bajos tiempos de reacción y la selectividad hacia este producto decreció con el transcurso de la reacción. Esta disminución de la selectividad hacia catecol y productos derivados de él con el transcurso de la reacción se observó en la mayoría de los catalizadores. Por el contrario la selectividad hacia los productos de acilación de guayacol con ácido acético, es decir, productos C y O-acilados incrementan con el tiempo de reacción. La formación de catecol es favorecida sobre sitios ácidos de Lewis como se concluyó anteriormente

(Sección VI.2), sugiriendo que estos sitios podrían ser los más susceptibles a la desactivación. Conclusiones similares ya han sido informadas en literatura para reacciones de acilación y alquilación [22].

Durante la acilación de guayacol, los catalizadores con alta proporción de sitios ácidos de Lewis como ZnY y ZnZSM-5 (B/L = 0,4-0,5 **Tabla IV-3.**, capítulo IV), mostraron un considerable incremento en la S_{AAN} mientras que S_C disminuye a medida que disminuye la conversión de guayacol sugiriendo que cuando los sitios ácidos de Lewis se desactivan, se reduce la formación de catecol, mientras que los sitios ácidos de Brønsted aún son activos y favorecen las reacciones de acilación conduciendo a la formación de AAN principalmente. Los productos C-acilados (AV y AIV) pueden ser formados por la adsorción de guayacol sobre ambos tipos de sitios ácidos (Lewis y Brønsted), por lo que S_{AV} y S_{AIV} incrementan a pesar de la desactivación del catalizador.

Diferentes explicaciones han sido propuestas en la literatura para entender el mecanismo de desactivación durante las reacciones de acilación: inhibición inicial por la adsorción fuerte de los reactantes o productos sobre la superficie [23-24], o desactivación por la formación de cetenos. En la **Figura VI-10.** se esquematiza un ejemplo de formación de compuestos precursores de coque a partir de la formación de cetenos [25], el cual puede condensarse a dicetenos y polimerizarse a compuestos de alto peso molecular bloqueando los sitios activos y dando como resultado la desactivación de los catalizadores; adicionalmente puede involucrarse en un mecanismo de cetonización llevado a cabo por acoplamiento de un ácido carboxílico y especies acilo adsorbidas en la superficie de las zeolitas que conducen a la formación de beta-ceto ácidos que posteriormente se descomponen a cetonas (**Figura VI-11.**) [25]. Se ha demostrado empleando experimentos isotópicos que la acilación no ocurre a través de un mecanismo que involucre la formación de cetenos y que estas moléculas extremadamente reactivas, que pueden formarse durante la reacción, se oligomerizan para formar compuestos más pesados que desactivan el catalizador [26-27]. En la acilación de anisol con anhídrido acético [28] se señalan dos posibles causas para la desactivación de HBEA: adsorción fuerte de productos monoacetilados o formación de productos derivados del agente acilante (ácido acético y productos de condensación). Sin embargo, estudios adicionales mostraron la ausencia de productos derivados de anhídrido acético por lo que la desactivación del catalizador durante la primera hora de reacción se atribuye a la fuerte adsorción de los productos de reacción en los poros del catalizador que causan una disminución en la velocidad inicial de reacción.

A pesar de los numerosos mecanismos propuestos para la formación de coque basados en la elevada reactividad de los cetenos, también se conoce que la presencia de agua hace que estas moléculas reaccionen rápidamente para volver a formar el ácido carboxílico [5]. Dado que durante las reacciones de acilación de guayacol con ácido acético se produce agua en cantidades iguales a los productos acilados, la presencia de agua en el sistema reaccionante haría que los cetenos formados rápidamente se interconvirtan en ácido acético, con lo cual es poco probable que la formación de coque proceda a través de este mecanismo.

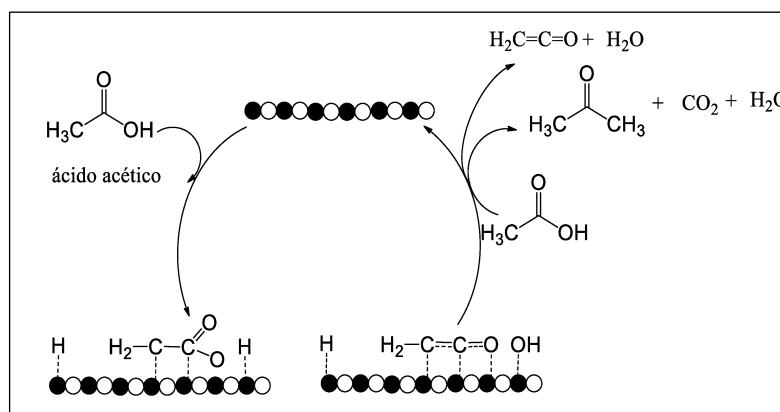


Figura VI-10. Mecanismo de cetonización de ácido acético basado en la formación de ceteno.

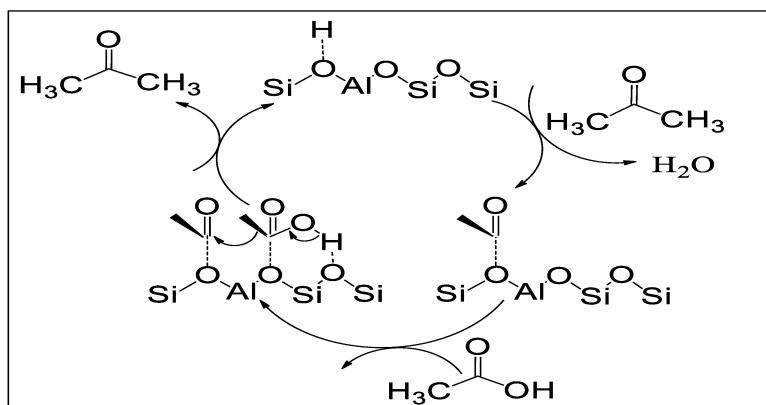


Figura VI-11. Ruta de formación de acetona a partir de ácido acético sobre zeolitas.

VI.4. Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos empleando HZSM-5.

La conversión de guayacol y las selectividades a los productos para diferentes temperaturas de reacción (200, 250 y 300 °C) sobre HZSM-5 se muestran en la **Figura VI-12**. La conversión de guayacol obtenida a 200 °C fue muy baja ($X_G < 5\%$) (**Figura VI-12-A.**), por lo que esta temperatura no es suficiente para lograr la activación de los reactivos y la formación de los productos o bien ocurre una muy fuerte adsorción de

reactivos o productos a esta menor temperatura provocando una drástica desactivación inicial. Un aumento en la temperatura de reacción hasta 250 °C o 300 °C muestra un incremento notorio en la conversión de guayacol ($X_G \cong 25\%$ a 60-90 min) aunque no hay marcadas diferencias entre estas dos temperaturas. En efecto, las curvas de conversión en función del tiempo son similares para ambas temperaturas disminuyendo la conversión de guayacol desde aproximadamente 25% hasta 19 % a las 4 horas. Resultados del análisis termodinámico informado en el Anexo indican, que estas reacciones no están limitadas por el equilibrio en las condiciones de reacción empleadas en este trabajo, por lo tanto la desactivación del catalizador podría ser la responsable de que la conversión de guayacol no se incremente con un aumento en la temperatura.

La selectividad a los productos O- y C-acilados, catecol y productos derivados de catecol (catecol alquilado/acilado) se muestran en las **Figuras VI-12-B y 12-C**. La selectividad a los productos acilados (O y C) se incrementa con el tiempo durante la reacción mientras que la selectividad a otros productos como catecol disminuyen. Un incremento en la temperatura de reacción de 250 a 300 °C produce un aumento en la selectividad hacia catecol y sus derivados, mientras que la selectividad a los productos primarios de la acilación de guayacol (AAN, AV y AIV) disminuyen; este comportamiento sugiere que la energía de activación para la reacción de demetilación es más alta que la energía de activación para la O y C-acilación directa de guayacol. De acuerdo con los resultados expuestos, una temperatura de reacción superior a 250 °C no provoca un incremento significativo en la conversión de guayacol y por el contrario provoca una disminución en la selectividad a los productos acilados por lo cual se seleccionó 250 °C para las posteriores experiencias.

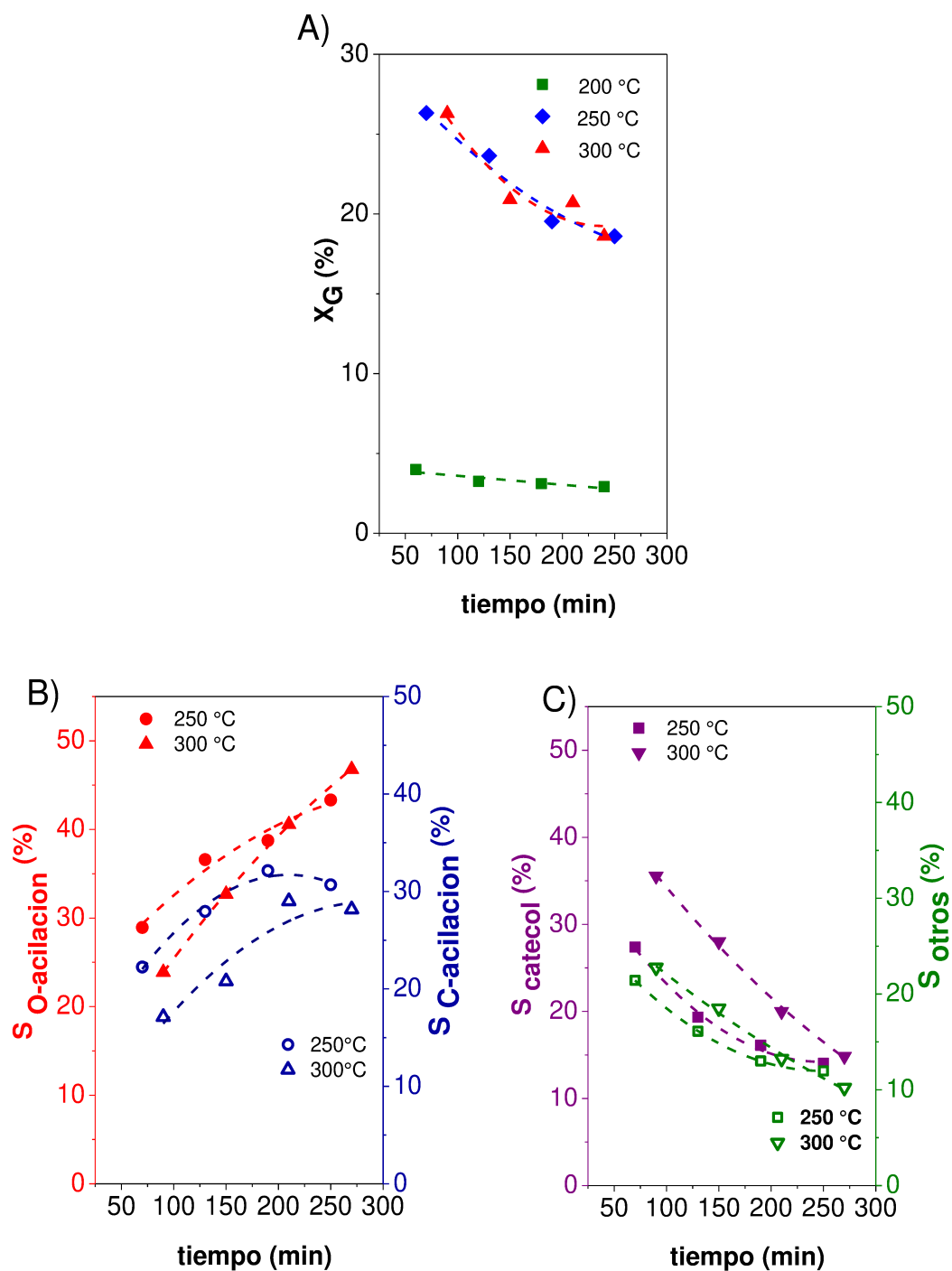


Figura VI-11. Conversión y selectividades en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas **A)** Conversión de guayacol, **B)** Selectividad a productos O y C-acilados, **C)** Selectividad a catecol y catecol acilado/alquilado. [HZSM-5, $W/F_G^0 = 226,2$ g h/mol G, $P_{AA} = 0,016$ atm, $P_G = 0,008$ atm, $P_T = 1$ atm, Balance N_2].

VI.5. Efecto del tiempo de contacto sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos.

Con el propósito de verificar el esquema de reacción propuesto y corroborar qué productos de reacción son primarios y secundarios se evaluó la conversión de guayacol y rendimientos η_i a los diferentes productos en función del tiempo de contacto sobre HZSM-5. La primera muestra condensada fue recolectada después de 90-120 min de reacción por lo que se comparó la conversión de guayacol y rendimiento de los productos a este tiempo (Figura VI-13). La conversión de guayacol se incrementa de 9,9 a 26,7 % cuando el tiempo de contacto varía entre 55 y 339 g h/mol G; un aumento adicional en el tiempo de contacto no provoca un aumento significativo de la conversión de guayacol. La pendiente inicial de las curvas de η_i vs W/F_G^0 nos indica la velocidad inicial de formación de cada uno de los productos en un reactor de lecho fijo continuo como el empleado en este trabajo. La pendiente inicial no nula correspondiente a las curvas de rendimiento para AAN y AV, AIV y C indica su formación como productos primarios mientras que la pendiente inicial igual a cero correspondiente a los productos derivados de catecol (CA) confirma su formación como productos secundarios.

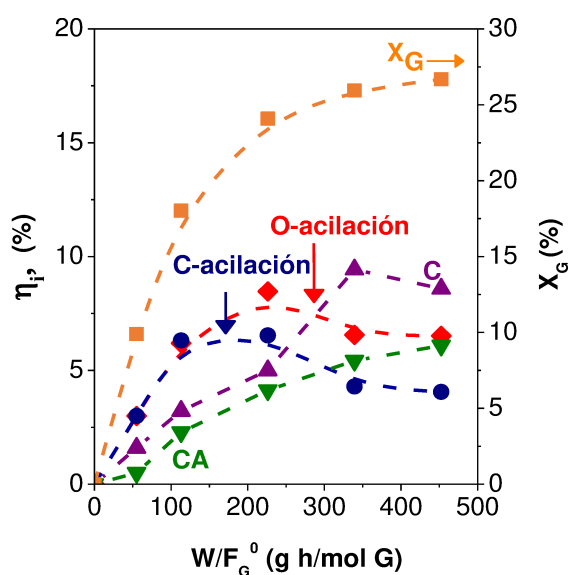


Figura VI-13. Conversión y rendimiento a productos en función del tiempo de contacto para diferentes tiempos de contacto [HZSM-5, 250 °C, P_{AA} = 0,016 atm, P_G = 0,008 atm, P_T = 1 atm, Balance N_2].

El rendimiento a los productos O y C-acilados de guayacol fue similar para bajos tiempos de contacto, mientras que a tiempos de contacto superiores, el rendimiento al producto de la O-acilación fue mayor al obtenido para la C-acilación. Ambas curvas de

rendimiento alcanzan un máximo sugiriendo que los productos acilados (AAN, AV y AIV) se convierten en otras moléculas. Dado que la acilación de estos compuestos está desfavorecida por el efecto desactivante del grupo acilo y que no hay otros productos además de los mencionados hasta aquí que sean detectados a elevados tiempos de contacto, este comportamiento puede atribuirse a la formación de catecol acilado a partir de la demetilación de los productos acilados (**Figura VI-14**). Por otra parte, la curva de rendimiento a catecol incrementa en función del tiempo de contacto hasta alcanzar un máximo para $W/F_G^0 = 339 \text{ g h/mol}$ debido a que el catecol puede reaccionar con ácido acético o especies metileno para formar catecol acilado/catecol alquilado (derivados de catecol, CA) entre los cuales se encuentran 2-propoxifenol (PF), 2-hidroxifenilacetato (HFA), 1,2-diacetoxibenceno (DAB). El rendimiento a estos productos incrementa con el tiempo de contacto como es de esperarse de acuerdo a un comportamiento de productos consecutivos y no presenta un máximo lo que indica que no son transformados a otros productos. Estos resultados nos permiten concluir que la formación del compuesto 2-hidroxifenilacetato (HFA) se lleva a cabo a través de una reacción consecutiva del catecol primariamente formado o mediante la reacción de demetilación de 2-acetoxianisol, con lo cual la O-acilación directa del grupo $-\text{OCH}_3$ del guayacol (Reacción 3, Esquema VI-1) no ocurriría.

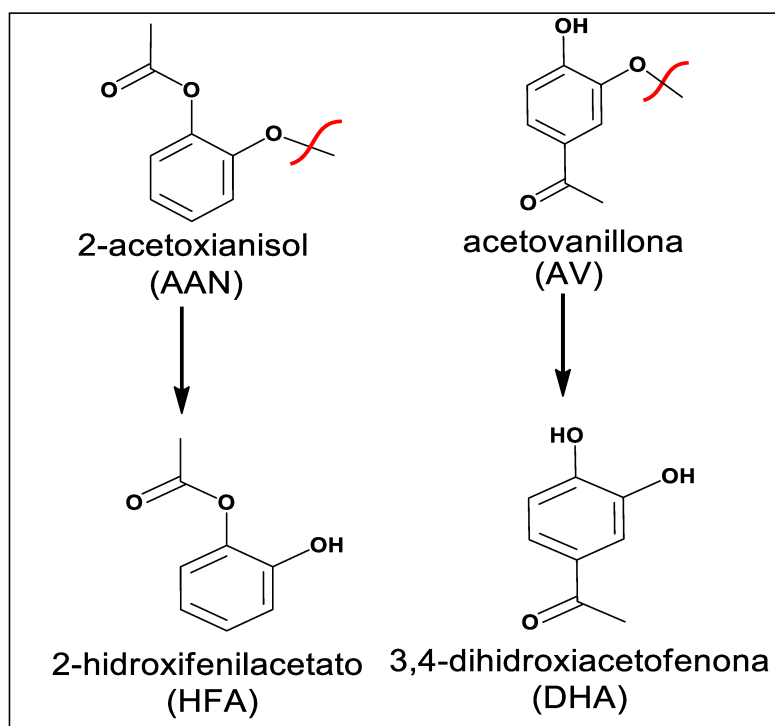


Figura VI-14. Reacción de demetilación de los compuestos primarios obtenidos por acilación de guayacol.

Como ya se mencionó anteriormente, no existen limitaciones termodinámicas para las condiciones experimentales usadas en este trabajo; sin embargo, la conversión de guayacol no pudo aumentarse más que un 27% lo cual es debido a la desactivación inicial de los catalizadores ya discutida. Este fenómeno fue previamente informado en la acilación de fenol con ácido acético en fase gas sobre sólidos ácidos a 280 °C, y W/F_G^0 hasta 250 g h/mol fenol para HZSM-5 y HPA/C ó 500 g h /mol sobre zeolita HY [10].

VI.6. Efecto de la relación molar ácido acético/guayacol sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos

La variación de la conversión de guayacol y distribución de productos en función del tiempo de reacción para diferentes relaciones molares de reactantes sobre HZSM-5 empleando el mismo tiempo de contacto ($W/F_G^0 = 226,2$ g h/mol G) se muestra en la **Figura VI-15**. La conversión de guayacol obtenida y distribución de productos depende de la relación molar empleada. La conversión de guayacol fue baja ($X_G < 19$ %) y relativamente constante durante las 4 horas de reacción cuando se empleó una solución equimolar de reactivos (AA:G=1:1). Al incrementar la relación molar AA:G a 2:1 o 4:1, se obtuvieron conversiones $X_G=26,5$ % para AA:G =2:1 y $X_G= 32$ % para AA:G 4:1 luego de 90 min de reacción. La evolución temporal de la curva de conversión de guayacol cuando se emplea una alimentación con relación molar AA:G=2:1 o 4:1 fue similar, existiendo desactivación durante la reacción y siendo ésta más elevada cuando se aumenta la relación molar.

Al emplear una relación molar AA:G=1:1 se favorece principalmente la formación de catecol, la selectividad a este producto fue $S_C=38,2$ % mientras la selectividad a productos obtenidos por alquilación o acilación de catecol fue $S_{CA}=14,8$ % para 120 min de reacción; la selectividad hacia los productos O y C-acilados de guayacol fueron 26,2 y 19,5 %, respectivamente. La selectividad hacia los productos de la acilación de guayacol aumenta (principalmente la selectividad hacia el producto de la O-acilación) cuando hay más ácido acético en la alimentación mientras que la selectividad hacia catecol y productos derivados de él disminuye. De hecho, cuando la presión parcial de ácido acético aumenta existen más posibilidades de que se forme el agente acilante en la superficie del catalizador y reaccione con una molécula de guayacol.

La selectividad a los productos O y C-acilados incrementa monotónicamente con el tiempo de reacción para las tres relaciones molares evaluadas. A 70 min la selectividad a los productos O y C-acilados (AAN y AV+AIV) fue 24,1 y 22,1% respectivamente para

la relación molar 4:1 e incrementó a 46,3% (S_{AAN}) y 32,2 % ($S_{\text{AV+ATV}}$) después de 4 horas de reacción.

La conversión de guayacol se encuentra termodinámica y cinéticamente favorecida a altas presiones parciales de ácido acético tal como muestran los resultados del estudio termodinámico (Anexo) y los resultados mostrados en la **Figura VI-15**. Adicionalmente, la selectividad a los productos acilados incrementa al aumentar la concentración de ácido en la alimentación debido a una mayor concentración de agente acilante y/o un incremento en la velocidad de acilación.

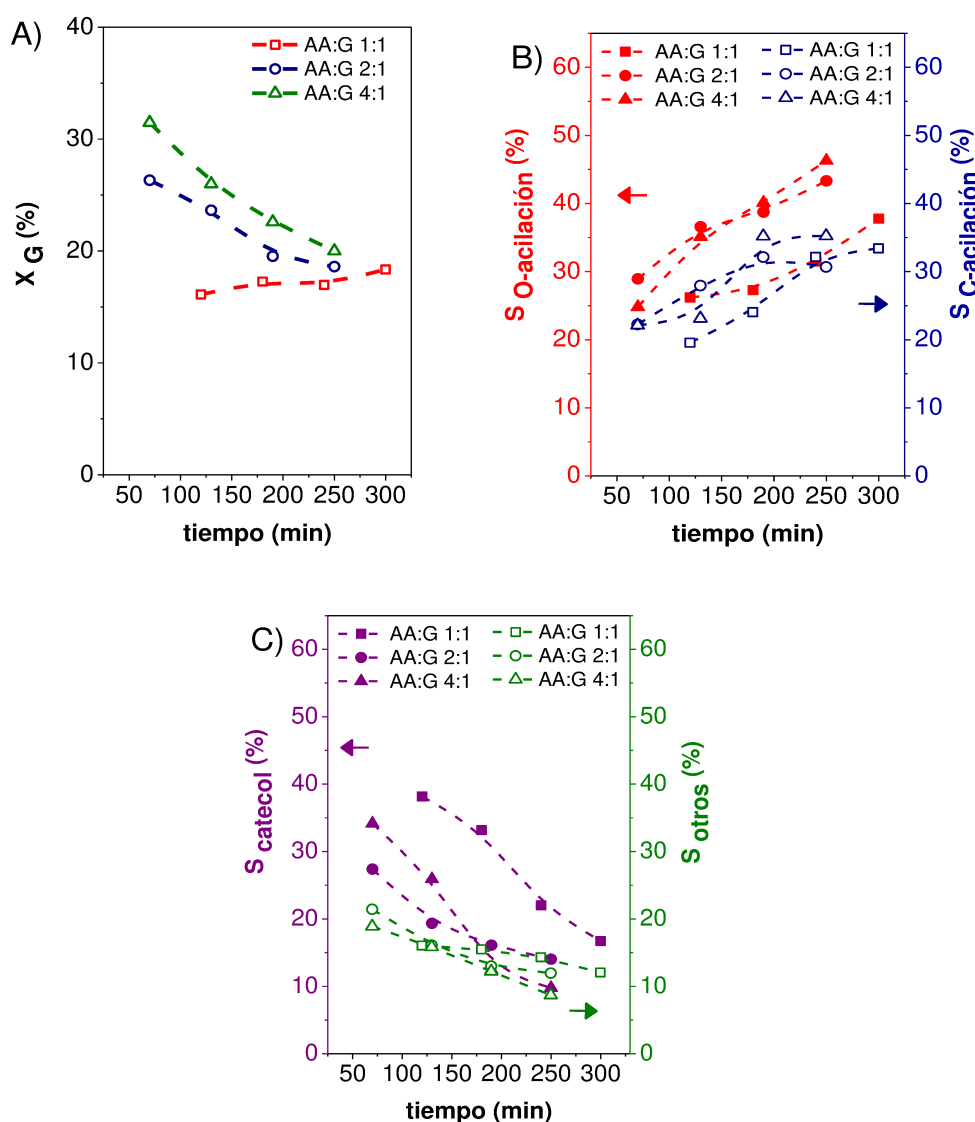


Figura VI-15. Conversión de guayacol y selectividades en función del tiempo para diferentes relaciones molares de los reactantes (AA:G). **A)** Conversión de guayacol, **B)** Selectividad a productos acilados (C y O-acilación), **C)** Selectividad a catecol y otros productos (catecol acilado/alquilado y veratrol) [HZSM-5, $W/F_G^0 = 226,2$ g h/mol G, 250 °C, $P_G = 0,008$ atm, $P_{AA} = 0,008$ -0,032, $P_T = 1$ atm, Balance N_2].

VI.7. Efecto del agente acilante sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos

Se emplearon diferentes moléculas como reactantes con el propósito de estudiar el efecto de la especie acilante sobre la conversión de guayacol y las selectividades hacia los productos. Las reacciones de acilación a gran escala emplean ácidos carboxílicos simples ya que desde el punto de vista de los principios de la química verde tienen una alta economía atómica (medida como la relación de átomos del reactivo inicial respecto al producto deseado), son excelentes donores acilados, generan agua como único subproducto de la reacción y son económicos [29]. A pequeña escala se emplean a veces otro tipo de donores activados en lugar de los ácidos carboxílicos convencionales. Por ejemplo, el anhídrido acético se ha considerado como un eficiente agente acilante para la acilación de aromáticos empleando catálisis homogénea [30-32] o catalizadores sólidos principalmente en la acilación de fenol [9] y anisol [33-36]. El uso de ésteres como agentes acilantes también ha sido informado para la obtención de productos O-acilados a pesar de la baja reactividad del grupo carbonilo en este tipo de compuestos y la naturaleza reversible en el equilibrio de la reacción, las cuales son las dos principales limitaciones de estas reacciones [37]. El uso de ésteres enólicos como acetato de vinilo o ésteres de fenilo cuya reactividad es superior a la de los ésteres convencionales es una estrategia interesante para superar estas limitaciones ya que el enol-alcohol formado como producto se convierte rápidamente al aldehído o cetona correspondiente desplazando así el equilibrio hacia la formación de los productos [38-39]. Algunos trabajos en la literatura han informado el uso de acetato de vinilo para reacciones de acilación en fase líquida usando catálisis homogénea con tetra terbutilzincato diluido [40] catalizadores de Lewis como ytria-zirconia, complejos basados en Sc, Sm, Ir o PdCl_2 [41-42] o N,N-dimetilaminopiridina o trietilamina [43]. Catalizadores sólidos han sido menos estudiados en la acilación de compuestos aromáticos con acetato de vinilo, sin embargo se han informado algunos trabajos usando sólidos ácidos como HZSM-5 [38] ó Cs-HPA/K10 (heteropoliácido sustituido con Cs y soportado sobre arcilla K10)[44].

A partir de lo expuesto anteriormente se seleccionaron cuatro moléculas acilantes diferentes: anhídrido acético (AnhAc), acetato de vinilo (AcV), acetato de fenilo (AcF) y ácido acético (AA) para estudiar el efecto de la naturaleza del agente acilante sobre el comportamiento catalítico de HZSM-5 a 250 °C y empleando una relación molar agente acilante:guayacol igual a 2. En primer lugar se llevaron a cabo experimentos adicionales con los diferentes agentes en ausencia de catalizador. La conversión de guayacol fue menor a 1% cuando se empleó ácido acético, acetato de vinilo y acetato de fenilo,

mientras que con anhídrido acético, X_G fue 82% y 84 % después de 1 y 4 horas de reacción respectivamente, siendo AAN (producto de la O-acilación) el único producto formado. Posteriormente, se compararon los diferentes agentes acilantes empleando HZSM-5 y los resultados de conversión de guayacol y selectividad a los productos en función del tiempo de reacción se muestran en la **Figura VI-16 A-C**.

La conversión de guayacol obtenida depende del agente acilante empleado en la reacción (**Figura VI-16 A.**); la conversión de guayacol fue superior a 90 % durante toda la reacción al emplear anhídrido acético, mientras que con acetato de vinilo, la X_G fue 63,7 % para un tiempo de reacción de 120 min y disminuyó a 57% después de 300 minutos de reacción. La conversión de guayacol con acetato de fenilo fue 51 % para $t = 60$ min y disminuye a 19,7 % después de 240 min; la menor conversión de G fue obtenida cuando se empleó ácido acético. Previamente Yadav et al. [44] estudiaron la acilación de guayacol con diferentes agentes acilantes (molécula acilante/guayacol = 6), en fase líquida a 170 °C empleando 1,2-dioxano como solvente y $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/K-10$ como catalizador ácido. Los autores informaron que el acetato de vinilo fue el agente acilante más eficiente ($X_G = 96$ %), la conversión de guayacol con acetato de fenilo y anhídrido acético fue menor ($X_G = 37,5\%$ y $7,4\%$ respectivamente) mientras que con acetato de etilo y ácido acético no se observó reacción. Según estos resultados informados en literatura podemos notar que existen diferencias importantes al llevar a cabo la reacción en fase líquida o gaseosa; una de las diferencias más remarcable es que la acilación con ácido acético solo ocurriría en fase gas. Al igual que lo informado en fase líquida, el anhídrido acético fue también más activo en fase gas que el ácido acético, observándose conversión a 250 °C aún en ausencia de catalizador. En fase gas, se ha estudiado la acilación de fenol y se ha informado que a 250 °C, el anhídrido acético es mucho más activo en la reacción de acilación que el ácido acético [45] empleando zeolita HBEA como catalizador. Por otra parte, Duong et al. [46], que estudiaron la acilación de m-cresol y anisol sobre zeolita HBEA empleando diferentes agentes acilantes como ácido acético, acetato de metilo y acetato de m-tolilo, informaron que la alta actividad en la acilación de estos compuestos aromáticos está relacionada con la energía de activación intrínseca para la formación del ion acilo, por ejemplo para el caso del éster aromático (acetato de m-tolilo, acetato de fenilo sustituido), esta energía es menor (83 kJ/mol) en comparación con la requerida para la formación del ion acilo a partir de ácido acético (102 kJ/mol). En forma similar a lo encontrado por estos autores, nuestros resultados también muestran que la conversión de guayacol con acetato de fenilo fue superior a la obtenida con ácido acético.

La selectividad a los productos O y C acilados obtenidas se muestran en la **Figura VI-16B**. El producto O-acilado (AAN) es preferentemente formado independiente de la naturaleza del agente acilante empleado en la reacción. Específicamente, la acilación de guayacol con anhídrido acético y acetato de vinilo conduce casi exclusivamente a la obtención del producto O-acilado ($S_{\text{AAN}} = 98-100 \%$) mientras que al emplear acetato de fenilo, se obtiene una selectividad moderada hacia el producto O-acilado ($S_{\text{AAN}} = 44,7 \%$ y $78,7 \%$ para $t=60$ y 240 min respectivamente), y con ácido acético se obtiene la selectividad más baja hacia este producto, ($S_{\text{AAN}} = 28,9 \%$ y $43,3 \%$ para $t = 70$ y 250 min respectivamente). La formación mayoritaria del producto O-acilado con anhídrido acético y acetato de vinilo está de acuerdo con lo informado en otros trabajos. Por ejemplo, se ha informado [32] que la acilación en fase líquida de 4-metoxifenol (isómero de guayacol) con anhídrido acético y acetato de vinilo, incluso a temperatura ambiente, empleando triflato de aluminio ($\text{Al}(\text{OTf})_3$) como catalizador produce selectivamente el producto O-acilado al emplear anhídrido acético y acetato de vinilo. La acilación de guayacol en fase líquida a 100°C empleando benzoato de fenilo muestra también la formación mayoritaria del producto O-acilado sobre hidrotalcita de Mg y Al [47]; la misma selectividad hacia la O-acilación se obtuvo en presencia de anhídrido acético a 75°C sobre zeolita H-FER [48]. Por otra parte, la alta selectividad al producto O-acilado ($S_{\text{AAN}} = 98-100 \%$) observada con acetato de vinilo como agente acilante también está de acuerdo con resultados previamente informados para la acilación de guayacol empleando DABCO (1,4, diazobiciclo [2.2.2] octano) como catalizador [39], alcoholes primarios alifáticos y derivados de alcoholes bencílicos en fase líquida empleando catalizadores de Lewis como cloruro de paladio [41], tetra-terbutil zincato de dilitio [42], complejos de samario y HZSM-5 con sitios ácidos principalmente de naturaleza Brønsted para obtención de acetato de isoamilo [38]. Los trabajos expuestos anteriormente señalan que la ruta de la O-acilación de compuestos hidroxilados con acetato de vinilo estaría preferencialmente favorecida, lo cual contrasta a lo informado por Yadav et al [44] quienes sugieren que la acilación de guayacol con acetato de vinilo en fase líquida conduce a la formación preferencial del compuesto C-acilado.

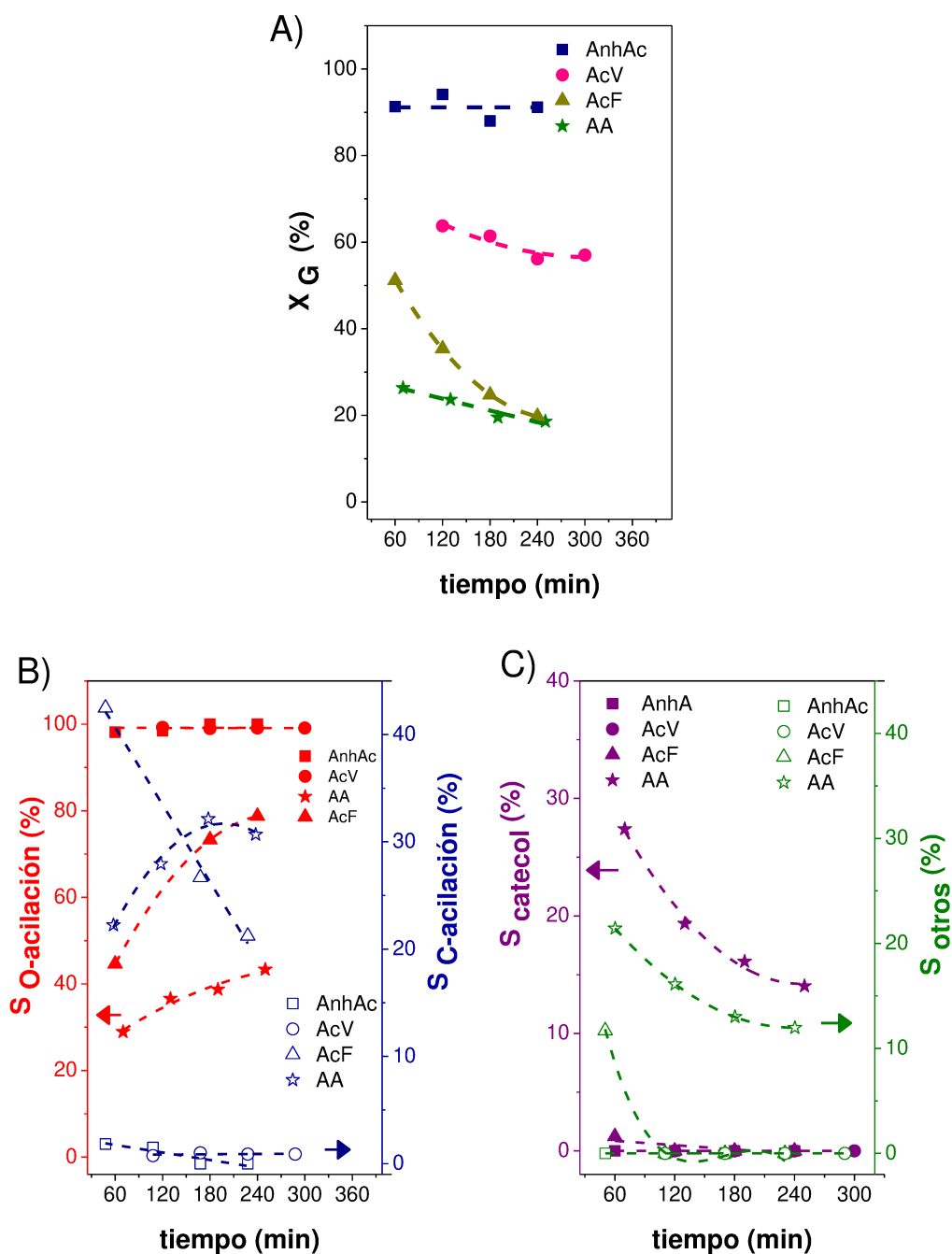


Figura VI-16 Conversión y selectividad a productos en función del tiempo sobre HZSM-5 para diferentes agentes acilantes: **A)** Conversión de guayacol, **B)** Selectividad a productos acilados (C y O-acilación), **C)** Selectividad a catecol y otros productos (catecol acilado/alquilado y veratrol) [HZSM-5, $W/F_G^0 = 226,2$ g h/mol G, 250 °C, $P_{\text{Agente acilante}} = 0,016$ atm, $P_G = 0,008$ atm, $P_T = 1$ atm, Balance N_2]

En contraste con los resultados obtenidos con anhídrido acético y acetato de vinilo, la acilación de guayacol con acetato de fenilo, conduce a la formación de los productos O y C-acilados, siendo mayor la selectividad al producto AAN en comparación con la selectividad a los productos C-acilados. La selectividad al producto AAN incrementa en función del tiempo de reacción ($S_{\text{AAN}} = 44\%$ y 78% para el primer punto de la reacción y después de 240 min de reacción respectivamente) mientras que la selectividad a los productos C-acilados disminuye ($S_{\text{AV+AIV}} = 42,4\%$ para $t = 60$ min y $21,2\%$ para $t = 240$ min). Este cambio en la distribución de productos ocurre a la vez que la conversión de guayacol disminuye probablemente por la desactivación del catalizador que ocasiona una disminución en la selectividad a los productos de la C-alquilación formados por acilación directa o mediante el rearrreglo de Fries (**Figura VI-17.**) Este rearrreglo también ha sido informado durante reacciones de acilación de moléculas aromáticas similares usando sólidos ácidos [10]. Además, también se formaron otros productos mediante diferentes reacciones paralelas como la formación de fenol por descomposición del acetato de fenilo, formación de *p*-HPA (*p*-hidroxiacetofenona) y formación de *o*-HPA (*o*-hidroxiacetofenona), rearrreglo intramolecular del acetato de fenilo o reacción intermolecular de fenol con el agente acilante (acetato de fenilo). Este tipo de reacciones debidas a la presencia de acetato de fenilo están de acuerdo con lo informado en la literatura para acilación de compuestos aromáticos sobre catalizadores ácidos como zeolitas HBEA [35],[49] y ZSM-5 [10].

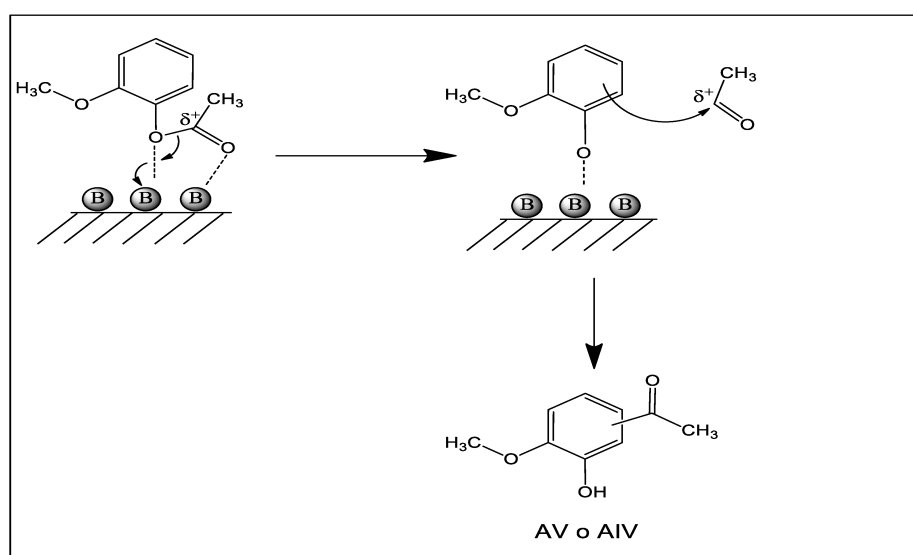


Figura VI-17. Rearreglo de Fries para isomerización de AAN a productos C-acilados

A diferencia de los resultados obtenidos con anhídrido acético y acetato de vinilo donde se promueve principalmente la ruta de la O-acilación, la acilación de guayacol con

ácido acético y acetato de fenilo favorece también la ruta de la C-acilación. Adicionalmente, al emplear ácido acético se observó la formación de catecol y derivados de catecol.

La diferencia en la distribución de productos observada con los diferentes agentes acilantes puede ser atribuida al intermediario electrofílico formado. Por ejemplo, para el caso del anhídrido acético, acetato de vinilo y acetato de fenilo el ion acilo se forma rápidamente en presencia del catalizador o incluso en ausencia del catalizador llevando a cabo la reacción a alta velocidad hacia la formación del producto O-acilado, mientras que en el caso del ácido acético, el intermediario electrofílico podría ser el ácido carboxílico protonado sobre un sitio Brønsted o coordinado sobre un sitio Lewis en la zeolita HZSM-5 similar a lo informado por Ma et. al [36], el cual puede reaccionar con una molécula de guayacol adsorbida sobre el catalizador conduciendo a la formación de los productos O y C acilados simultáneamente dependiendo del modo de adsorción del guayacol en función de la naturaleza del sitio ácido. Por otra parte, durante la acilación de guayacol con ácido acético, las moléculas de guayacol adsorbidas también pueden demetilarse para formar catecol como se explicó previamente, sin embargo esta reacción no ocurre cuando se emplea anhídrido acético, acetato de vinilo y acetato de fenilo ya que la fácil formación del ion acilo favorecería la reacción del mismo con el guayacol adsorbido, desfavoreciéndose la ruta hacia la demetilación del guayacol.

La estructura del intermediario electrofílico depende del agente acilante como se ha informado previamente [36], en la **Figura VI-18.** se muestra la formación del agente acilante sobre una superficie sólida ácida con los respectivos grupos salientes para cada uno de los reactantes estudiados. La formación del catión acilo para el caso del ácido acético ha sido discutida previamente (**Figura VI-7.**) sin embargo, se incluyó para efectos de comparación. El agente acilante o ion acilo CH_3CO^+ se forma siempre independiente del reactante empleado, la diferencia radica en el grupo saliente es agua en el caso del ácido acético, fenol en el caso de acetato de fenilo, ácido acético cuando se emplea anhídrido acético o acetaldehído para el acetato de vinilo. Para todos los casos el mecanismo de reacción involucra un intermediario electrofílico formado por el agente acilante sobre los sitios ácidos del catalizador el cual reacciona con un C del anillo aromático o con el oxígeno del grupo ^-OH del guayacol.

En resumen, a partir de los resultados obtenidos usando diferentes agentes acilantes, se puede concluir que la mayor selectividad hacia la ruta de la C-acilación se obtuvo empleando ácido acético. A pesar de que los rendimientos a los productos C-acilados no son altos, hasta el momento no hay trabajos que logren valores más altos en la producción de acetovanillona usando catalizadores heterogéneos y un reactor continuo en fase gas.

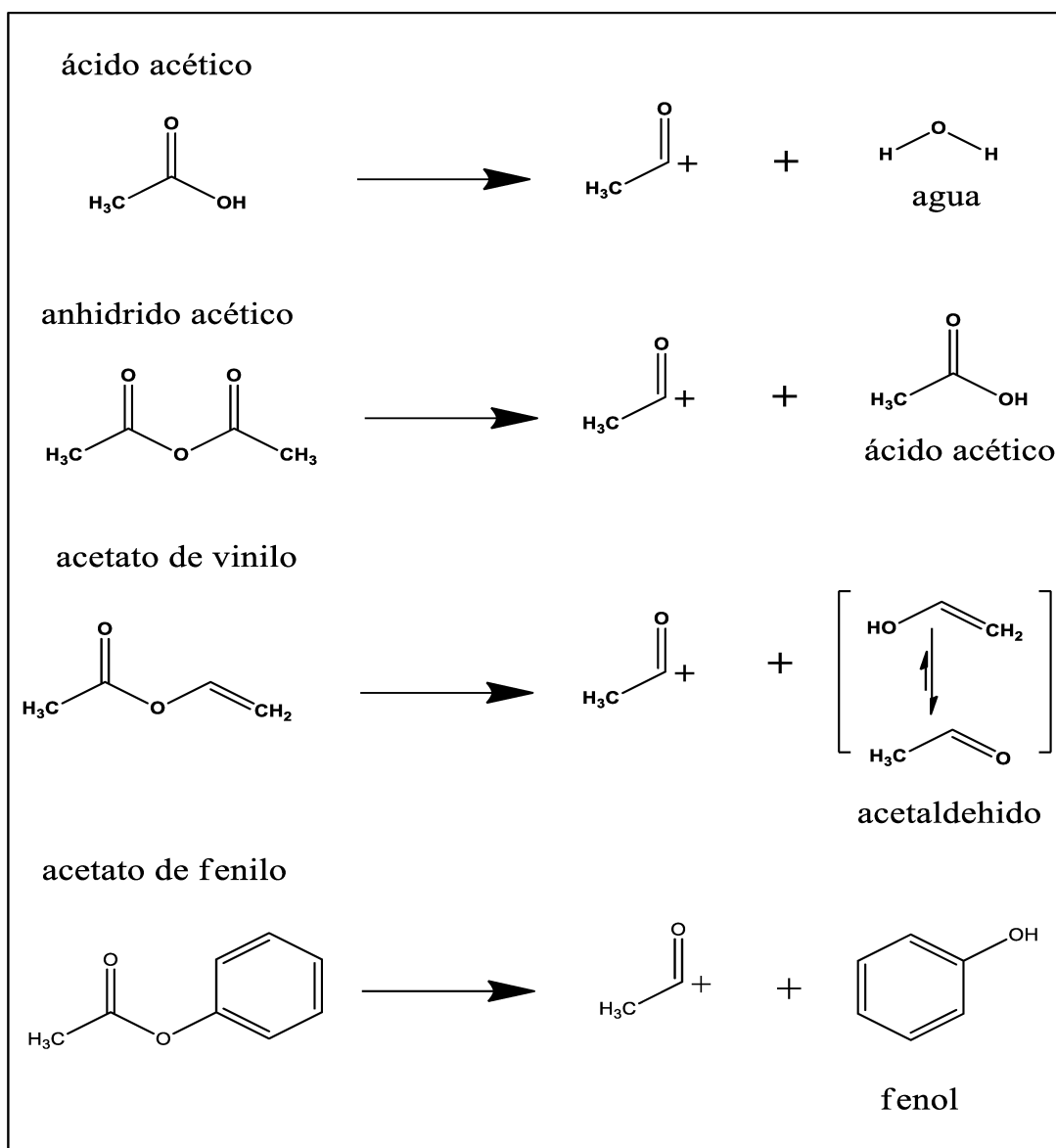


Figura VI-18. Generación de agentes acilantes a partir de diferentes moléculas.

VI.8. Conclusiones

La acilación de guayacol con ácido acético en fase gas fue estudiada sobre diferentes catalizadores sólidos con propiedades texturales y ácidas bien diferenciadas. Aunque las reacciones de acilación de guayacol no se encuentran limitadas termodinámicamente, las conversiones alcanzadas sobre los diferentes catalizadores no superaron el 30% probablemente debido a una fuerte desactivación inicial. La mayor conversión a los 90 min se obtuvo sobre HZSM-5 mientras que los catalizadores HY y ZnY fueron menos activos. Los principales productos formados incluyen el producto de la O-acilación (2-acetoxianisol, AAN), los productos de la C-acilación (AV y AIV, acetovanillona y acetoisovanillona respectivamente) y catecol. La formación del producto de la O-acilación es altamente favorecida independiente de la naturaleza del catalizador, la mayor selectividad a AAN se obtuvo sobre los catalizadores HY y HPA/SiO₂ ($S_{\text{AAN}} = 79,4$ y $94,1$ % respectivamente después de 4 horas de reacción), mientras que la mayor selectividad a la ruta de la C-acilación (acetovanillona y acetoisovanillona) se obtuvo sobre los catalizadores ZSM-5, principalmente sobre HZSM-5 se alcanzó la mayor selectividad después de 240 minutos de reacción, ($S_{\text{C-acilación}} = 31$ %, para $X_G = 18,8$ %).

La formación de catecol fue significativa sobre la mayoría de los catalizadores evaluados particularmente durante los primeros 120 min de reacción; sólo los catalizadores con acidez casi exclusiva de tipo Brønsted no promovieron la formación de catecol. Existen dos rutas de formación de catecol: la desproporción que es una reacción bimolecular y forma también veratrol y la demetilación de guayacol; sobre los sólidos HBEA y SiO₂-Al₂O₃ con mayor tamaño de poro la formación de catecol ocurriría en parte a través de la reacción de desproporción de guayacol mientras que sobre los catalizadores con poros más pequeños tales como ZnY y ZSM-5, la formación del intermediario bimolecular involucrado en esta ruta estaría impedida y la formación de catecol se lleva a cabo a través de la reacción de demetilación de guayacol.

La distribución de productos depende de la naturaleza de los sitios ácidos, la adsorción de guayacol sobre sitios ácidos Brønsted, favorece la formación de AAN debido a la adsorción planar del anillo aromático que permite el ataque electrofílico a través el grupo OH del guayacol. Particularmente sobre el catalizador HPA/SiO₂ que contiene sitios ácidos exclusivamente de naturaleza Brønsted se favorece la ruta de la O-acilación sobre las demás rutas de reacción.

La adsorción de guayacol sobre sitios ácidos de Lewis (en posición vertical) favorece la formación de los productos de la C-acilación. Para los catalizadores que contienen ambos tipos de sitios ácidos, se formaron tanto productos de la O- como de la C-acilación

de guayacol. La formación de catecol también estaría favorecida en presencia de sitios ácidos de Lewis.

La mayoría de los catalizadores desactivaron con el transcurso de la reacción. Sobre catalizadores que presentan una alta densidad de sitios Lewis, la conversión de guayacol y selectividad a catecol y derivados de catecol disminuyen mientras que la selectividad a los productos O y C-acilados incrementa durante el transcurso de la reacción, lo que permite proponer que los sitios ácidos de naturaleza Lewis podrían desactivarse preferencialmente conduciendo a una disminución en la selectividad a catecol y derivados de él, mientras que las reacciones de acilación continúan activas dado que se pueden llevar a cabo sobre ambos tipo de sitios ácidos (L y B). La desactivación observada para la mayoría de los sólidos puede atribuirse a la adsorción fuerte de reactivos y productos sobre los sitios ácidos de los catalizadores.

Se realizaron experiencias catalíticas empleando HZSM-5 y modificando la temperatura de reacción, el tiempo de contacto, la relación molar de reactivos en la alimentación y la naturaleza del agente acilante empleado. Las experiencias catalíticas sobre HZSM-5 a diferentes temperaturas (200, 250 y 300 °C) mostraron que la conversión de guayacol a 200 °C fue baja ($X_G < 5\%$). Un incremento en la temperatura de reacción favorece un aumento en la conversión de guayacol, sin embargo la selectividad a los productos de la O y C-acilación fue similar debido a que se favorece principalmente la formación de catecol y derivados de éste. Los resultados obtenidos al variar el tiempo de contacto, evidencian que los productos O y C-acilados y catecol son productos primarios mientras que la formación de derivados de catecol corresponden a productos secundarios. La conversión y la distribución de los productos varían con la relación molar empleada. La menor relación molar AA:G (1:1) conduce a una menor conversión de guayacol y una mayor selectividad a catecol y derivados de catecol en comparación con la obtenida para 2:1 y 4:1.

La naturaleza del agente acilante (ácido acético, anhídrido acético, acetato de fenilo y acetato de vinilo) influye en la conversión y distribución de productos. La conversión de guayacol fue superior a 90% con anhídrido acético mientras que con acetato de vinilo y acetato de fenilo se alcanzó valores intermedios ($X_G = 50$ y 64%) al inicio de la reacción y disminuye durante el transcurso de la reacción. La menor conversión de guayacol se obtuvo con ácido acético, $X_G = 26,3\%$ durante la primera hora de reacción y $18,6\%$ después de 4 horas de reacción. El empleo de anhídrido acético y acetato de vinilo favorecen principalmente la formación del producto O-acilado ($S_{AA} > 98\%$), mientras que con acetato de fenilo y ácido acético la selectividad a este producto fue

menor. Los agentes acilantes más promisorios para la formación de productos C-acilados (AV +AIV) fueron el ácido acético y acetato de fenilo. Empleando acetato de fenilo, se observó cierta conversión del producto O-acilado formado inicialmente en productos de la C-acilación mediante rearreglo de Fries. Los productos catecol y derivados de catecol se forman principalmente cuando se emplea ácido acético como agente acilante. Estas diferencias observadas en la distribución de productos están relacionadas con la mayor o menor facilidad con la que se forma el ion acilo partiendo de los diferentes reactivos.

Finalmente, podemos concluir que la reacción de acilación de guayacol con ácido acético en fase gas, la cual no había sido previamente estudiada según la bibliografía consultada, puede ser útil para la obtención de productos químicos valiosos. La naturaleza, densidad y fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores sólidos elegidos así como su estructura porosa influyen sobre la selectividad hacia los diferentes productos de reacción obtenidos por lo cual la selección cuidadosa del catalizador a emplear es de suma importancia. La desactivación inicial de los catalizadores es la principal desventaja encontrada en este estudio tal como ocurre en numerosas reacciones catalizadas por sólidos ácidos.

VI.9. Referencias

- [1]. Yang, L.; Zhou, W.; Seshan, K.; Li, Y., Green and efficient synthesis route of catechol from guaiacol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, 368-369, 61-65.
- [2]. Bui, V. N.; Laurenti, D.; Delichère, P.; Geantet, C., Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, 101 (3), 246-255.
- [3]. Liu, L.-j.; Liu, Y.-g.; Gao, X.; Zhang, R.-q.; Zhai, Y.-p., Hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds over amorphous NiB/SiO₂-Al₂O₃ catalyst in oil-water biphasic system. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2017**, 45 (8), 932-938.
- [4]. Tyrone Ghampson, I.; Sepúlveda, C.; Garcia, R.; García Fierro, J. L.; Escalona, N.; DeSisto, W. J., Comparison of alumina- and SBA-15-supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol. *Applied Catalysis A: General* **2012**, 435-436, 51-60.
- [5]. Padró, C. L.; Apesteguía, C. R., Acylation of phenol on solid acids: Study of the deactivation mechanism. *Catalysis Today* **2005**, 107-108, 258-265.
- [6]. Sad, M. E.; Padró, C. L.; Apesteguía, C. R., Synthesis of cresols by alkylation of phenol with methanol on solid acids. *Catalysis Today* **2008**, 133-135, 720-728.
- [7]. Neves, I.; Jayat, F.; Magnoux, P.; Pérot, G.; Ribeiro, F. R.; Gubelmann, M.; Guisnet, M., Acylation of phenol with acetic acid over a HZSM5 zeolite, reaction scheme. *Journal of Molecular Catalysis* **1994**, 93 (2), 169-179.
- [8]. Kuriakose, G.; Nagy, J. B.; Nagaraju, N., One pot synthesis of phenyl acetate and o-hydroxyacetophenone via esterification and fries rearrangement over zeolite catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, van Steen, E.; Claeys, M.; Callanan, L. H., Eds. Elsevier: **2004**; Vol. 154, pp 2803-2808.
- [9]. Subba Rao, Y. V.; Kulkarni, S. J.; Subrahmanyam, M.; Rama Rao, A. V., An improved acylation of phenol over modified ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1995**, 133 (1), L1-L6.
- [10]. Padró, C. L.; Apesteguía, C. R., Gas-phase synthesis of hydroxyacetophenones by acylation of phenol with acetic acid. *Journal of Catalysis* **2004**, 226 (2), 308-320.
- [11]. Chary, K. V. R.; Ramesh, K.; Vidyasagar, G.; Venkat Rao, V., Vapour phase alkylation of phenol with methanol over vanadium oxide supported on zirconia. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, 198 (1), 195-204.

- [12]. Santacesaria, E.; Grasso, D.; Gelosa, D.; Carrá, S., Catalytic alkylation of phenol with methanol: factors influencing activities and selectivities: I. Effect of different acid sites evaluated by studying the behaviour of the catalysts: γ -alumina, nafion-H, silica-alumina and phosphoric acid. *Applied Catalysis* **1990**, *64*, 83-99.
- [13]. Jahromi, H.; Agblevor, F. A., Hydrotreating of guaiacol: A comparative study of Red mud-supported nickel and commercial $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2018**, *558*, 109-121.
- [14]. Runnebaum, R. C.; Nimmanwudipong, T.; Block, D. E.; Gates, B. C., Catalytic conversion of compounds representative of lignin-derived bio-oils: a reaction network for guaiacol, anisole, 4-methylanisole, and cyclohexanone conversion catalysed by $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Catalysis Science & Technology* **2012**, *2* (1), 113-118.
- [15]. Viljava, T. R.; Komulainen, R. S.; Krause, A. O. I., Effect of H_2S on the stability of $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ catalysts during hydrodeoxygenation. *Catalysis Today* **2000**, *60* (1), 83-92.
- [16]. Li, K.; Wang, R.; Chen, J., Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni_2P , MoP , and NiMoP Catalysts. *Energy & Fuels* **2011**, *25* (3), 854-863.
- [17]. Tanabe, K. ; Nishizaki, T. i. B. G. C. W., P.B.; Tompkins, F.C. (Eds.), Proceedings of the Sixth International Conference on Catalysis. *The Chemical Society, London* **1997**, (2), 863-871.
- [18]. Heitling, E.; Roessner, F.; van Steen, E., Origin of catalyst deactivation in Fries rearrangement of phenyl acetate over zeolite H-Beta. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *216* (1), 61-65.
- [19]. Beers, A. E. W.; van Bokhoven, J. A.; de Lathouder, K. M.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A., Optimization of zeolite Beta by steaming and acid leaching for the acylation of anisole with octanoic acid: a structure-activity relation. *Journal of Catalysis* **2003**, *218* (2), 239-248.
- [20]. Escola, J. M.; Davis, M. E., Acylation of biphenyl with acetic anhydride and carboxylic acids over zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *214* (1), 111-120.
- [21]. Gliozzi, G.; Passeri, S.; Bortolani, F.; Ardizzi, M.; Mangifesta, P.; Cavani, F., *Zeolite Catalysts for Phenol Benzoylation with Benzoic Acid: Exploring the Synthesis of Hydroxybenzophenones*. **2015**; Vol. 5, p 2223-2243.
- [22]. Sad, M. E.; Padró, C. L.; Apesteguía, C. R., Phenol methylation on acid catalysts: Study of the catalyst deactivation kinetics and mechanism. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *475*, 305-313.

- [23]. Chandra Shekara, B. M.; Jai Prakash, B. S.; Bhat, Y. S., Microwave-induced deactivation-free catalytic activity of BEA zeolite in acylation reactions. *Journal of Catalysis* **2012**, *290*, 101-107.
- [24]. Rohan, D.; Canaff, C.; Magnoux, P.; Guisnet, M., *Origin of the deactivation of HBEA zeolites during the acylation of phenol with phenylacetate*. **1998**; Vol. 129, p 69-78.
- [25]. Pham, T. N.; Sooknoi, T.; Crossley, S. P.; Resasco, D. E., Ketonization of Carboxylic Acids: Mechanisms, Catalysts, and Implications for Biomass Conversion. *ACS Catalysis* **2013**, *3* (11), 2456-2473.
- [26]. Rohan, D.; Canaff, C.; Fromentin, E.; Guisnet, M., Acetylation of anisole by acetic anhydride over a HBEA zeolite—Origin of deactivation of the catalyst. *Journal of Catalysis* **1998**, *177* (2), 296-305.
- [27]. Bonati, M. L. M.; Joyner, R. W.; Stockenhuber, M., On the mechanism of aromatic acylation over zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *104* (1), 217-224.
- [28]. Guidotti, M.; Canaff, C.; Coustard, J.-M.; Magnoux, P.; Guisnet, M., Acetylation of aromatic compounds over H-BEA zeolite: The influence of the substituents on the reactivity and on the catalyst stability. *Journal of Catalysis* **2005**, *230*, 375-383.
- [29]. Paravidino, M.; Hanefeld, U., Enzymatic acylation: assessing the greenness of different acyl donors. *Green Chemistry* **2011**, *13* (10), 2651-2657.
- [30]. Mokhtary, M.; Qandalee, M.; Najafizadeh, F., Polyvinylpolypyrrolidone-bound boron trifluoride: A highly efficient catalyst for acylation of alcohols, phenols and trimethylsilyl ethers by acetic anhydride. *Comptes Rendus Chimie* **2012**, *15* (5), 389-393.
- [31]. Chandra, K.; Saravanan, P.; Singh, R.; Singh, V., Lewis Acid Catalyzed Acylation Reactions: Scope and Limitations. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1369-1374.
- [32]. Kamal, A.; Khan, M. N. A.; Reddy, K. S.; Srikanth, Y. V. V.; Krishnaji, T., $\text{Al}(\text{OTf})_3$ as a highly efficient catalyst for the rapid acetylation of alcohols, phenols and thiophenols under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters* **2007**, *48* (22), 3813-3818.
- [33]. Corma, A.; JoséCliment, M.; García, H.; Primo, J., Design of synthetic zeolites as catalysts in organic reactions: Acylation of Anisole by Acyl Chlorides or Carboxylic Acids Over Acid Zeolites. *Applied Catalysis* **1989**, *49* (1), 109-123.
- [34]. Bonati, M. L. M.; Joyner, R. W.; Stockenhuber, M., A temperature programmed desorption study of the interaction of acetic anhydride with zeolite beta (BEA). *Catalysis Today* **2003**, *81* (4), 653-658.

- [35]. Freese, U.; Heinrich, F.; Roessner, F., Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites. *Catalysis Today* **1999**, 49 (1), 237-244.
- [36]. Ma, Y.; Wang, Q. L.; Jiang, W.; Zuo, B., Friedel-Crafts acylation of anisole over zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1997**, 165 (1), 199-206.
- [37]. Shanmugapriya, K.; Saravanamurugan, S.; Palanichamy, M.; Arabindoo, B.; Murugesan, V., Alkylation and acylation of phenol with methyl acetate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 223 (1), 177-183.
- [38]. Corregidor, P.; Acosta, D.; Gonzo, E.; Destéfani, H., *Isoamyl acetate preparation from reaction of vinyl acetate and Isoamyl alcohol catalyzed by H-ZSM-5 zeolite: a kinetic study*. **2018**.
- [39]. Kumar, M.; Bagchi, S.; Sharma, A., The first vinyl acetate mediated organocatalytic transesterification of phenols: a step towards sustainability. *New Journal of Chemistry* **2015**, 39 (11), 8329-8336.
- [40]. Oshimura, M.; Oda, Y.; Kondoh, K.; Hirano, T.; Ute, K., Efficient acylation and transesterification catalyzed by dilithium tetra-tert-butylzincate at low temperatures. *Tetrahedron Letters* **2016**, 57 (19), 2070-2073.
- [41]. Bosco, J. W. J.; Saikia, A. K., Palladium(II) chloride catalyzed selective acetylation of alcohols with vinyl acetate. *Chemical Communications* **2004**, (9), 1116-1117.
- [42]. Ishii, Y.; Takeno, M.; Kawasaki, Y.; Muromachi, A.; Nishiyama, Y.; Sakaguchi, S., Acylation of Alcohols and Amines with Vinyl Acetates Catalyzed by $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{thf})_2$. *The Journal of Organic Chemistry* **1996**, 61 (9), 3088-3092.
- [43]. Chen, S. T.; Chen, S. Y.; Chen, S. J.; Wang, K. T., Vinyl carboxylate an acylating reagent for selective acylation of amines and diols. *Tetrahedron Letters* **1994**, 35 (21), 3583-3584.
- [44]. Yadav, G. D.; Yadav, A. R., Selectivity Engineered Friedel-Crafts Acylation of Guaiacol with Vinyl Acetate to Acetovanillone over Cesium-Modified Heteropolyacid Supported on K-10 Clay. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, 52 (31), 10627-10636.
- [45]. Durga Kumari, V.; Saroja, G.; Ratnamala, A.; Noorjahan, M.; Subrahmanyam, M., Vapor phase acylation of phenol over $\text{H}\beta$, $\text{CeH}\beta$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2003**, 79 (1), 43-51.
- [46]. Duong, N.; Wang, B.; Sooknoi, T.; Crossley, S.; Resasco, D., *Enhancing the Acylation Activity of Acetic Acid by Forming an Intermediate Aromatic Ester*. 2017; Vol. 10.

- [47]. Bhanawase, S.; Yadav, G., *Novel alkali-promoted hydrotalcite for selective synthesis of 2-methoxy phenyl benzoate from guaiacol and benzoic anhydride*. **2016**; Vol. 19.
- [48]. Chavan, S. P.; Anand, R.; Pasupathy, K.; Rao, B. S., Catalytic acetylation of alcohols, phenols, thiols and amines with zeolite H-FER under solventless conditions. *Green Chemistry* **2001**, 3 (6), 320-322.
- [49]. Jayat, F.; Sabater Picot, M. J.; Rohan, D.; Guisnet, M., Acylation of aromatics over a HBEA zeolite. Effect of solvent and of acylating agent. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Blaser, H. U.; Baiker, A.; Prins, R., Eds. Elsevier: **1997**; Vol. 108, pp 91-98.

CAPÍTULO VII

PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN DE GUAYACOL

FIQ

UNL

Contenido

VII.1. Diseño y construcción del equipo de reacción	VII-2
VII.2. Identificación de compuestos	VII-5
VII.2.1. Identificación mediante espectrometría de masa-MS.....	VII-6
VII.2.2. Identificación mediante RMN- ¹ H	VII-10
VII.2.3. Resultados del análisis de RMN- ¹ H	VII-13
VII.3. Cuantificación de reactivos y productos.....	VII-19
VII.3.1. Selección de un estándar externo.	VII-19
VII.3.2. Determinación de los factores de respuesta	VII-20
VII.4. Puesta en marcha de la reacción	VII-22
VII.4.1. Cálculo de parámetros de evaluación catalítica: Conversión, selectividades, rendimientos y balance de carbono.	VII-22
VII.4.2 Selección de las condiciones de reacción.	VII-25
Selección de la temperatura y de la relación molar de reactivos a utilizar	VII-25
VII.4.3 Ensayos en ausencia de catalizador.....	VII-25
VII.4.4 Estimación de limitaciones difusivas	VII-26
VII.4.5 Reproducibilidad de la reacción de alquilación	VII-28
VII.5. Referencias	VII-31

VII.1. Diseño y construcción del equipo de reacción

La reacción catalítica de alquilación de guayacol (G) con ciclohexeno (CH) (**Figura VII-1**) puede llevarse a cabo a través de dos rutas principales: alquilación del anillo aromático (C-alquilación, ruta 1) que conduce a la obtención de diferentes isómeros alquilados de ciclohexil-2-metoxifenol, CHMF (3-CHMF, 4-CHMF, 5-CHMF, 6-CHMF), mientras que la O-alquilación conduce a la obtención de ciclohexil-2-metoxifeniléter (CHMFE, ruta 2). Por otra parte, puede ocurrir la isomerización del producto de la O-alquilación en productos C-alquilados (ruta 3) y la formación de subproductos de ciclohexeno como el ciclohexil ciclohexeno (CHC), ruta 4.

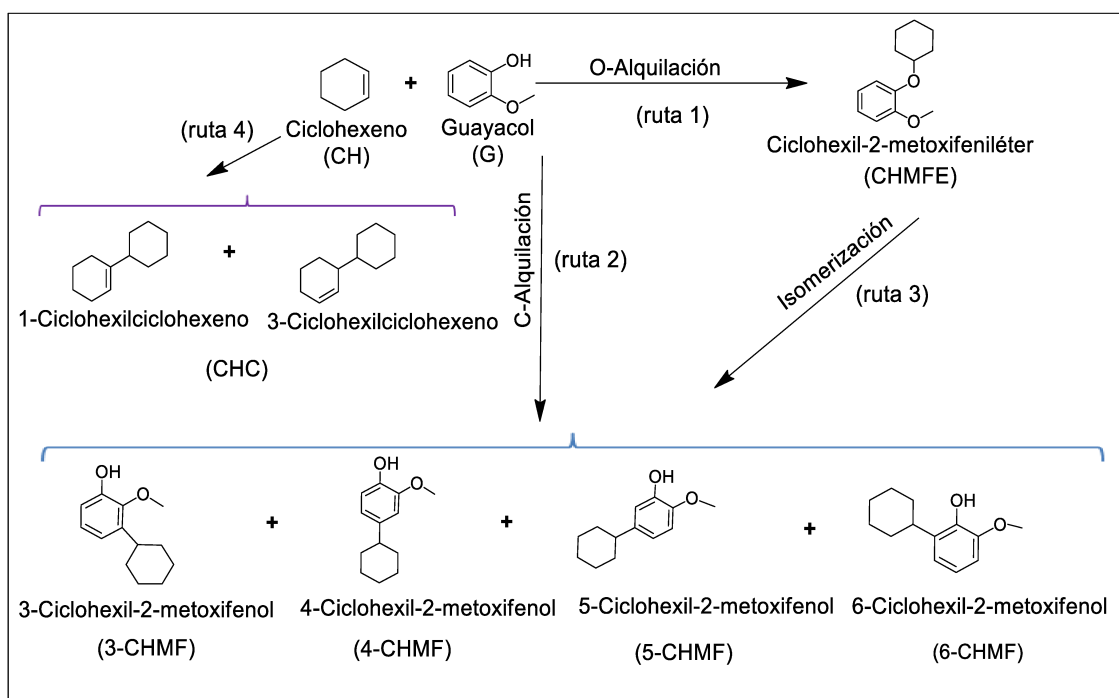


Figura VII-1. Esquema de reacción de alquilación de guayacol con ciclohexeno

La reacción de alquilación de guayacol (G) con ciclohexeno (CH) en fase líquida se llevó a cabo en un reactor discontinuo con agitación constante sumergido en un baño de glicerina calentado a la temperatura de reacción empleando una plancha de calefacción. El reactor de vidrio consiste de un balón con 4 bocas, dos de ellas laterales, una frontal y una central: una de las bocas laterales contiene un septum, por donde se extrae periódicamente las muestras de reacción usando una jeringa conectada a una aguja, la otra boca lateral contiene un tapón que ajusta un termómetro digital para monitorear constantemente la temperatura de la reacción, la boca frontal contiene un tapón por donde se adiciona el catalizador cuando se alcanza la temperatura de reacción,

y la boca central está conectada a un condensador simple por donde circula agua fría mediante una bomba. Los puntos de ebullición de ciclohexeno y guayacol (reactivos) son 83 °C y 205 °C respectivamente ($P=1$ atm) y los puntos de ebullición de los productos alquilados se encuentran en el rango de 250-350 °C ($P=1$ atm) [1-3] por lo que para minimizar la evaporación de ciclohexeno fue necesario enfriar constantemente el agua que circula por el condensador empleando un baño de hielo (2-3°C), que se encuentra en una conservadora de isopor.

El esquema del equipo empleado en la reacción de alquilación de guayacol se muestra en la **Figura VII-2 y Figura VII-3**.

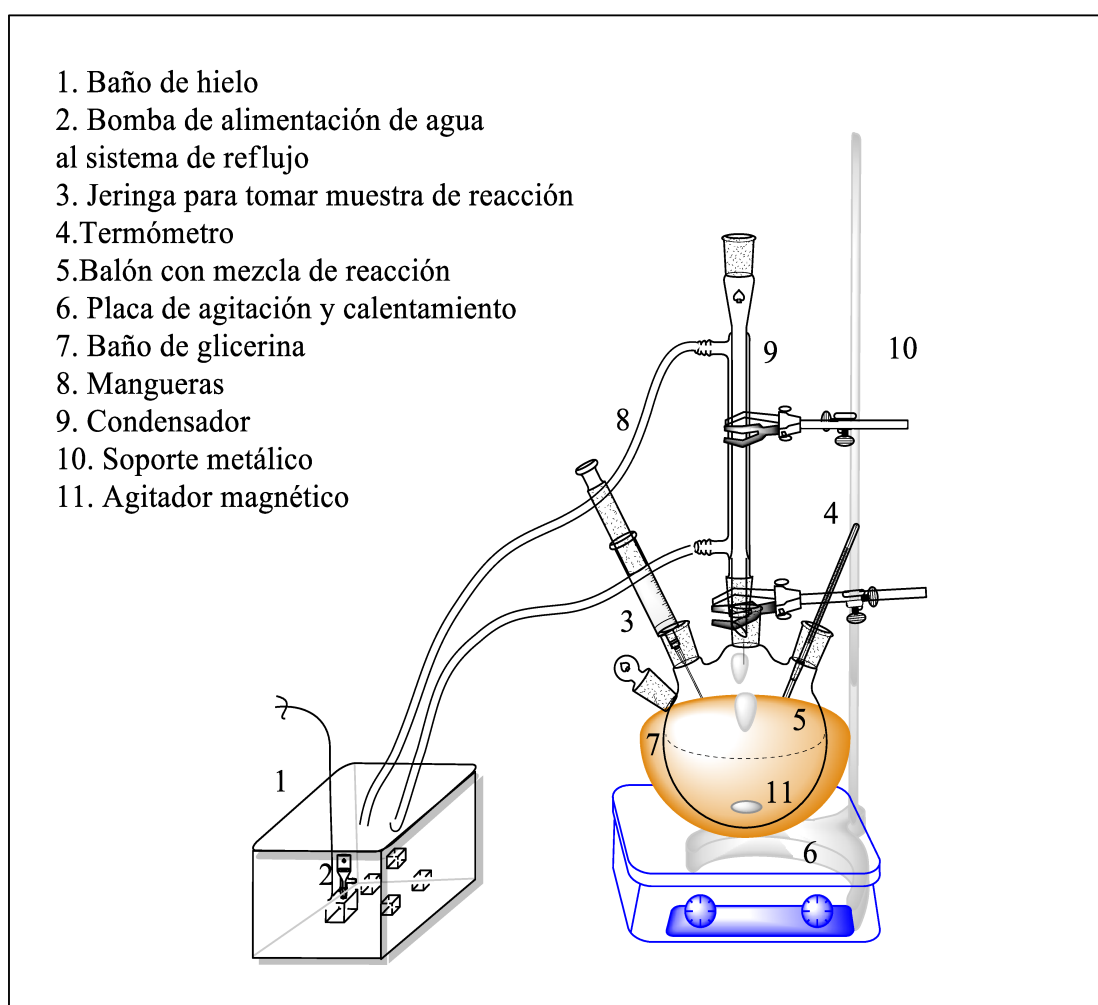


Figura VII-2. Esquema de reacción para la alquilación de guayacol



Figura VII-3. Equipo empleado en la reacción de alquilación de guayacol con ciclohexeno

Para llevar a cabo la reacción, el reactor fue cargado previamente a temperatura ambiente y en una campana de extracción con los reactivos (guayacol y ciclohexeno). Posteriormente se colocó el reactor dentro del baño de glicerina y se calentó hasta la temperatura de reacción. Una vez alcanzada la temperatura deseada, el catalizador fue adicionado al reactor por la boca que contiene el sello y se tomó este instante como el tiempo inicial de la reacción. Periódicamente se tomaron muestras del reactor, las cuales fueron filtradas y posteriormente analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent 6850 empleando las siguientes condiciones cromatográficas:

✓ **Inyector** (split/splitless)

Temperatura: 250 °C

Presión: 4,97 Psi

Flujo Total: 103,9 mL/min

Relación de Split: 100:1

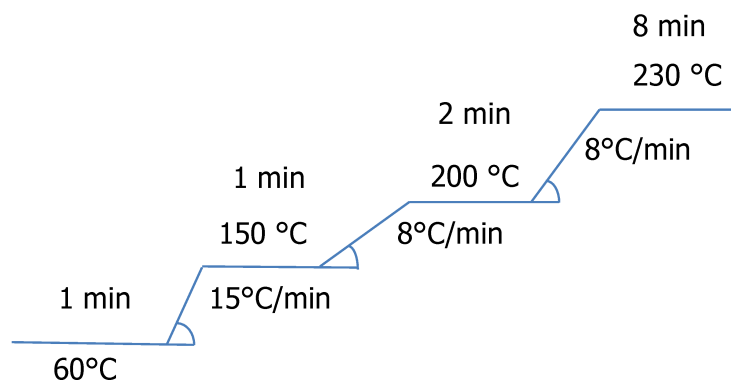
Flujo Split: 100 mL/min

Tipo de gas: Nitrógeno

✓ **Horno**

Temperatura inicial: 60 °C

Programa de temperatura empleado:



Tiempo de análisis: 35 min

✓ **Columna**

Columna capilar HP5

Longitud nominal: 28,6 m

Diámetro nominal: 320 µm

Grosor nominal de la película: 0,25 µm

Modo: flujo constante 1mL/min

✓ **Detector**

Detector de ionización de llama (FID)

Temperatura: 300 °C

Flujo de Hidrógeno: 40 mL/min

Flujo de aire: 450 mL/min

Flujo del gas auxiliar: 30 mL/min

Tipo de gas auxiliar: Nitrógeno

VII.2. Identificación de compuestos

La identificación de los productos de reacción no se pudo llevar a cabo empleando los patrones correspondientes ya que no se encontraban disponibles para su compra. Por lo tanto se realizó una primera prueba de reacción a 90 °C empleando Amberlyst 36 como

catalizador para obtener los productos de reacción que se deseaban identificar. El cromatograma obtenido se muestra en la **Figura VII-4**.

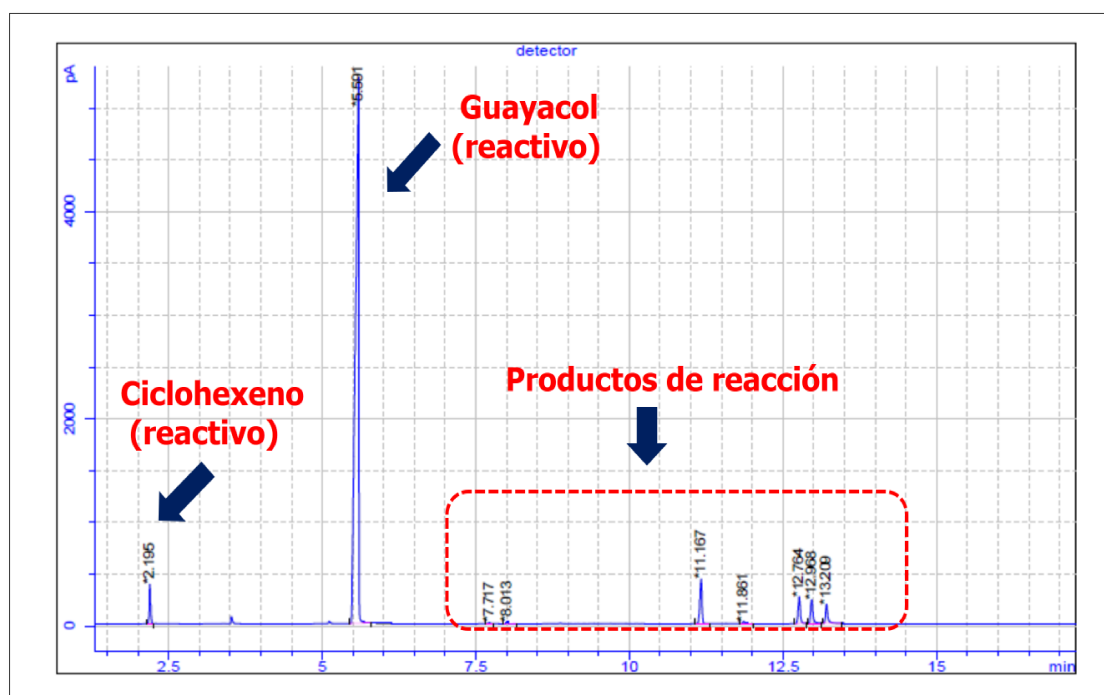


Figura VII-4. Cromatograma típico para la reacción alquilación de guayacol obtenido por cromatografía de gases. [90 °C, Amberlyst 36, $C_c = 50$ g/L, relación molar Guayacol:Ciclohexeno = 5:1, $t_{\text{reacción}} = 8\text{h}$].

Los picos cromatográficos de los reactivos, ciclohexeno y guayacol, fueron asignados por comparación con la inyección de sus respectivos patrones. La identificación de los productos generados en la reacción y señalados en la **Fig VII-4**, se llevó a cabo por espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear RMN- ^1H .

VII.2.1. Identificación mediante espectrometría de masa-MS

Los productos generados durante la reacción fueron inyectados en un espectrómetro de masas, GC-MS, Thermo Scientific-ISQ QD simple Quadropole MassSpectrometer, columna TR-5MS- 30m x 0,25mm x 0,25um, la asignación de los productos fue realizada por comparación de cada señal con los espectros correspondientes a la base de datos NIST.

El cromatograma de los productos generados en la reacción se muestra en la **Figura VII-5**.

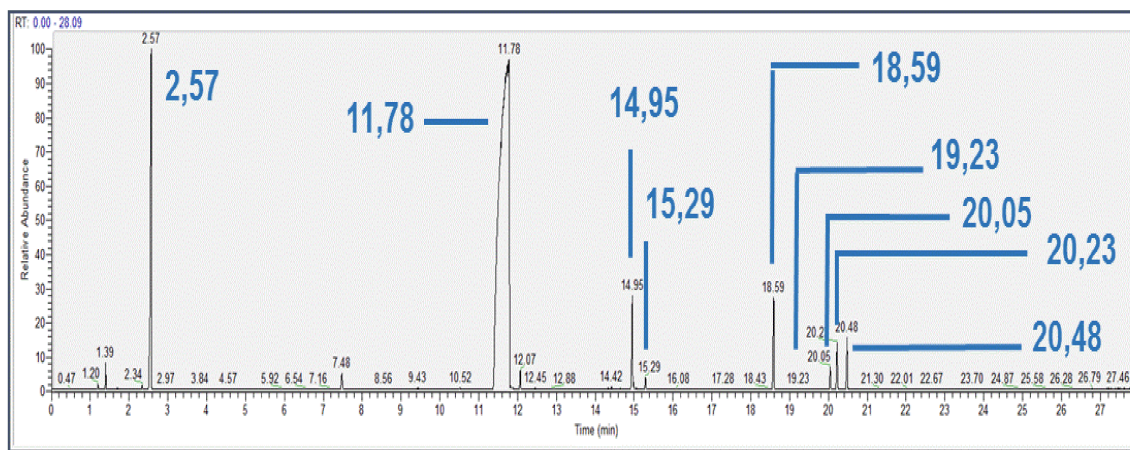


Figura VII-5. Cromatograma típico obtenido por espectrometría GC-MS para la reacción de alquilación. [90 °C, Amberlyst 36, Cc=50 g/L, relación molar Guayacol:Ciclohexeno = 5:1, $t_{\text{reacción}} = 8\text{h}$].

La asignación de las respectivas señales cromatográficas de la **Fig VII-5** se muestran en la **Tabla VII-1**.

Tabla VII-1. Señales por espectrometría GC-MS de los productos obtenidos en la reacción de alquilación de guayacol con ciclohexeno.

Compuesto	tiempo de retención (min)	Ion molecular M^+ (m/z)
Ciclohexeno	2,57	82,14
Guayacol	11,78	124,12
1-Ciclohexilciclohexeno	14,95	164,22
3-Ciclohexilciclohexeno	14,99	164,22
Producto sin asignación	18,59	206,2
Producto sin asignación	19,23	206,2
Producto sin asignación	20,05	206,2
Producto sin asignación	20,23	206,2
Producto sin asignación	20,48	206,2

Los compuestos con $m/z = 206,2$ no se encuentran en la base de datos NIST. Sin embargo, este valor de masa molecular corresponde a la esperada para los productos O y C alquilados (ciclohexil-2-metoxifeniléter y ciclohexil-2-metoxifenol) de esta reacción.

El espectro de masas del compuesto con tiempo de retención igual a 18,59 min es mostrado en la **Figura VII-6**.

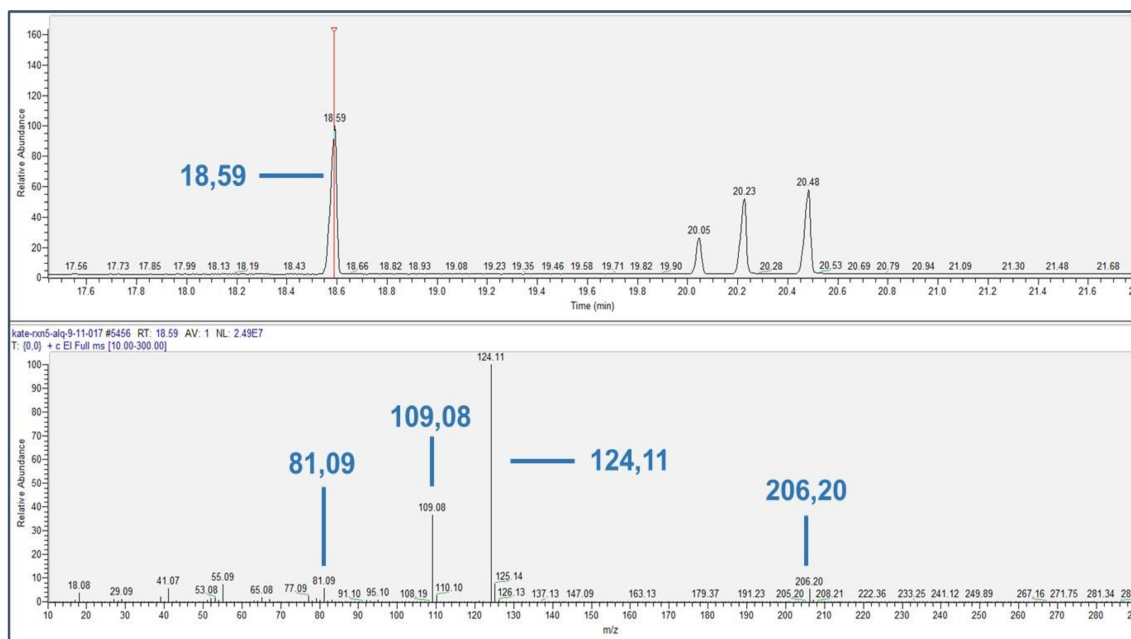


Figura VII-6. Espectro de masas para el compuesto con tiempo de retención = 18,59 min, m/z para M^+ = 206,2

El espectro para el compuesto con tiempo de retención igual a 18,59 min muestra tres señales características (m/z = 206, 124, 109 y 81) que están asociadas al patrón de fragmentación que se muestra en la **Figura VII-7**, lo cual sugiere que este compuesto corresponde a ciclohexil-2-metoxifeniléter (producto O-alkilado).

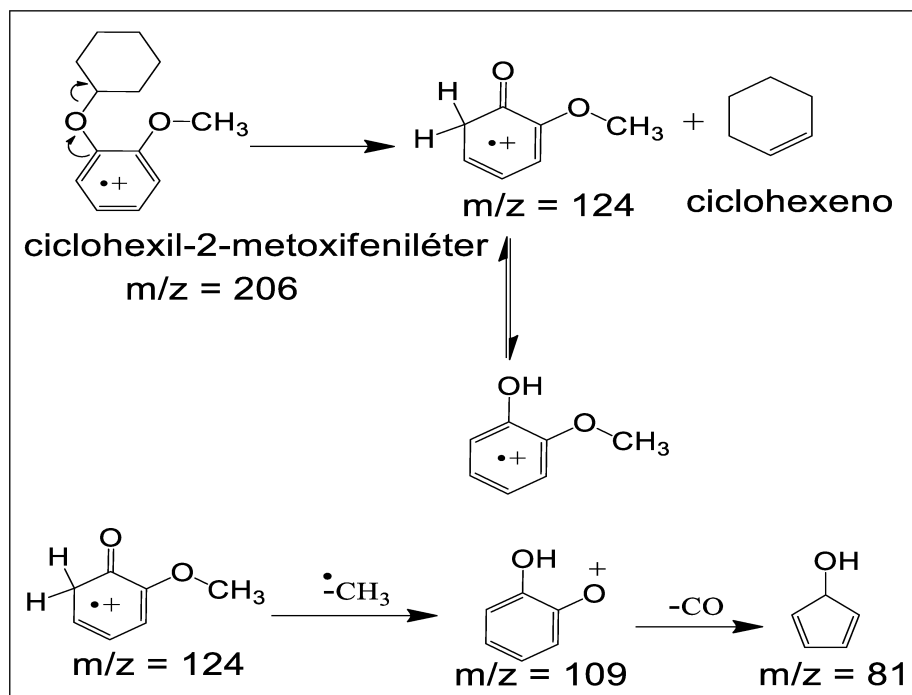


Figura VII-7. Patrón de fragmentación para el compuesto con tiempo de retención = 18,59 min, M^+ = 206,2 m/z .

Los espectros de los compuestos con tiempo de retención 19,23, 20,06, 20,23 y 20,48 min muestran el mismo patrón de fragmentación (mostrado en la **Figura VII-8.**) y solo difieren en la intensidad de las señales. A modo de ejemplo se muestra el espectro correspondiente al compuesto con tiempo de retención 20,23 min. Las señales principales ($m/z = 206, 163, 150, 137, 131, 107$ y 103) asociadas al patrón de fragmentación se muestra en la **Figura VII-9.**, lo cual sugiere que estos compuestos corresponden a los diferentes isómeros de ciclohexil-2-metoxifenol (productos C-alquilados).

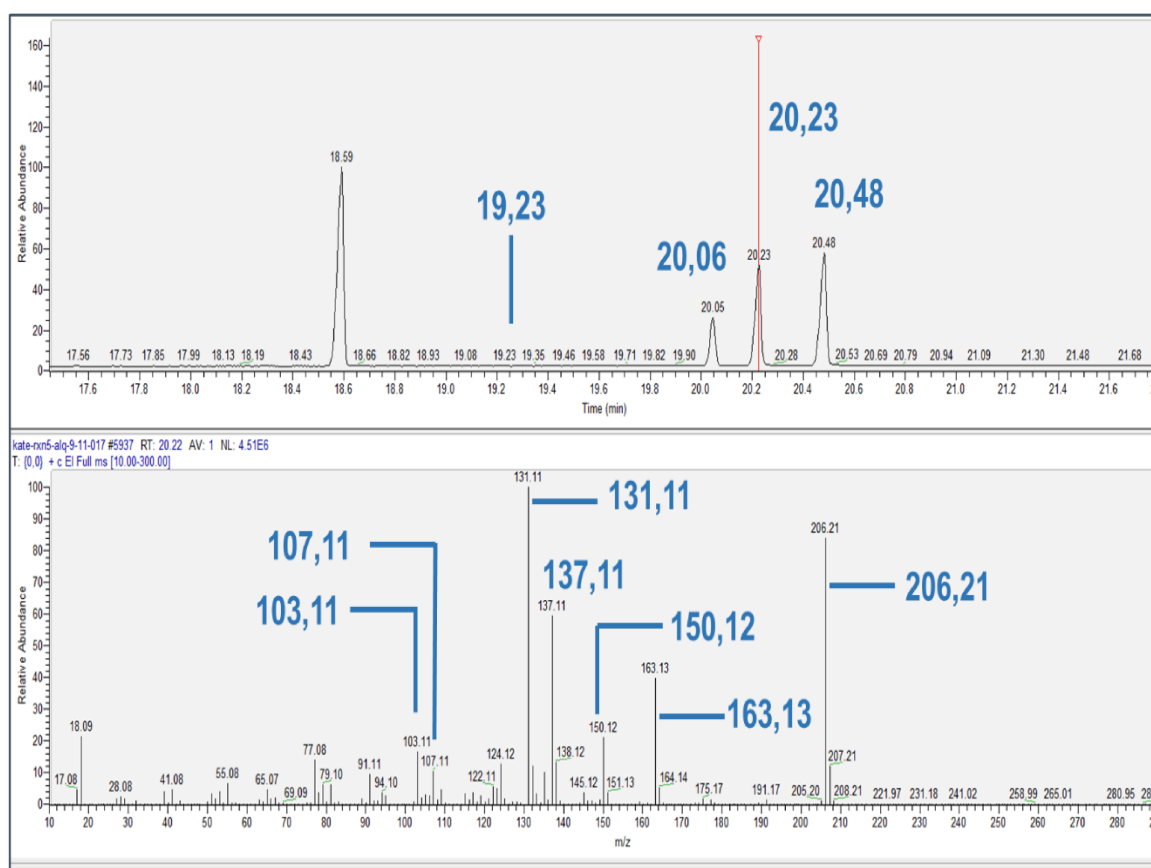


Figura VII-8. Espectro de masas para el compuesto con tiempo de retención = 20,23 min, $m/z = 206,2$

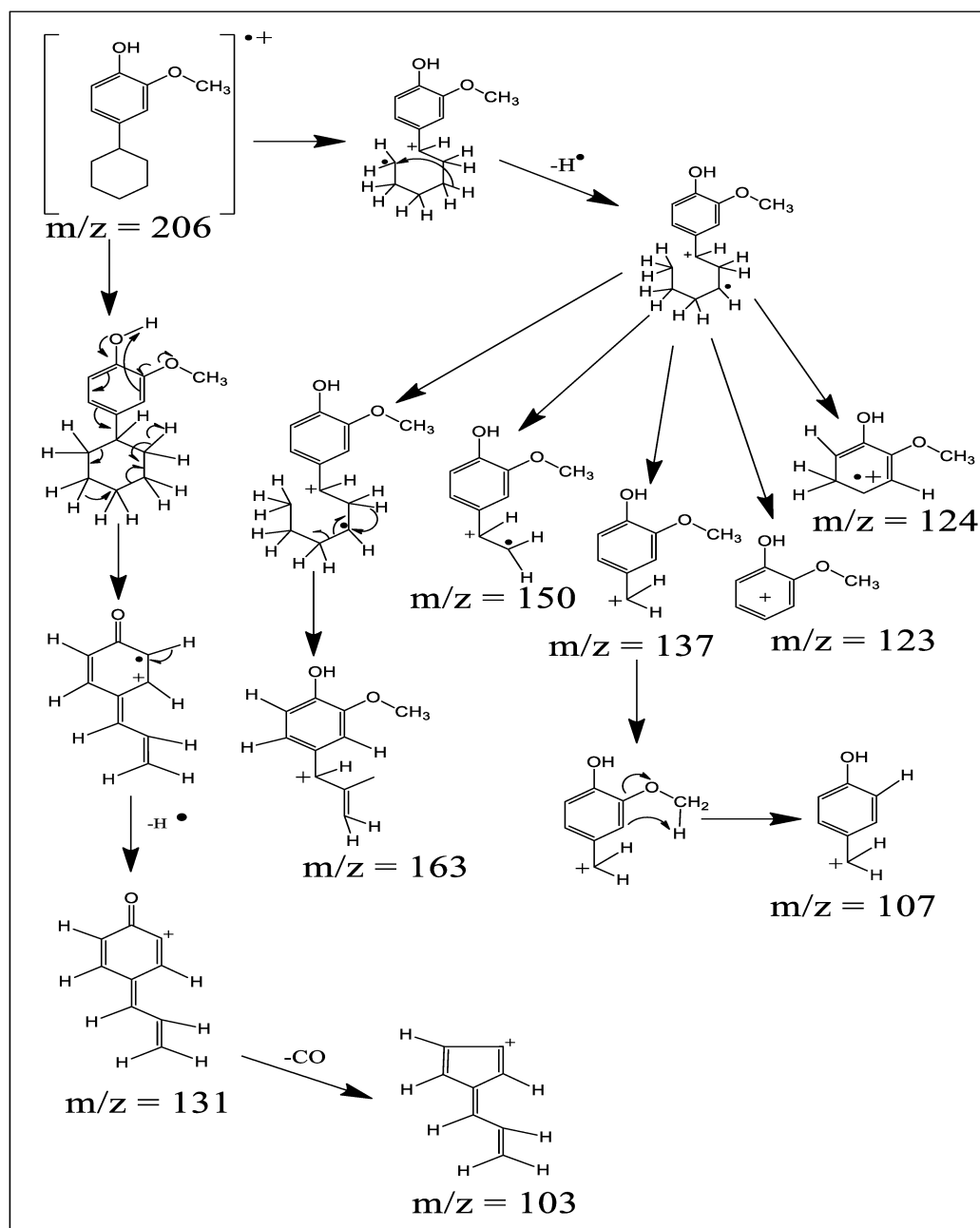


Figura VII-9. Patrón de fragmentación para el compuesto con tiempo de retención = 20,23 min, $m/z (M^+) = 206,2$

Para completar la identificación de los productos de reacción y constatar con los resultados obtenidos por espectrometría de masas se realizó un análisis de los productos por RMN- 1H .

VII.2.2. Identificación mediante RMN- 1H

Los espectros de RMN- 1H fueron adquiridos en un espectrómetro BRUKER Avance 300 MHz utilizando $CDCl_3$ como disolvente deuterado ya que no interfiere en el análisis de la

muestra y a su vez mantiene constante la relación campo/frecuencia (B_0/ω_0) en el instrumento para que el campo magnético sea estable y homogéneo [4]. Los datos fueron procesados y analizados con el software MestReNova 6.0.

El cromatograma de la muestra de reacción que se va analizar por RMN- ^1H con los respectivos tiempos de retención y porcentaje de área cromatográfica de cada compuesto (**Figura VII-10**) evidencia la presencia de las señales correspondientes a los reactivos aún después de 8 horas de reacción, principalmente guayacol (reactivo en exceso), con un porcentaje de área de 85,9%, por lo cual fue necesario concentrar esta muestra por rotaevaporación previo al análisis por RMN- ^1H con el propósito de eliminar los reactivos e incrementar la concentración de los productos alquilados.

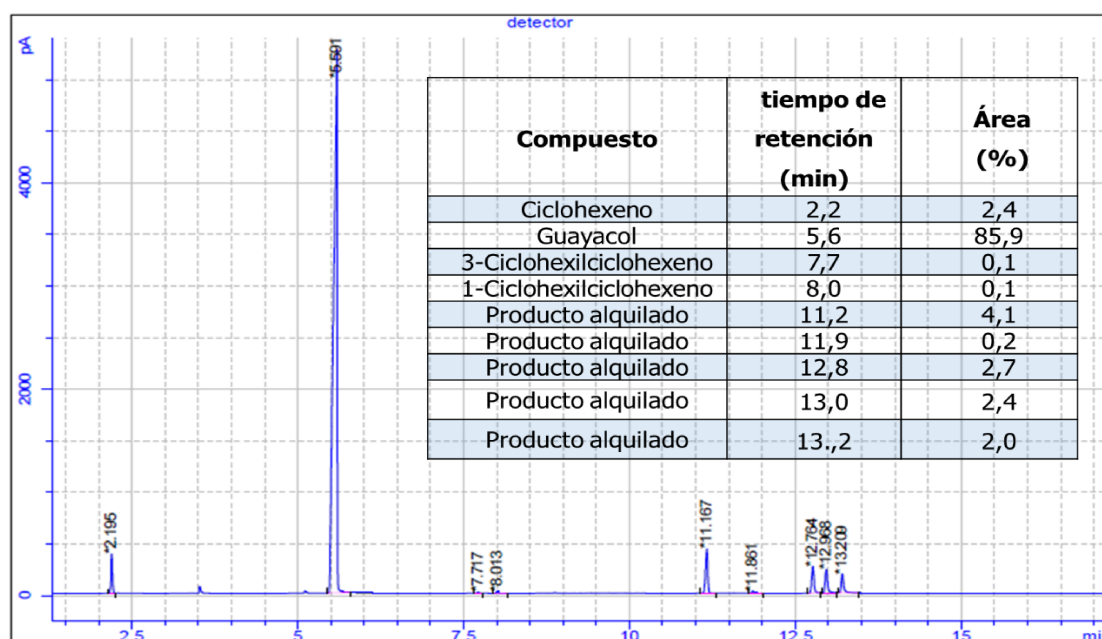


Figura VII-10. Cromatograma típico para la reacción de alquilación de guayacol obtenido por cromatografía de gases. [90 °C, Amberlyst, Cc = 50 g/L, relación molar Guayacol:Ciclohexeno = 5:1, $t_{\text{reacción}} = 8\text{h}$]

Los productos de reacción, que poseen un punto de ebullición mayor al de guayacol y ciclohexeno, se concentraron en un rotavapor a 90 °C y 15 rpm, manteniendo el sistema a una presión de 60 mmHg mediante una bomba de vacío empleando el equipo mostrado en la **Figura VII-11**.

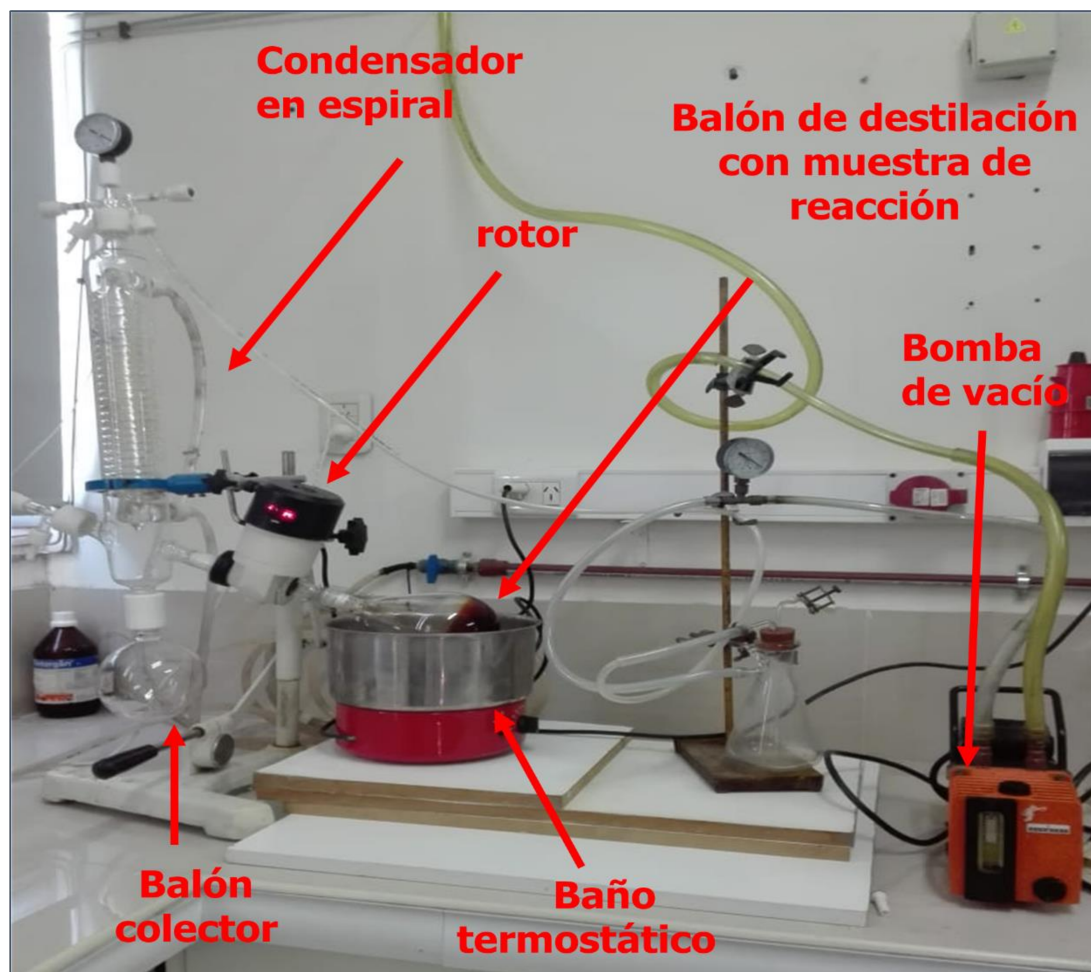


Figura VII-11. Rotaevaporador empleado para concentrar la muestra de reacción ($T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 rpm , $P = 60\text{ mmHg}$)

El cromatograma de la muestra de reacción después de rotaevaporarla por aproximadamente 2 h (**Figura VII-12**) evidencia la ausencia de las señales correspondientes a ciclohexeno, subproductos de ciclohexeno, una disminución considerable de guayacol ($\% \text{ Área} = 2,9\%$), y un incremento notorio en el porcentaje de área de todos los productos alquilados. Por lo tanto una vez obtenida esta muestra donde los productos a identificar se encuentran más concentrados se procedió al análisis RMH- ^1H

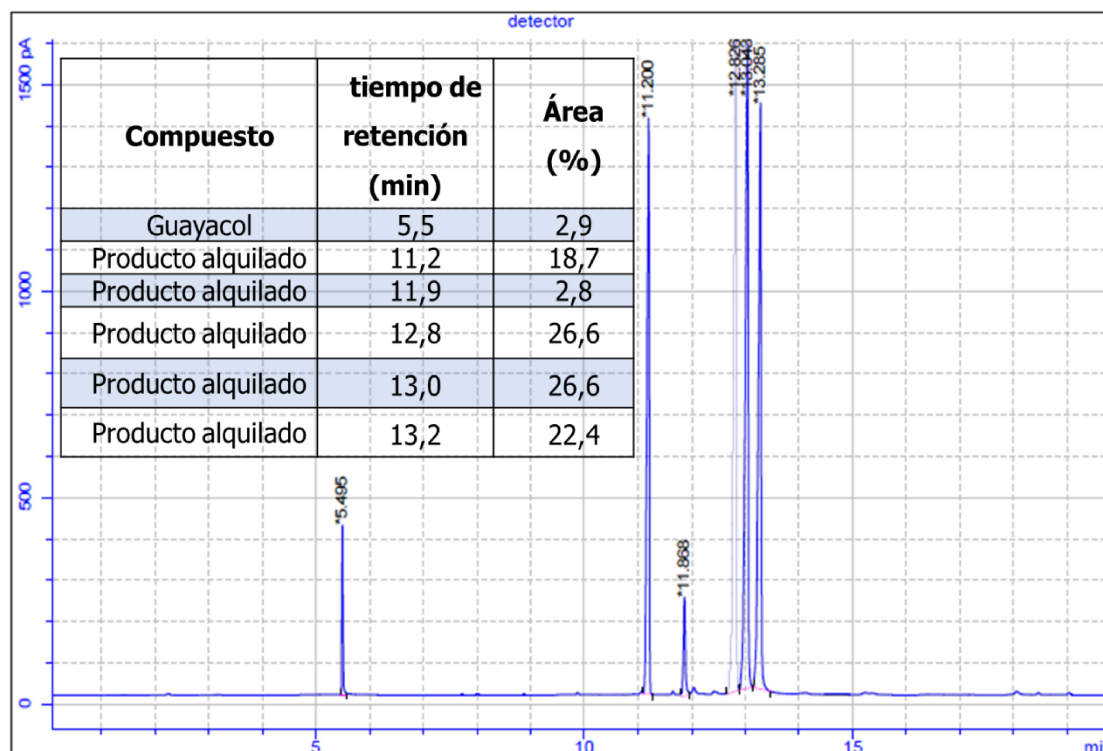


Figura VII-12. Cromatograma de los productos de reacción después de rotaevaporar.

VII.2.3. Resultados del análisis de RMN-¹H

Los corrimientos químicos (δ , ppm) por espectrometría RMN-¹H para los compuestos de la **Figura VII-12** (guayacol y los diferentes productos alquilados) fueron obtenidos por simulación de los espectros empleando el software ACD/Spectrus Processor 2017.1,3 (**Figura VII-13**). Los hidrógenos enlazados a los átomos de carbono en el anillo aromático de los productos alquilados y los correspondientes al grupo metoxi tienen valores de corrimiento en el intervalo de 6,46 a 6,92 ppm y 3,78 a 3,92 ppm respectivamente, siendo muy similares a los obtenidos para este tipo de protones en la molécula de guayacol (δ = 6,72-6,84 ppm y 3,83 ppm), por lo que como se explicó anteriormente fue necesario eliminar gran cantidad de este reactivo en la mezcla previamente para facilitar la interpretación de los resultados y evitar la superposición de estas señales en el espectro de la muestra de reacción.

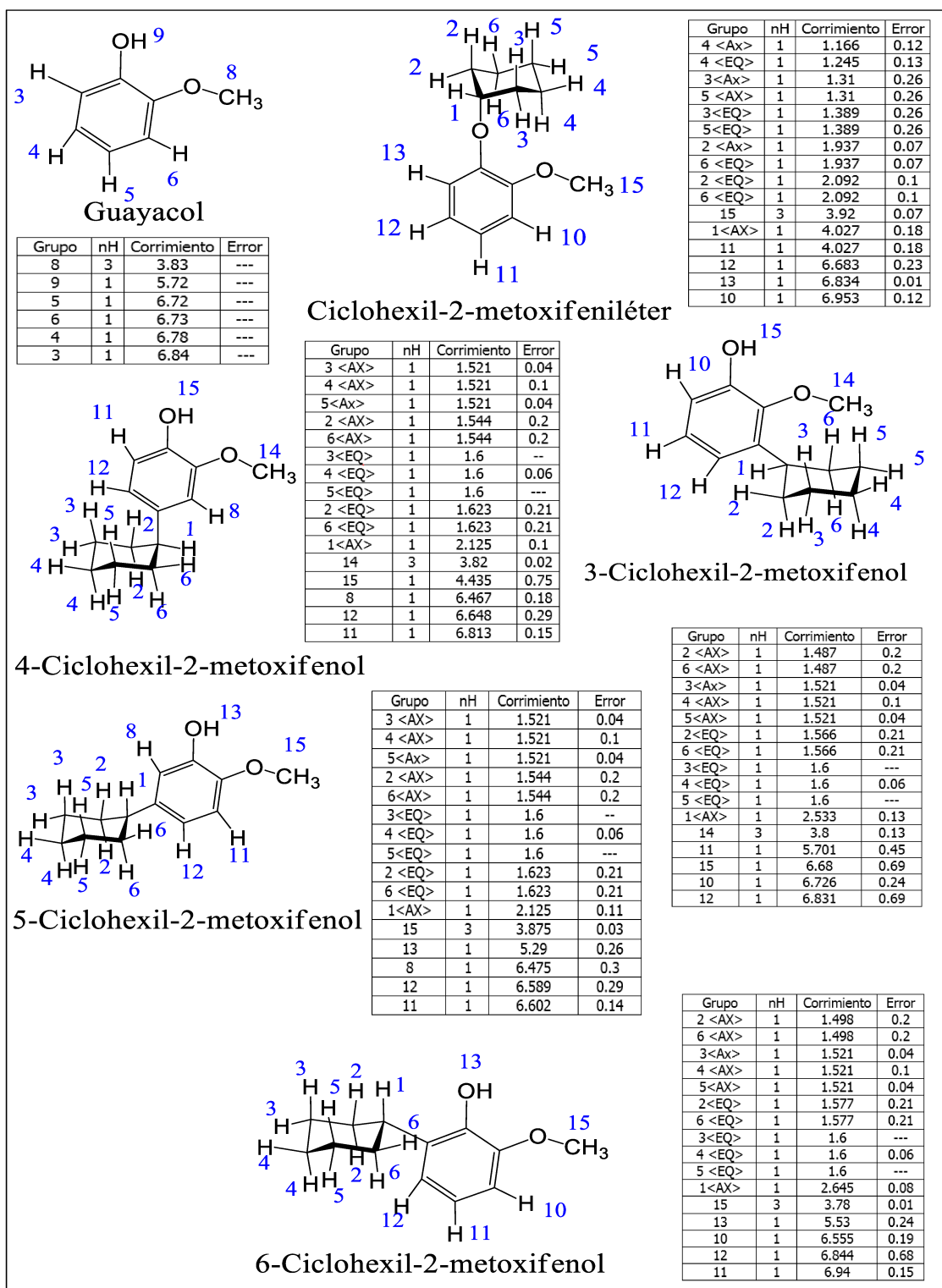


Figura VII-13. Corrimientos químicos por espectroscopia RMN-¹H para guayacol y productos O-alkilado (ciclohexilfeniléter) y C-alkilados (3, 4, 5 y 6 – ciclohexil-2-metoxifenol).

Los espectros RMN-¹H simulados de los compuestos O y C-alkilados se muestran en las **Figuras VII-14 y 15 a-d**. Los espectros son similares tanto en los valores de

corrimiento químico como en el acoplamiento de los protones enlazados ya sea al anillo aromático o en las posiciones axial y ecuatorial del anillo proveniente del ciclohexeno. Sin embargo, el hidrógeno marcado con el número 1 en los productos alquilados corresponde a uno de los hidrógenos en posición axial del anillo del ciclohexeno y representa una señal importante que permite diferenciar el producto O-alkilado de los isómeros C-alkilados. En el espectro del producto O-alkilado, esta señal corresponde a un multiplete en 4,03 ppm (campo bajo) mientras que los demás hidrógenos del anillo del ciclohexeno presentan valores de corrimiento químico más bajo (1-2 ppm, campo alto), el desplazamiento químico hacia un valor más alto en el espectro para este protón se debe a la cercanía de éste con un átomo electronegativo como el oxígeno, dicha señal es característica únicamente del producto O-alkilado, mientras que los protones provenientes del ciclohexeno para todos los isómeros C-alkilados se encuentran a valores de corrimientos químicos entre 1,5 y 2,2 ppm. Por otra parte, la señal singlete en el intervalo de 4,44 a 6,68 ppm en el espectro de los productos C-alkilados corresponde a la señal del protón fenólico del anillo aromático el cual está presente únicamente en los isómeros C-alkilados. Así, identificando estas señales es posible diferenciar la presencia del compuesto O-alkilado de los C-alkilados en una muestra de reacción.

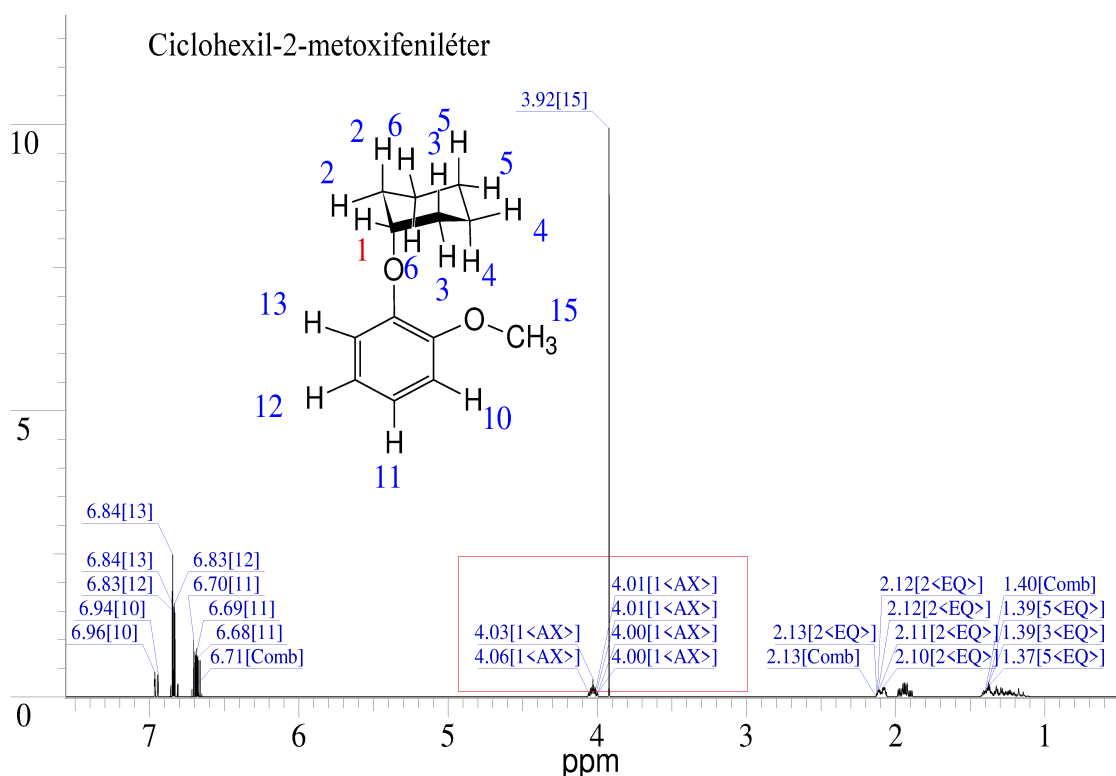


Figura VII-14. Espectro RMN-¹H simulado para el producto O-alkilado (Ciclohexil-2-metoxifeniléter).

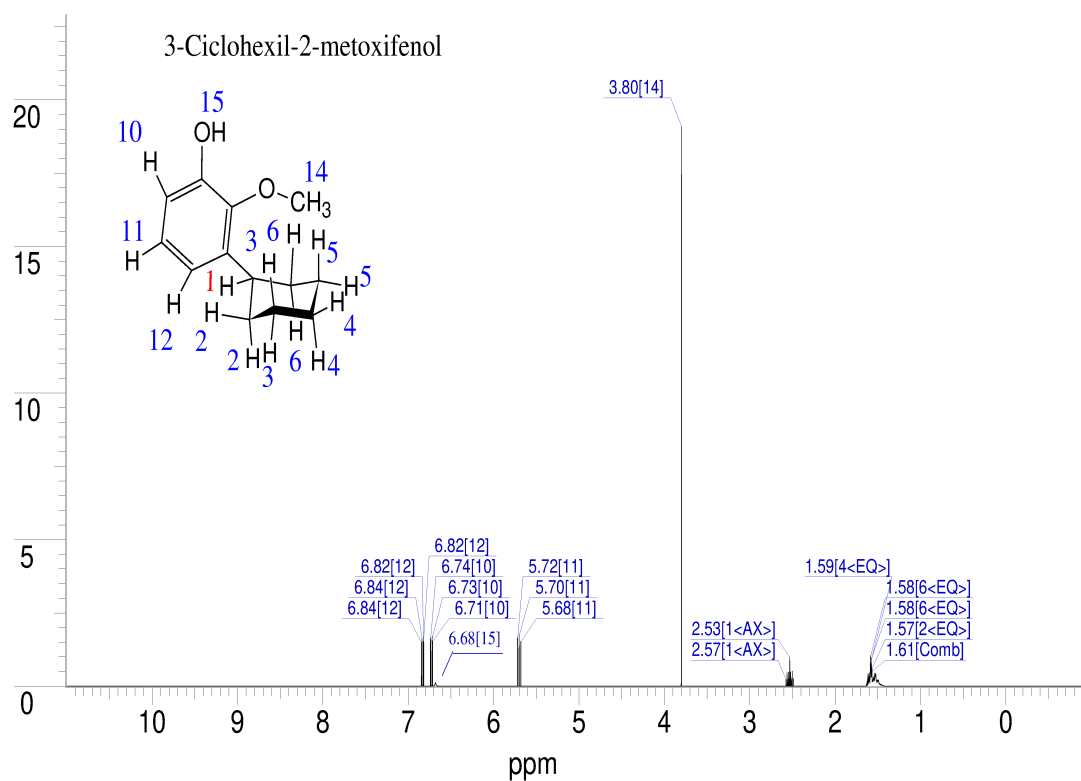


Figura VII-15-a. Espectro RMN-¹H simulado para el producto C-alkilado (3-Ciclohexil-2-metoxifenol).

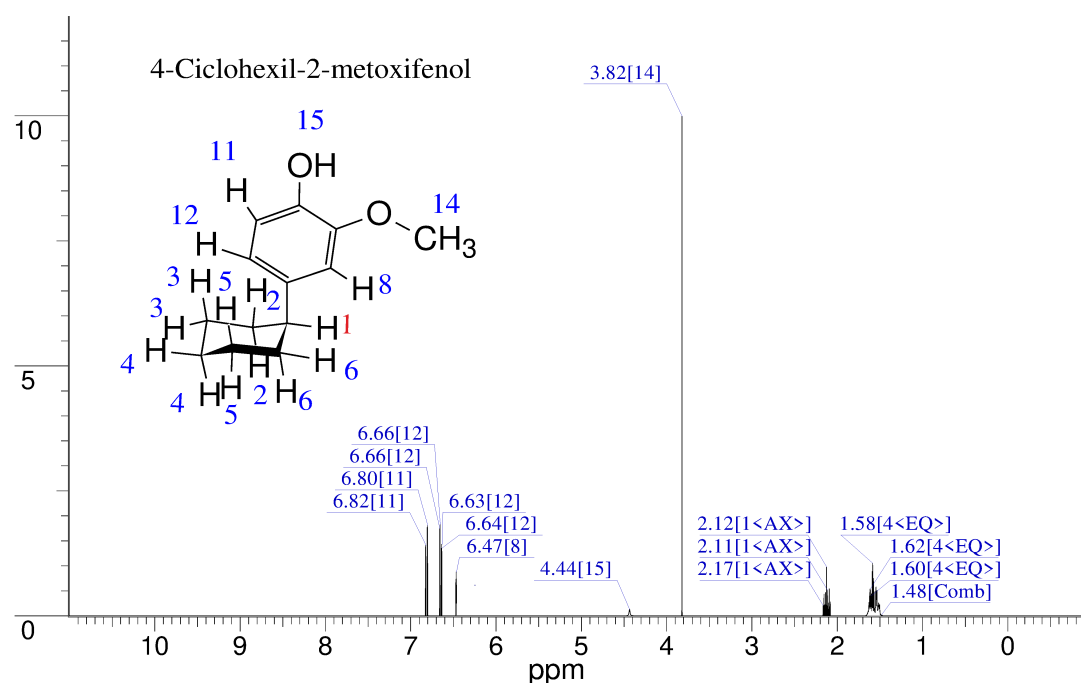


Figura VII-15-b. Espectro RMN-¹H simulado para el producto C-alkilado (4-Ciclohexil-2-metoxifenol).

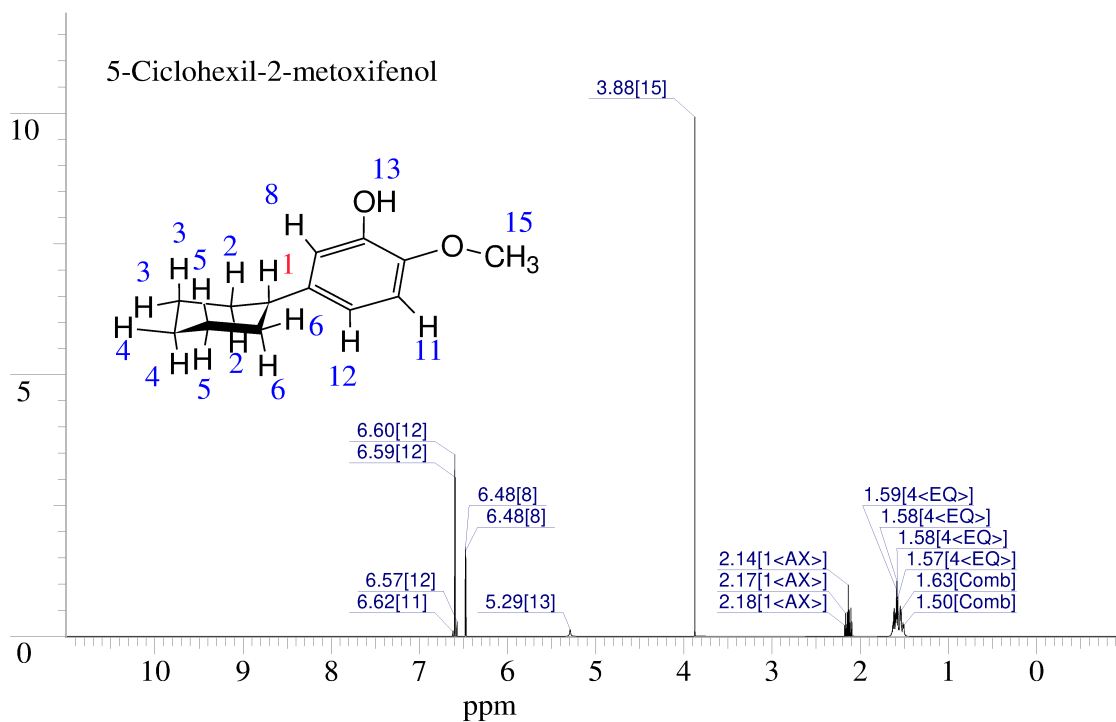


Figura VII-15-c. Espectro RMN- ^1H simulado para el producto C-alkilado (5-Ciclohexil-2-metoxifenol).

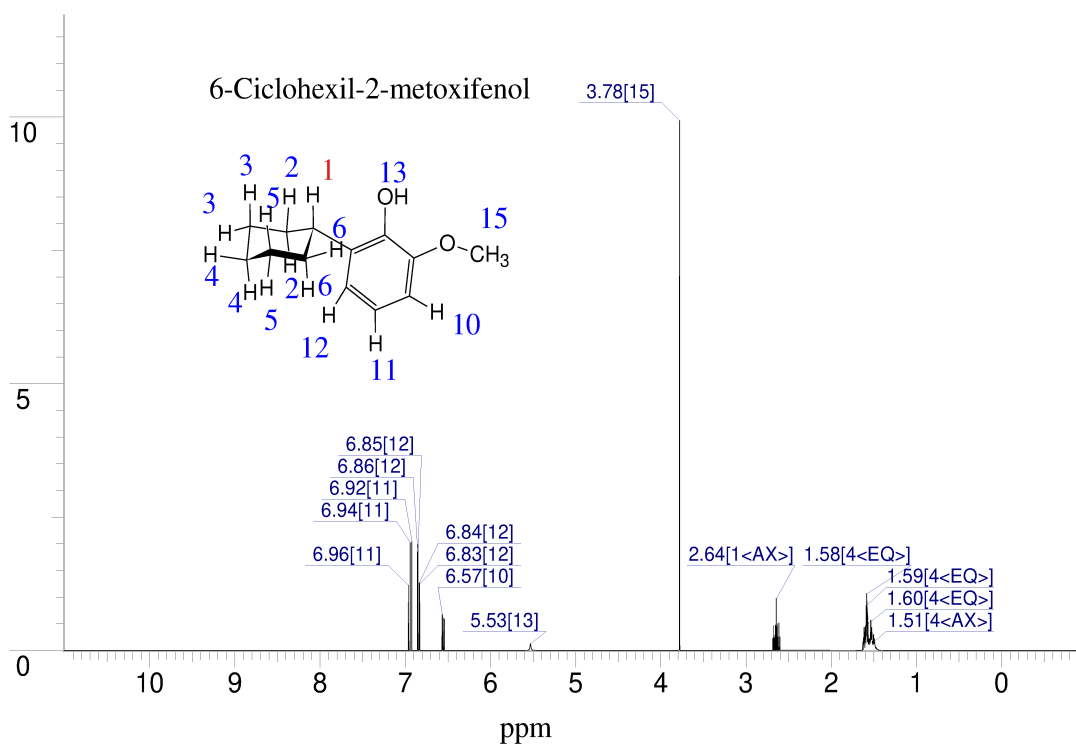


Figura VII-15-d. Espectro RMN- ^1H simulado para el producto C-alkilado (6-Ciclohexil-2-metoxifenol).

El espectro RMN- ^1H de la muestra de reacción concentrada y disuelta en CDCl_3 se muestra en la **Figura VII-16**. Las señales en 1 y 3 ppm corresponden a superposición de multipletes de hidrógenos característicos del anillo proveniente del ciclohexeno en los productos alquilados. Los singletes que se superponen en $\delta \approx 3,8$ ppm corresponden a los hidrógenos de los grupos metoxi enlazados al anillo aromático que está presente en todos los productos. La señal multiplete en $\delta = 4,12-4,23$ ppm representa el protón señalado con el número 1 en el espectro simulado del producto O-alkilado (**Fig VII-14**) y la señal que se observa como un singlete ancho en $\delta = 4,44$ ppm corresponde al protón del grupo fenólico enlazado al anillo aromático para los productos C-alkilados (**Fig VII-15 a-d**), estas dos señales confirman la formación de los productos O y C-alkilados en la mezcla de reacción. Las demás señales observadas en el espectro en $\delta = 6-7$ ppm corresponden a los hidrógenos del anillo aromático presente en estos productos.

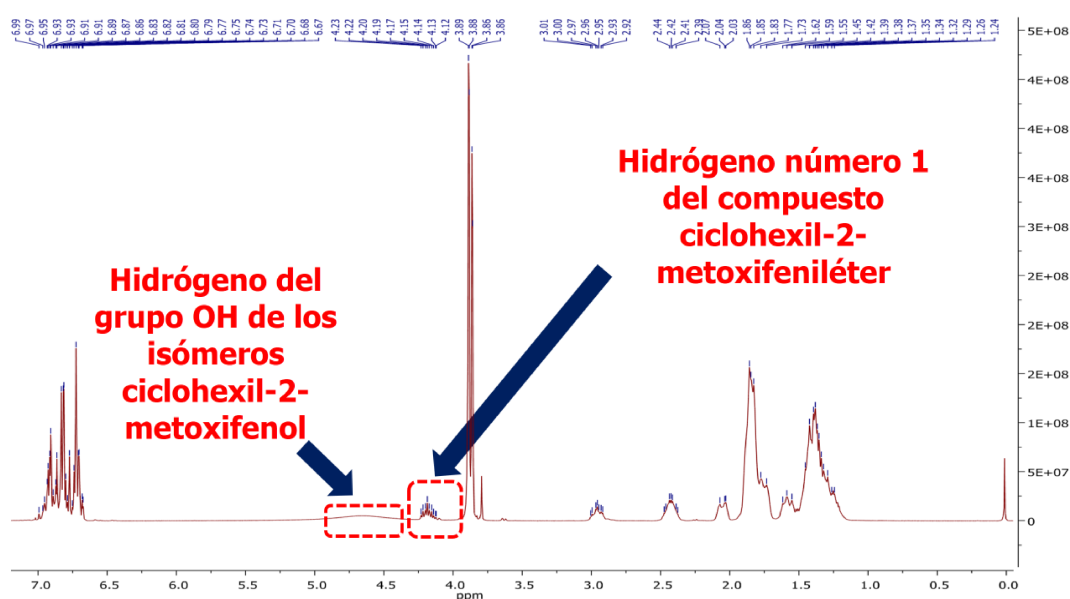


Figura VII-16. Espectro RMN- ^1H de una muestra de reacción sometida un proceso de rotaevaporación para concentrar los productos eliminando el exceso de guayacol.

De esta forma, mediante GC-MS y RMN- ^1H pudimos asegurar la existencia de productos correspondientes tanto a la O-alkilación como a la C-alkilación de guayacol con ciclohexeno. Concretamente hemos podido identificar la presencia de un compuesto proveniente de la O-alkilación de guayacol y 4 provenientes de la C-alkilación. Es importante mencionar que los patrones de fraccionamiento de los compuestos C-

alquilados son similares; sin embargo, en el espectro GC-MS (**Figura VII-5**) se observa que uno de los isómeros se forma en menor cantidad (tiempo de retención igual a 19,23 min) respecto a los demás por lo que teniendo en cuenta que el grupo hidróxilo (OH-) es un grupo activador que orienta en la posición *orto* y *para* del anillo aromático se propone que este compuesto corresponde a 3-ciclohexil-2-metoxifenol, (posición "meta" del anillo aromático) y los demás isómeros que se forman en mayor cantidad corresponden a 4, 5 y 6- ciclohexil-2-metoxifenol.

VII.3. Cuantificación de reactivos y productos.

VII.3.1. Selección de un estándar externo.

Para calcular tanto conversiones como selectividades hacia los diferentes productos se empleó un estándar externo, el cual se adicionó a las muestras una vez colectadas del reactor. La selección del estándar externo (ciclohexano) se realizó basándose en su capacidad de permanecer inerte en el medio de reacción, en su tiempo de retención de manera de no interferir con las señales de los compuestos presentes en la reacción, que permita obtener un área cromatográfica constante y por su similitud química con los compuestos a determinar.

Debido a que el tiempo de retención de ciclohexano era muy próximo al de ciclohexeno, se modificó sutilmente la rampa de temperatura mostrada al principio de este capítulo, permaneciendo más tiempo a la temperatura inicial de 60 °C (ahora 8 min a 60 °C), manteniendo el resto de la programación invariable. De esta manera el orden de elución de los reactivos y productos no se modificó habiéndose provocado sólo un corrimiento hacia tiempos de retención superiores.

El cromatograma de una muestra de reacción típica con adición de estándar externo se muestra en la **Figura VII-17**.

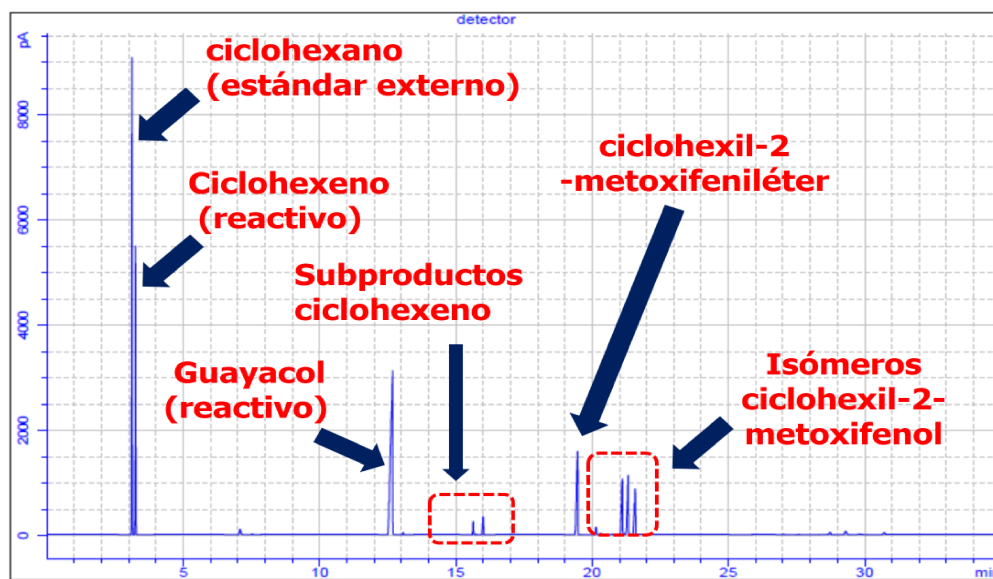


Figura VII-17. Cromatograma de reactivos y productos de la reacción de alquilación de guayacol con adición de estándar externo. [90 °C, Amberlyst 36, Cc = 50 g/L, relación molar Guayacol:Ciclohexeno= 5:1, $t_{\text{reacción}} = 8\text{ h}$]

Los tiempos de retención obtenidos del cromatograma correspondiente e identificación de cada compuesto se muestran en la **Tabla VII-2**.

Tabla VII-2. Tiempo de retención de reactivos y productos.

Compuesto	tiempo de retención (min)
Ciclohexano	3,11
Ciclohexeno	3,24
Guayacol	12,76
3-Ciclohexilciclohexeno	15,62
1-Ciclohexilciclohexeno	15,98
Ciclohexil-2-metoxifeniléter	19,40
3- ciclohexil-2-metoxifenol	20,15
4-ciclohexil-2-metoxifenol	21,06
6-ciclohexil-2-metoxifenol	21,27
5- ciclohexil-2-metoxifenol	21,53

VII.3.2. Determinación de los factores de respuesta

Debido a la imposibilidad de adquirir los patrones cromatográficos para realizar la curva de calibración, los factores de respuesta de los respectivos compuestos generados en la reacción catalítica se determinaron teóricamente teniendo en cuenta el número efectivo de carbonos (ECN), el cual corresponde a la diferencia entre el número de carbonos de la molécula y la sumatoria de las contribuciones de los diferentes grupos

funcionales presentes en la molécula y relacionándolo con un compuesto de referencia (heptano, ($F_R = 1$)), el cual es un hidrocarburo en el que su ECN corresponde al número de carbonos de la molécula. Los factores de respuesta relativos se calcularon teniendo en cuenta la **Ecuación VII-1** [5].

$$F_{Ri} = \frac{1}{\frac{PM_i \times ECN_{ref}}{PM_{ref} \times ECN_i}} \quad \text{Ecuación VII - 1}$$

Donde

F_{Ri} es el factor de respuesta relativo del compuesto

PM_i es el peso molecular de i

PM_{ref} es el peso molecular de la referencia

ECN_i es el número de carbonos efectivos de i

ECN_{ref} es el número de carbonos efectivos de la referencia

Los factores de respuesta relativos de los diferentes compuestos se muestran en la **Tabla VII-3**.

Tabla VII-3. Factores de respuesta relativo de los diferentes compuestos

Compuesto	Factor de respuesta
Ciclohexano	1,02
Ciclohexeno	1,05
Ciclohexanol	0,79
Guayacol	0,63
1-Ciclohexilciclohexeno	1,05
3-Ciclohexilciclohexeno	1,05
Ciclohexil-2-metoxifeniléter	0,76
3-Ciclohexil-2-metoxifenol	0,80
4-Ciclohexil-2-metoxifenol	0,80
5-Ciclohexil-2-metoxifenol	0,80
6-Ciclohexil-2-metoxifenol	0,80

Estos factores nos permitieron calcular los moles de cada uno de los productos presentes a partir de las áreas de cada uno de los picos cromatográficos mediante la expresión $moles = \frac{Area}{F_{Ri} \times PM_i}$ donde PM corresponde al peso molecular del compuesto y F_R su factor de respuesta.

Experimentalmente se determinó el factor de respuesta de guayacol preparando soluciones de guayacol en ciclohexano (disolvente) de concentración conocida e inyectando varias veces en el cromatógrafo. Posteriormente, se tomó un promedio de la relación de áreas de los dos picos cromatográficos y se graficó en función de $W_{C_6H_{12}}/W_G$, donde $W_{C_6H_{12}}$ es la masa de ciclohexano y W_G es la masa de guayacol en cada solución (**Figura VII-18**)

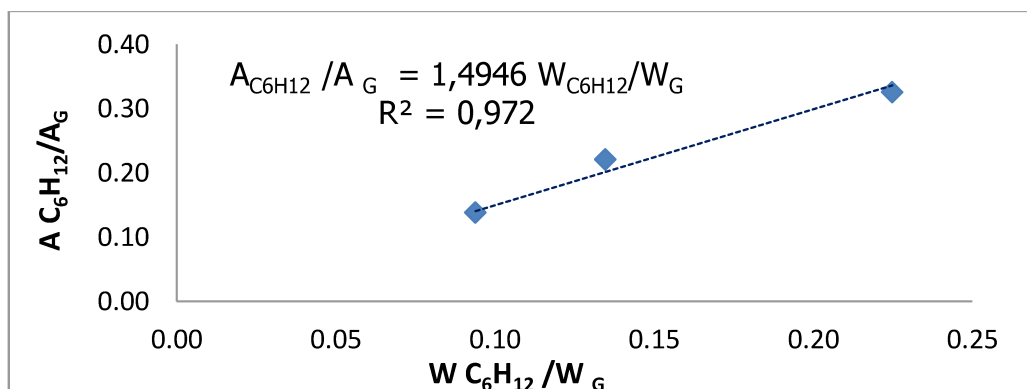


Figura VII-18 Determinación del factor de respuesta para guayacol.

A partir de la correlación lineal obtenida anteriormente y el factor de respuesta ciclohexano ($F_{R\ C_6H_{12}} = 1$) se determinó el factor de respuesta del guayacol mediante el siguiente cálculo:

$$F_{R\ G} = \frac{1}{1,4946} = 0,669$$

El factor de respuesta experimental para guayacol fue similar al calculado anteriormente lo cual permite inferir que el método de aproximación de grupos funcionales fue apropiado para determinar el factor de respuesta de todos los compuestos involucrados en la reacción.

VII.4. Puesta en marcha de la reacción

VII.4.1. Cálculo de parámetros de evaluación catalítica: Conversión, selectividades, rendimientos y balance de carbono.

La conversión de ciclohexeno, X_{CH} (**Ecuación VII-2**) se define como los moles de ciclohexeno reaccionados (calculados como la diferencia de los moles iniciales cargado en el reactor y los moles sin reaccionar de este reactivo para cada tiempo de reacción)

sobre los moles iniciales de ciclohexeno, referidos siempre a los moles de estándar externo presentes en cada inyección cromatográfica.

$$X_{CH} = \frac{(n_{CH}^0/n_s^0) - (n_{CH}^t/n_s^t)}{(n_{CH}^0/n_s^0)} \times 100 \quad \text{Ecuación VII - 2}$$

Donde:

n_{CH}^0 = moles de ciclohexeno iniciales

n_s^0 = moles de estándar externo iniciales

n_{CH}^t = moles de ciclohexeno para un tiempo de reacción t

n_s^t = moles de estándar externo para un tiempo de reacción t

La selectividad hacia el producto *i* (**Ecuación VII-3**) definida como los moles de producto *i* formado respecto de la cantidad total de moles de ciclohexeno que reaccionaron para un mismo tiempo de reacción, se calculó de acuerdo la Ecuación VII-3.

$$S_i = \frac{(n_i^t/n_s^t)}{(n_{CH}^0/n_s^0)_0 - (n_{CH}^t/n_s^t)} \times 100 \quad \text{Ecuación VII-3}$$

Donde:

n_i^t = moles de producto i para un tiempo de reacción t

n_s^t = moles de estándar externo para un tiempo de reacción t

n_{CH}^0 = moles de ciclohexeno iniciales

n_s^0 = moles de estándar externo iniciales

n_{CH}^t = moles de ciclohexeno para un tiempo de reacción t

n_s^t = moles de estándar externo para un tiempo de reacción t

En el caso de la formación de ciclohexilciclohexeno se consideró en el cálculo de la selectividad que se requieren 2 moles de CH para formar 1 mol de ciclohexilciclohexeno multiplicando por 2 el numerador de la **Ecuación VII-3**.

El rendimiento hacia el producto i (**Ecuación VII-4**) definido como los moles de producto i formado en un dado tiempo respecto de los moles de ciclohexeno iniciales, se calculó como el producto de la conversión y selectividad y se muestra en la **Ecuación VII-4**.

$$\eta_i = X * Si = \frac{(n_i^t/n_s^t)}{(n_{CH}^0/n_s^0)_0} \times 100 \quad \text{Ecuación VII - 4}$$

El balance de carbono para un tiempo de reacción t (**Ecuación VII-5**) se calculó como la suma de los moles de ciclohexeno que no reaccionaron y los moles de productos para un tiempo de reacción t sobre los moles de ciclohexeno alimentados. Este cálculo se hizo teniendo en cuenta el balance de carbonos provenientes del ciclohexeno (reactivo limitante), considerando la formación de productos monoalquilados donde por cada mol de ciclohexeno que reacciona se forma un mol de producto alquilado y considerando también la formación de productos polialquilados y compuestos de condensación de ciclohexeno para lo cual dos moles de ciclohexeno reaccionan para formar 1 mol de cada uno de estos productos.

$$BC = \frac{(\sum n_i^t/n_s^t) + (n_{CH}^t/n_s^t)}{(n_{CH}^0/n_s^0)} \times 100 \quad \text{Ecuación VII - 5}$$

La definición de cada término de la **Ecuación VII-5** es el mismo que el descrito en la **Ecuación VII-4**. considerando además que la formación de ciclohexilciclohexeno requiere dos moléculas de ciclohexeno.

En las ecuaciones de cálculo de X , S_i , η_i y BC se tuvieron en cuenta los moles de estándar externo (ciclohexano) adicionados tanto a la alimentación como a cada muestra de reacción. Para la cuantificación cromatográfica de reactivos y productos se inyectó al cromatógrafo 0,2 μL de una mezcla que contenía 100 μL de muestra de reacción filtrada previamente y 30 μL de ciclohexano.

Para el caso donde se empleó ciclohexanol como reactivo, la conversión, selectividad y rendimiento se calcularon de manera similar reemplazando al ciclohexeno por ciclohexanol en las **Ecuaciones VII-2-5**. El balance de carbono se calculó como la

sumatoria de los moles de ciclohexanol que no reaccionan y los moles de productos y ciclohexeno formados para cada tiempo de reacción t sobre las moles de ciclohexanol alimentadas

VII.4.2 Selección de las condiciones de reacción.

Selección de la temperatura y de la relación molar de reactivos a utilizar

Las condiciones de reacción (relación molar de reactivos y temperatura) se seleccionaron de acuerdo a lo informado en la literatura para reacciones de alquilación de guayacol con ciclohexeno y compuestos aromáticos similares a guayacol [6-10]. Específicamente para la reacción de alquilación de guayacol con ciclohexeno se ha informado un incremento en la velocidad global de alquilación y selectividad a los productos alquilados con la relación molar G:CH [8]. La temperatura de reacción fue seleccionada tomando como referencia la temperatura empleada en la literatura (60-90°C) y la temperatura de ebullición de los reactivos y productos. La temperatura de ebullición de guayacol (reactivo) y productos de reacción es superior a 100 °C, no obstante, la temperatura de ebullición de ciclohexeno (reactivo) es 83 °C, por lo cual se seleccionó el rango de temperatura 80 °C-100°C para llevar a cabo la reacción de alquilación en el sistema de reflujo, manteniendo un control constante de la temperatura del baño de hielo para evitar la evaporación del ciclohexeno.

VII.4.3 Ensayos en ausencia de catalizador

Se realizó un ensayo de la reacción de alquilación en ausencia de catalizador a 80, 90 y 100°C, empleando una relación molar guayacol:ciclohexeno 5:1; los resultados obtenidos se muestran en la **Figura VII-19**. La conversión de ciclohexeno (X_{CH}) a 80 °C fue nula y a 90-100 °C varió entre 4 y 10 % después de 8 horas de reacción sin evidenciarse la formación de productos de reacción. Esta conversión observada podría deberse a la evaporación de pequeñas cantidades de ciclohexeno al trabajar a esta temperatura de reacción tan cercana a su punto de ebullición.

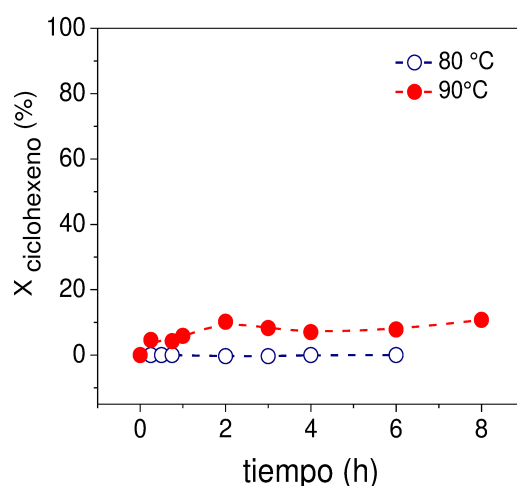


Figura VII-19 Ensayos de conversión de ciclohexeno en ausencia de catalizador a 80 y 90 °C, empleando una mezcla de reactivos en relación molar 5:1 (guayacol :ciclohexeno).

VII.4.4 Estimación de limitaciones difusivas

El efecto de la difusión interna sobre la velocidad de conversión de ciclohexeno (reactivo limitante) se determinó mediante el criterio de Weisz-Pratter empleando la siguiente expresión [11]:

$$C_{WP} = \frac{r_{CH(obs)}^0 \rho_{cat} R_{cat}^2}{D_e C_{CH}} \quad \text{Ecuación VII – 6}$$

Donde:

$r_{CH(obs)}^0$ es la velocidad inicial de ciclohexeno en mol/g cat.s

ρ_{cat} es la densidad del catalizador (0,8 g/cm³ para amberlyst 36)

R_{cat} es el radio efectivo del catalizador Amberlyst 36 (0,035 cm para Amberlyst 36)

D_e es la difusividad efectiva de ciclohexeno en guayacol en cm²/s

C_{CH} es la concentración de ciclohexeno (reactivo limitante) en la mezcla en mol/cm³

La difusividad efectiva se define como:

$$D_e = \varepsilon D_{CH} \tau / \sigma \quad \text{Ecuación VII – 7}$$

Donde ε , es la porosidad del catalizador, σ/τ contempla la tortuosidad de los poros y D_{CH} es la difusividad del ciclohexeno en el medio reaccionante en cm²/s, que se estimó empleando la ecuación de Wilke-Chang [12] :

$$D_{CH} = \frac{7,4 \times 10^{-8} \times T \times \sqrt{\alpha_{\text{guayacol}} PM_{\text{guayacol}}}}{\eta_{\text{Guayacol}} \times (\alpha_{\text{ciclohexeno}} V_{\text{molar ciclohexeno}})^{0,6}} \quad \text{Ecuación VII – 8}$$

Los valores calculados de los términos requeridos para determinar D_{CH} son mostrados en la Tabla VII-3

Tabla VII-3. Valores de parámetros para determinar la difusividad de ciclohexeno (D_{CH}) en el medio reaccionante.

Parámetro	Valor
Temperatura (T,K)	323
Coeficiente de asociación (α_{guayacol})	1,4089
Peso molecular guayacol (PM_{guayacol} , g/mol)	124,14
Viscosidad dinámica de guayacol a 363 K (η_{Guayacol} , cP)	1,15
Coeficiente de asociación de ciclohexeno ($\alpha_{\text{ciclohexeno}}$)	1
Volumen molar en el punto de ebullición normal del ciclohexeno ($V_{\text{molar ciclohexeno}} = \frac{PM_{\text{ciclohexeno}}}{\delta_a T \text{ de ebullición normal}}, \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$)	109,5

Los coeficientes de asociación α_{guayacol} y $\alpha_{\text{ciclohexeno}}$ fueron determinados a partir de la correlación entre α y δ (coeficiente de solubilidad) [13-15]

$$\delta_{\text{guayacol}} = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} = \sqrt{18,0^2 + 8,2^2 + 13,3^2} = 23,83 \text{ MPa}^{1/2} = 11,62 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3}^{1/2}$$

$$\alpha_{\text{guayacol}} = -5,11 \times 10^{-3} \delta^2 + 2,80 \times 10^{-1} \delta - 1,16 \quad (9,16 < \delta < 23,53)$$

$$\alpha_{\text{guayacol}} = -5,11 \times 10^{-3} (11,65)^2 + 2,80 \times 10^{-1} (11,65) - 1,16 = 1,4089$$

$$\begin{aligned} \delta_{\text{ciclohexeno}} &= \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} = \sqrt{17,2^2 + 1,0^2 + 5,0^2} \\ &= 17,94 \text{ MPa}^{1/2} = 8,7 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3}^{1/2} \end{aligned}$$

$$\delta_{\text{ciclohexeno}} < 9,16, \text{ se asume que } \alpha = 1$$

Reemplazando los valores de la **Tabla VII-3** en la **Ecuación VII-8** se obtiene:

$$D_{CH} = 1,84 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

El valor calculado es del mismo orden ($D_{CH-G} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) del estimado en condiciones similares por Yadav et al. [9]

Para calcular la velocidad inicial de reacción empleada para asegurar la ausencia de limitaciones difusionales internas se eligió el catalizador comercial Amberlyst 36 que se comercializa en forma de esferas de diámetro aproximado de 0,07 cm. La velocidad inicial de reacción de ciclohexeno r_{obs}^0 fue determinada a partir de la curva de conversión en función del tiempo obtenida para la reacción correspondiente según la **Ecuación VII-9** y se muestra en la **Tabla VII-4**:

$$r_{CH\ obs}^0 = - \left(\frac{dC_{CH}}{dt} \Big|_{t=0} \right) \times \frac{1}{C_{cat}}$$

Ecuación VII-9**Tabla VII-4.** Valor de los parámetros requeridos para determinar r_{obs}^0

Parámetro	Valor
$-\frac{dC_{CH}}{dt} \Big _{t=0} = \left(C_{CH}^0 \times \frac{dX}{dt} \Big _{t=0} \right) \left(\frac{\text{moles } CH_{rxn}}{\text{cm}^3 \times s} \right)$	$-1,636 \times 10^{-7}$
$C_{cat}^0 \text{ (g/cm}^3\text{)}$	0,05

Reemplazando los valores de la **Tabla VII-4** en la **Ecuación VII-9** se obtiene el valor de r_{obs}^0 :

$$r_{obs}^0 = -3,27 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}_{CH}}{\text{g} \times s}$$

Reemplazando los valores determinados anteriormente en la ecuación VII-6 se obtiene C_{WP} :

$$C_{WP} = - \frac{\left(-3,27 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}_{CH}}{\text{g} \cdot s} \right) \times \left(0,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \times (0,035 \text{ cm})^2}{\left(1,84 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{s} \right) \times \left(1,50 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}_{CH}}{\text{cm}^3} \right)} = 0.12$$

El valor de coeficiente de WP obtenido es menor a 1 (C_{wp} es < 1), lo que indica que no hay limitaciones por difusión interna y no existen gradientes de concentración apreciables dentro del catalizador [11].

VII.4.5 Reproducibilidad de la reacción de alquilación

La reacción de alquilación de guayacol con ciclohexeno fue realizada por duplicado empleando Amberlyst 36 como catalizador y usando en ambos casos las mismas condiciones experimentales con el objetivo de probar la reproducibilidad de los

resultados obtenidos. La evolución de la conversión y rendimientos hacia los productos (Figura VII-20 y VII-21) muestran reproducibilidad en la reacción catalítica, con una variación menor a 8% para cada resultado. Los únicos productos de reacción formados fueron los productos de alquilación esperados.

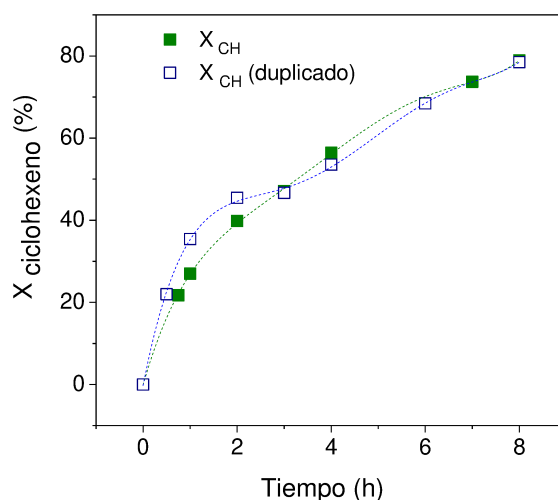


Figura VII-20 Evolución de la conversión de ciclohexeno en función del tiempo de reacción durante ensayos de reproducibilidad [90°C, Amberlyst 36, Cc = 10 g/L, relación molar G:CH 5:1, $t_{\text{reacción}} = 8\text{h}$]

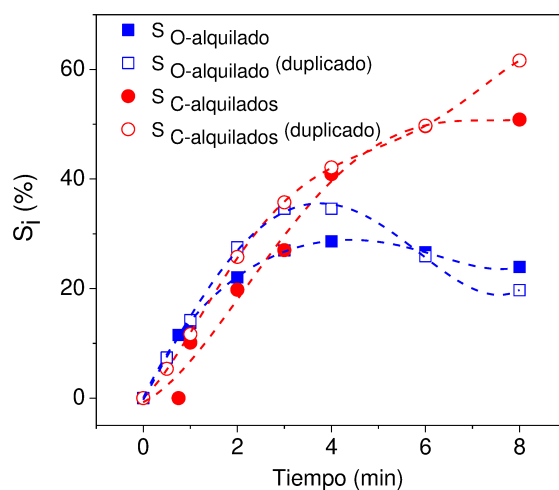


Figura VII-21 Evolución de los rendimientos de los productos O y C-alquilados durante ensayos de reproducibilidad [90°C, Amberlyst 36, Cc = 10 g/L, relación molar G:CH 5:1, $t_{\text{reacción}} = 8\text{h}$]


De esta forma, se concluye que tanto el sistema de reacción catalítico para estudiar la reacción de guayacol con ciclohexeno o ciclohexanol como la metodología analítica empleada para la separación, identificación y cuantificación de reactivos y productos es adecuada y en el siguiente capítulo se informarán los resultados experimentales obtenidos.

VII.5. Referencias

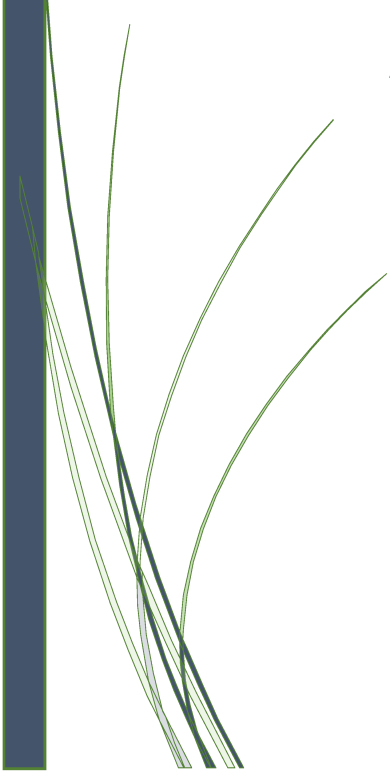
- [1]. Yadav, G. D.; Pathre, G. S., Chemoselective catalysis by sulphated zirconia in O-alkylation of guaiacol with cyclohexene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *243* (1), 77-84.
- [2]. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.45561478.html?rid=3f467b42-c037-473c-9d7b-76038d271d8f>. (accessed 06/05/2019).
- [3]. Sarsani, V. R.; Lyon, C. J.; Hutchenson, K. W.; Harmer, M. A.; Subramaniam, B., Continuous acylation of anisole by acetic anhydride in mesoporous solid acid catalysts: Reaction media effects on catalyst deactivation. *J. Catal.* **2007**, *245* (1), 184-190.
- [4]. Silverstein, R., W. F., Kiemle, D., Bryce, D., *Spectrometric Identification of Organic Compounds* Seventh ed.; John Wiley & Sons, Inc: USA, **2005**; p 137.
- [5]. Scanlon, J.; Willis, D., *Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept*. **1985**; Vol. 23.
- [6]. Ronchin, L.; Vavasori, A.; Toniolo, L., Acid catalyzed alkylation of phenols with cyclohexene: Comparison between homogeneous and heterogeneous catalysis, influence of cyclohexyl phenyl ether equilibrium and of the substituent on reaction rate and selectivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *355*, 134-141.
- [7]. Jin, H.; Ansari, M. B.; Park, S.-E., Chemoselective O- versus C-alkylation of substituted phenols with cyclohexene over mesoporous ZSM-5. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *472*, 184-190.
- [8]. Yadav, G. D.; Pathre, G. S., Chemoselective catalysis by sulphated zirconia in O-alkylation of guaiacol with cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *243* (1), 77-84.
- [9]. Yadav, G. D.; Pathre, G. S., Selectivity Engineering of Cation-Exchange Resins over Inorganic Solid Acids in C-Alkylation of Guaiacol with Cyclohexene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46* (10), 3119-3127.
- [10]. Chakrabarti, A.; Sharma, M. M., Alkylation of phenol with cyclohexene catalysed by cationic ion-exchange resins and acid-treated clay: O- versus C-alkylation. *Reactive Polymers* **1992**, *17* (3), 331-340.
- [11]. Scott, H., *Elements of chemical reaction engineering*. Third ed.; Prentice Hall: USA, **2008**; p 758.
- [12]. Poling, B. E., P. J. M., O'Connell, J. P., *The Properties of Gases and Liquids*. Fifth ed.; McGraw-Hill: New York, **2001**; p 657.

- [13]. Miyabe, K.; Isogai, R., Estimation of molecular diffusivity in liquid phase systems by the Wilke–Chang equation. *Journal of Chromatography A* **2011**, 1218 (38), 6639-6645.
- [14]. Kim, H.; Vinueza, N. R.; Kelley, S. S.; Park, S., Correlation between solubility parameters and recovery of phenolic compounds from fast pyrolysis bio-oil by diesel extraction. *Carbon Resources Conversion* **2018**, 1 (3), 238-244.
- [15]. Hansen., C., *Hansen solubility parameters a User's Handbook*. Second ed.; CRC Press Taylor & Francis Group: USA, **2007**; p 382.

CAPÍTULO VIII



RESULTADOS CATALÍTICOS DE LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN DE GUAYACOL



Contenido

VIII.1. Resultados catalíticos de la alquilación de guayacol con ciclohexeno.....	VIII-2
VIII.1.1. Ensayos catalíticos a 80°C con HPA soportada sobre sílice.....	VIII-3
VIII.1.2. Efecto de la naturaleza del catalizador sobre la actividad catalítica a 80 °C	VIII-5
VIII.1.3. Efecto de la naturaleza del catalizador sobre la actividad catalítica a 90°C.	VIII-8
VIII.1.4. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica empleando Amberlyst 36.	VIII-12
VIII.1.5. Efecto de la relación molar de reactivos sobre la actividad catalítica empleando Amberlyst 36.	VIII-15
VIII.1.6. Efecto de la variación de la concentración de Amberlyst 36 sobre la actividad catalítica	VIII-18
VIII.1.7. Propuesta de un mecanismo de reacción	VIII-21
VIII.1.8. Ensayos de reutilización del catalizador.....	VIII-23
VIII.2. Resultados catalíticos de la alquilación de guayacol con ciclohexanol.....	VIII-24
VIII.2.1. Resultados catalíticos empleando Amberlyst 36	VIII-24
VIII.2.2. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica empleando Amberlyst 36.	VIII-27
VIII.2.3. Efecto de la relación molar de reactivos sobre la actividad catalítica empleando Amberlyst 36.	VIII-30
VIII.2.4. Propuesta de un mecanismo de reacción	VIII-32
VIII.2.5. Ensayos de reutilización del catalizador.....	VIII-34
VIII.3. Conclusiones	VIII-35
VIII.4. Referencias	VIII-37

VIII.1. Resultados catalíticos de la alquilación de guayacol con ciclohexeno

La alquilación de guayacol (G) con ciclohexeno (CH) (**Figura VIII-1.**) puede ocurrir mediante dos rutas principales: O-alquilación del grupo hidroxilo del guayacol que permite la obtención del producto ciclohexilfeniléter (CHMFE) mediante la creación de un nuevo enlace C-O (ruta 1) y alquilación directa del anillo aromático que conduce a la obtención de productos de la C-alquilación (diferentes isómeros de ciclohexil-2-metoxifenol, CHMF) mediante la creación de un nuevo enlace C-C (ruta 2). Por otra parte, puede ocurrir la transformación del producto de la O-alquilación a alguno de los productos de la C-alquilación (ruta 3) y la formación paralela de dímeros de ciclohexeno: isómeros 1 y 3-ciclohexilciclohexeno (ruta 4).

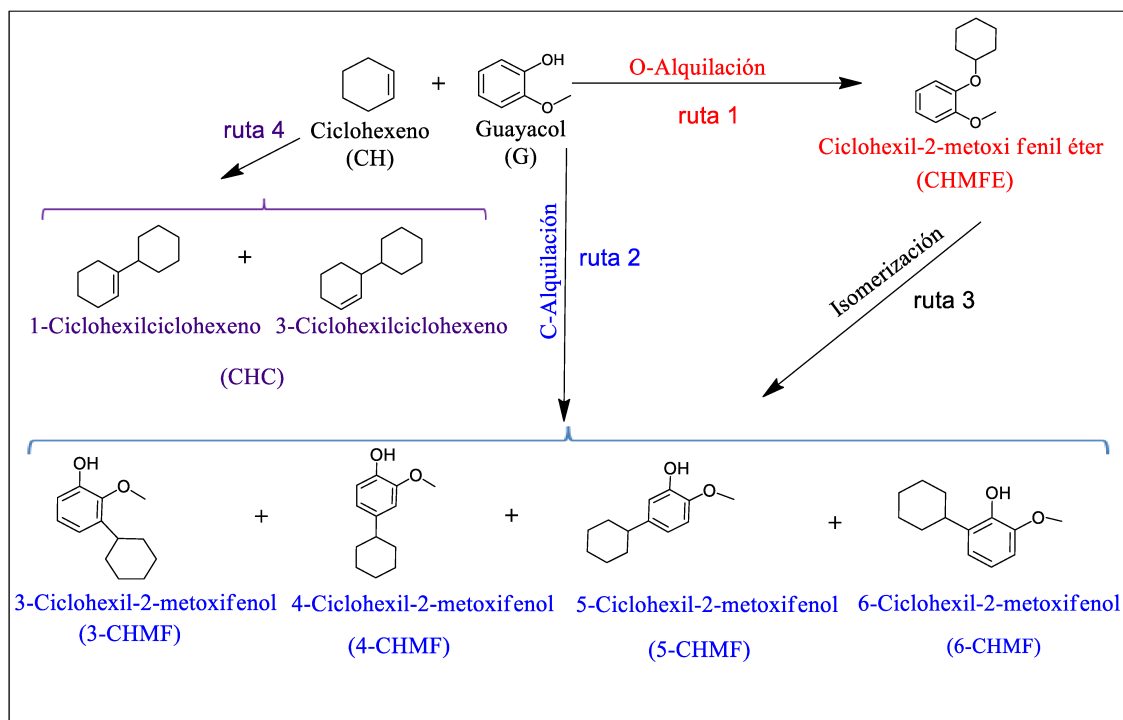


Figura VIII-1. Esquema de alquilación de guayacol con ciclohexeno.

La alquilación de guayacol con ciclohexeno fue estudiada en fase líquida inicialmente a 80 y 90°C a 1 atm sobre distintos catalizadores de naturaleza ácida. Posteriormente se seleccionó un catalizador sobre el cual se obtuvieron valores elevados de conversión de ciclohexeno y selectividad a los productos de la C-alquilación y se evaluó el efecto de las diferentes condiciones de reacción (temperatura, relación molar de reactivos (G:CH), concentración de catalizador) sobre la conversión de ciclohexeno (CH), selectividades y rendimientos hacia los diferentes productos, como también la posibilidad de reutilización del mismo.

VIII.1.1. Ensayos catalíticos a 80°C con HPA soportada sobre sílice.

En la **Figura VIII-2**, se muestra a manera de ejemplo la variación temporal de la conversión de ciclohexeno y las selectividades a los diferentes productos sobre 40%HPA/SiO₂. La conversión de CH (X_{CH}) incrementa con el tiempo de reacción, alcanzándose un 78,2 % después de 8 horas de reacción. Los únicos productos formados fueron los correspondientes a las rutas de la O y C-alquilación. La selectividad hacia el producto de la O-alquilación, CHMFE ($S_{O\text{-alquilación}}$) pasa por un máximo luego de 1-2 h de reacción, mientras que la selectividad a los isómeros de la C-alquilación incrementa monotónicamente durante la reacción. El comportamiento observado está de acuerdo con el esquema planteado en la **Figura VIII-1**, donde tanto CHMFE como los productos de la C-alquilación son primarios y pueden formarse directamente a partir de los reactivos. El máximo observado en la curva de selectividad del producto de la O-alquilación puede atribuirse a la transformación en productos de la C-alquilación (ruta 3, Esquema VIII-1). De acuerdo con lo informado en la literatura para la alquilación de guayacol [1] y para otros compuestos aromáticos similares [2-3], la isomerización del producto de la O-alquilación puede ocurrir a través de la migración del grupo ciclohexil en el producto CHMFE posiblemente a la posición 4 ó 6 del anillo aromático para dar el producto 4-CHMF o 6-CHMF (rearrreglo intramolecular), mediante la descomposición del producto de la O-alquilación debido a la reversibilidad de esta reacción [4] para formar nuevamente G y su posterior alquilación directa del anillo aromático [5-6] o mediante un rearrreglo intermolecular del producto de la O-alquilación con G, similar a lo informado en la alquilación de fenol [7-9].

Los productos de la C-alquilación formados durante la reacción corresponden a los 4 isómeros posibles siendo principalmente favorecida la formación de los isómeros 4 y 6-CHMF ($S_{4\text{-CHMF}} = 23,9 \%$ y $S_{6\text{-CHMF}} = 15,7 \%$ para $t = 8h$) seguida del isómero 5-CHMF ($S_{5\text{-CHMF}} = 13,6 \%$ para $t = 8h$). La molécula de guayacol posee dos sustituyentes: los grupos: hidroxilo (OH) y metoxi (OCH₃) que activan el anillo aromático para la sustitución electrofílica y orientan el ingreso del nuevo grupo sustituyente (ciclohexil). Sin embargo, el grupo hidroxilo posee un efecto neto mayor que el grupo metoxi y en consecuencia se observa la formación mayoritaria de los isómeros 4 y 6-CHMF en las cuales se produce la sustitución en las posiciones *orto* y *para* respecto del OH. En menores cantidades se observa la formación del isómero 5-CHMF y en muy baja cantidad el isómero 3-CHMF ($S_{3\text{-CHMF}} < 2,5 \%$ para $t = 8h$) posiciones *para* y *orto* respecto del OCH₃.

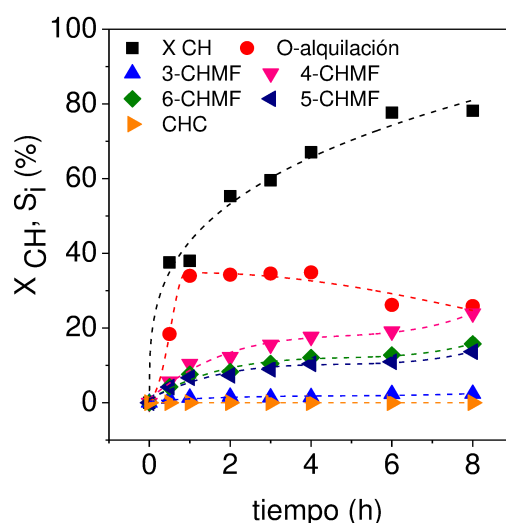


Figura VIII-2. Conversión y selectividades al producto de la O-alquilación (CHMFE), isómeros de la C-alquilación (CHMF) y CHC (ciclohexilciclohexeno) en función del tiempo de reacción sobre 40% HPA/SiO₂ [80°C, C_{cat} = 17 g/L, G:CH=5:1, 1 atm]

La alquilación de guayacol con CH fue estudiada sobre catalizadores con diferentes contenidos de HPA (10, 20 y 40 %) soportados sobre SiO₂; la conversión y selectividades a los productos se muestran en la **Figura VIII-3**. La conversión de ciclohexeno incrementa al aumentar el contenido de HPA soportada sobre SiO₂ siendo la X_{CH} luego de 6 h de reacción 48,8 %, 74,8 % y 82,1 % para 10, 20 y 40 % HPA/SiO₂ respectivamente.

Las selectividades a los productos se muestran en la **Figura VIII-3 b**. La curva de selectividad al producto de la O-alquilación pasa por un máximo para los catalizadores con mayor contenido de HPA mientras que sobre 10% HPA/SiO₂ no se observó este máximo ya que la selectividad a este producto fue más baja.

La selectividad a los productos de la C-alquilación alcanzada luego de 6 h de reacción incrementó con el contenido de HPA en el catalizador siendo 10,3 %, 38,2% y 45,1 % para 10, 20 y 40% HPA/SiO₂ respectivamente. La selectividad hacia productos de condensación de ciclohexeno (CHC) fue menor al 1% en todos los casos.

Los catalizadores HPA/SiO₂ fueron activos y selectivos a los productos de alquilación, un incremento en el contenido de HPA provoca un aumento en la conversión de ciclohexeno debido a una mayor cantidad de sitios activos presentes en el catalizador y conduce a una mayor selectividad a la C-alquilación. No obstante, el análisis químico de los catalizadores usados mostró una pérdida del 95 % del contenido de HPA en los catalizadores debido a la lixiviación de éste en el medio de

reacción, por lo se decidió preparar CsHPA tanto másico como soportado sobre SiO_2 para ser posteriormente ensayados en diferentes condiciones de reacción ya que de acuerdo a la literatura [10] la sal de Cs es mucho menos soluble en solventes polares que el ácido HPA.

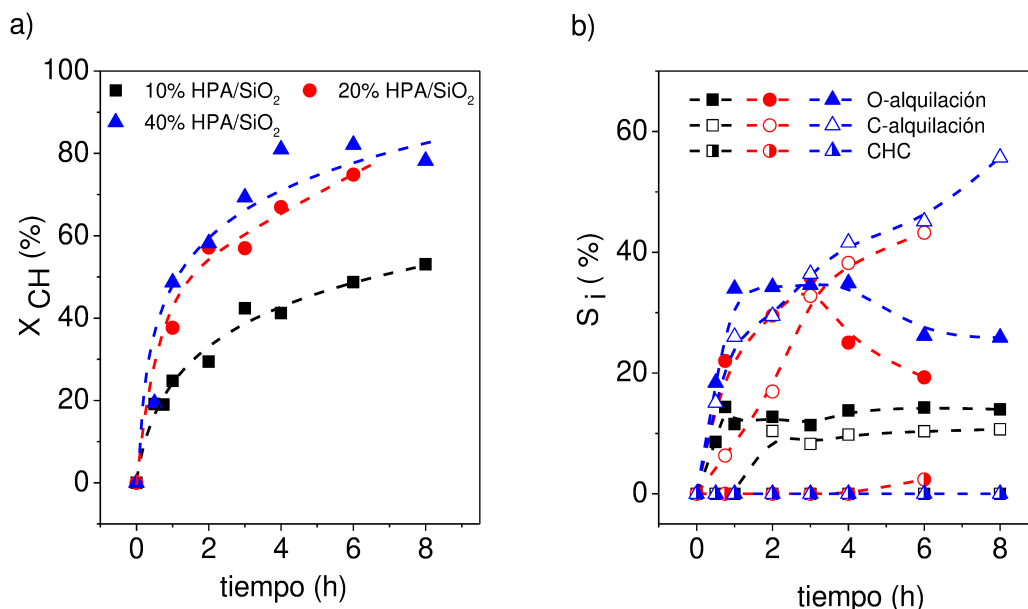


Figura VIII-3. a) Conversión de ciclohexeno y b) selectividades sobre 10% HPA/SiO₂ (negro), 20% HPA/SiO₂ (rojo) y 40% HPA/SiO₂ (azul) en función del tiempo de reacción [80°C, $C_{cat} = 17$ g/L, G:CH=5:1, 1 atm]

VIII.1.2. Efecto de la naturaleza del catalizador sobre la actividad catalítica a 80 °C

En la **Figura VIII-4 a-d** se muestra el desempeño catalítico de los sólidos CsHPA, zirconia sulfatada ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$) y Amberlyst 36 en la alquilación de guayacol con ciclohexeno a 80 °C; a fines comparativos se agrega también los resultados ya mostrados con 40%HPA/SiO₂. La conversión de ciclohexeno, X_{CH} (**Figura VIII-4-a**) incrementa monótonicamente con el tiempo para todos los catalizadores. La mayor X_{CH} fue obtenida sobre los catalizadores CsHPA y 40 % HPA/SiO₂, ($X_{CH} \cong 78$ % para $t=8$ horas).

Las curvas de selectividad al producto de la O-alquilación (CHMFE) se muestran en la **Figura VIII-4 b**. Estas curvas pasan por un máximo sobre los catalizadores heteropoliácidos (40%HPA/SiO₂ y CsHPA), mientras que sobre Amberlyst 36 y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ no se alcanza este máximo durante las 8 h de reacción. La selectividad a los productos de la C-alquilación (**Figura VIII-4 c**) incrementa monótonicamente con el tiempo de

reacción. Después de 8 horas de reacción, la mayor selectividad a estos productos se obtiene principalmente sobre los catalizadores heteropoliácidos ($S_{C\text{-alquilación}} \cong 55,7\%$ para 40 % HPA/SiO₂ y 47,1 % para CsHPA) mientras que sobre Amberlyst 36 y ZrO₂-SO₄ la $S_{C\text{-alquilación}}$ fue 40,5 % y 8,43 % respectivamente. Particularmente, la formación de cualquiera de los productos de reacción fue baja cuando se empleó el catalizador ZrO₂-SO₄ en estas condiciones de reacción. La selectividad a ciclohexilciclohexeno (CHC) fue siempre inferior al 4% para todos los catalizadores ensayados y se muestra en la **Figura VIII-4 d**.

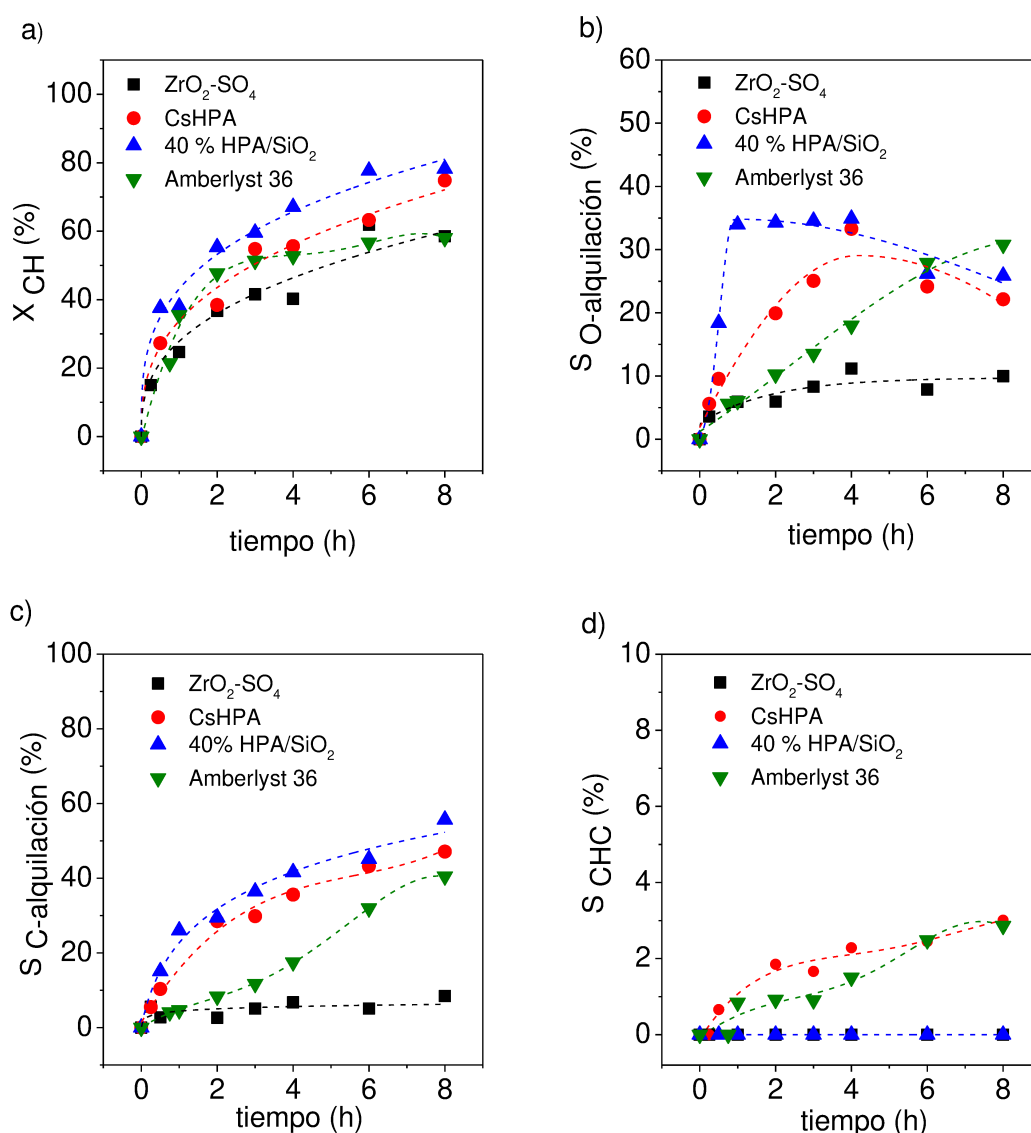


Figura VIII-4. **a)** Conversión de ciclohexeno (X_{CH}) **b)** Selectividad a la O-alquilación ($S_{O\text{-alquilación}}$), **c)** Selectividad a la C-alquilación ($S_{C\text{-alquilación}}$), **d)** Selectividad a ciclohexilciclohexeno (S_{CHC}) en función del tiempo de reacción sobre 40% HPA/SiO₂ CsHPA, Amberlyst 36 y ZrO₂-SO₄ [80°C, $C_{cat} = 17$ g/L, G:CH=5:1, 1 atm].

Los resultados catalíticos obtenidos sobre los diferentes catalizadores mostrados anteriormente se comparan en la **Tabla VIII-1.** junto con la concentración de sitios ácidos de Brønsted determinada por titulación potenciométrica. Se informan también los resultados obtenidos empleando la zeolita HBEA para mostrar que este tipo de material microporoso no resultó efectivo para catalizar la reacción de alquilación en estudio en las condiciones empleadas. La conversión de ciclohexeno fue mayor sobre los catalizadores heteropoliácidos ($X_{CH} = 74,5-78,5 \%$) y menor sobre Amberlyst 36, ZrO_2-SO_4 y HBEA. El rendimiento a la O y C-alquilación fue 16,5-20,5 % y 23-46% para los catalizadores heteropoliácidos y Amberlyst 36 respectivamente los cuales presentaron una mayor concentración de sitios ácidos de naturaleza Brønsted mientras que sobre ZrO_2-SO_4 y HBEA que presentan la menor concentración de sitios ácidos, el rendimiento a ambos productos de la O y C-alquilación fueron bajos. El rendimiento a CHC fue siempre menor a 3 % y nulo para los productos de dialquilación evidenciando que dentro de las condiciones de reacciones empleadas los catalizadores evaluados conducen principalmente a la obtención de los productos de alquilación.

El balance de carbono (BC) al final de la reacción fue de aproximadamente 80% sobre los sólidos 40%HPA/SiO₂, Cs-HPA y Amberlyst 36 mientras que sobre ZrO_2-SO_4 y HBEA el BC fue inferior a 70%. Experiencias en condiciones similares y en ausencia de catalizador a 80°C mostraron que la conversión de ciclohexeno es nula ($X_{CH} = 0\%$, BC = 100%, capítulo VII-4.3, Ensayos en ausencia de catalizador), por lo que los bajos valores de BC sugieren probablemente la fuerte adsorción de ciclohexeno o productos de reacción sobre ZrO_2-SO_4 y HBEA principalmente [11].

Tabla VIII-1. Concentración de sitios ácidos Brønsted, conversión de ciclohexeno (X_{CH}), rendimientos a los productos de la O y C-alquilación, ciclohexilciclohexeno (CHC), compuestos dialquilados (D-alq) y balance de carbono (BC) sobre los diferentes catalizadores.

Catalizador	μmol H ⁺ /g	t = 8h					
		X _{CH} (%)	Rendimiento, η _i (%)				BC (%)
			O- alquilación	C- alquilación	CHC	D-alq	
HBEA	8,0x10 ²	58,0	7,93	16,7	19	0	67
ZrO ₂ -SO ₄	7,2x10 ²	58,5	5,8	4,9	0,0	0	52
Amberlyst 36	3,3x10 ³	58,0	17,9	23,5	1,7	0	86
CsHPA	1,0x10 ³	74,8	16,6	35,3	2,3	0	79
40% HPA/SiO ₂	2,2 x10 ³	78,2	20,2	43,5	0,0	0	83

[80°C, $C_{cat} = 17 \text{ g/L}$, G:CH=5:1, 1 atm]

En la **Tabla VIII-2.** se muestran la distribución de los isómeros de la C-alquilación; para todos los catalizadores se evidencia la formación mayoritaria de los productos 4-CHMF y 6-CHMF debido al efecto activador del grupo hidroxilo en las posiciones *orto* y *para* del anillo aromático, como ya se mencionó previamente [12].

Tabla VIII-2. Distribución de productos a la C-alquilación (isómeros CHMF) sobre los diferentes catalizadores ácidos luego de 8 h de reacción a 80°C

Catalizador	3-CHMF (%)	4-CHMF (%)	5-CHMF (%)	6-CHMF(%)
ZrO ₂ -SO ₄	6,4	24,3	34,6	34,7
Amberlyst 36	3,9	32,7	28,6	34,8
CsHPA	5,8	29,0	27,9	37,3
40% HPA/SiO ₂	4,2	43,0	24,5	28,3

Todos los catalizadores fueron activos y selectivos hacia la formación de productos de alquilación, sin embargo, los mayores niveles de conversión de CH y selectividad a la C-alquilación se alcanzaron sobre los catalizadores heteropoliácidos y Amberlyst 36 que poseen elevada concentración de sitios ácidos protónicos fuertes.

A diferencia de lo observado para el sólido 40%HPA/SiO₂, el análisis químico del catalizador CsHPA usado en reacción mostró una disolución insignificante (<0,01%) de la fase activa en la mezcla de reacción, lo cual está de acuerdo a lo informado por Sarsani et al. [13] donde se señala que la incorporación de Cs en la estructura del heteropoliácido evita que este sólido se solubilice en soluciones polares. De esta forma, el sólido CsHPA fue el catalizador más activo y selectivo hacia la formación de los isómeros CHMF en la alquilación de guayacol a 80°C.

Con el propósito de incrementar la conversión de guayacol y la selectividad a los diferentes productos de alquilación se aumentó la concentración de catalizador de 17 g/L a 50 g/L y la temperatura de reacción de 80 a 90°C.

VIII.1.3. Efecto de la naturaleza del catalizador sobre la actividad catalítica a 90°C.

Los resultados de la alquilación de guayacol con ciclohexeno a 90 °C sobre diferentes catalizadores se muestran en la **Figura VIII-5 a-d**. Además de los catalizadores ya ensayados a 80°C (ZrO₂-SO₄, CsHPA y Amberlyst 36) se muestran los resultados obtenidos con Nb₂O₅-SO₄ y CsHPA/SiO₂ los cuales también presentan sitios de naturaleza Brønsted capaces de catalizar la alquilación de guayacol. La conversión de ciclohexeno, X_{CH}, luego de 8 h de reacción fue cercana a 100 % sobre los

catalizadores CsHPA y Amberlyst 36, mientras que para este mismo tiempo de reacción sobre los catalizadores $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ y CsHPA/SiO_2 la conversión alcanzó valores intermedios ($X_{\text{CH}}=50\text{-}60\%$) y sobre $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SO}_4$, la X_{CH} fue igual a 40% (**Figura VIII-5 a**). Aunque la conversión de CH fue $40\text{-}50\%$ cuando se empleó CsHPA/SiO_2 o $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SO}_4$, la selectividad hacia productos de alquilación fue muy baja por lo cual fueron descartados para futuros ensayos. La evolución temporal de la curva de selectividad al producto de la O-alquilación se muestra en la **Figura VIII-5 b**; sobre Amberlyst 36 y CsHPA se observa un máximo en la curva durante la primera hora mientras que sobre $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ este máximo es menos notorio y se alcanza después de 3 horas reacción. La variación de la selectividad hacia los productos de la C-alquilación con el tiempo de reacción se muestra en la **Figura VIII-5 c**. Sobre CsHPA y Amberlyst 36 se observa la rápida formación de este producto durante la primera hora de reacción. Después de 8 horas de reacción, sobre Amberlyst 36, la selectividad a estos productos alcanza el 100% mientras que sobre CsHPA fue igual a $86,3\%$. Sobre $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$, el valor alcanzado al final de la reacción fue bajo ($S_{\text{C-alquilación}} = 13\%$).

Aunque la formación de CHC fue siempre menor al 4% , las curvas de selectividad hacia CHC para los catalizadores más activos muestran un máximo indicando que este dímero del CH se convierte posteriormente en otro producto. La reacción de formación de CHC a partir de CH es esencialmente irreversible [6] por lo cual la forma de la curva de selectividad de CHC podría atribuirse a que estos dímeros pueden actuar también como moléculas alquilantes y formar productos de bicicloalquilación de guayacol [4] en pequeñas cantidades.

Sobre los catalizadores CsHPA y Amberlyst 36 se favorecen ambas rutas de alquilación (O y C-alquilación) durante la primera hora de reacción, siendo mayoritaria la selectividad a los productos de la C-alquilación. Posteriormente, el producto de la O-alquilación disminuye debido a la posible transformación en productos de la C-alquilación contribuyendo a un mayor incremento en la selectividad hacia esta ruta. Sobre el catalizador $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ se favorece principalmente la ruta de la O-alquilación durante toda la reacción, en este sentido se observó que para un mismo nivel de conversión de ciclohexeno ($X_{\text{CH}} = 50\%$), la selectividad al producto de la O-alquilación obtenida sobre $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ ($S_{\text{O-alquilación}} = 30,3\%$) fue mayor que la obtenida sobre los catalizadores Amberlyst 36 y CsHPA ($S_{\text{O-alquilación}} = 7,2\%$ y $21,9\%$ respectivamente). El resultado obtenido está de acuerdo con lo informado por Yadav et al.[14] donde se señala la formación mayoritaria del producto O-alquilado en la alquilación de guayacol con ciclohexeno empleando este mismo catalizador. De igual manera, Venkataraman et

al. [15] informaron la formación selectiva del producto de la O-alkilación en la alquilación de catecol con metanol sobre catalizadores de zirconia que presentan sitios ácidos de naturaleza débil. De esta forma, la acidez más débil de la $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ no promueve eficientemente la formación de los productos de la C-alkilación que requieren sitios de mayor fuerza ácida.

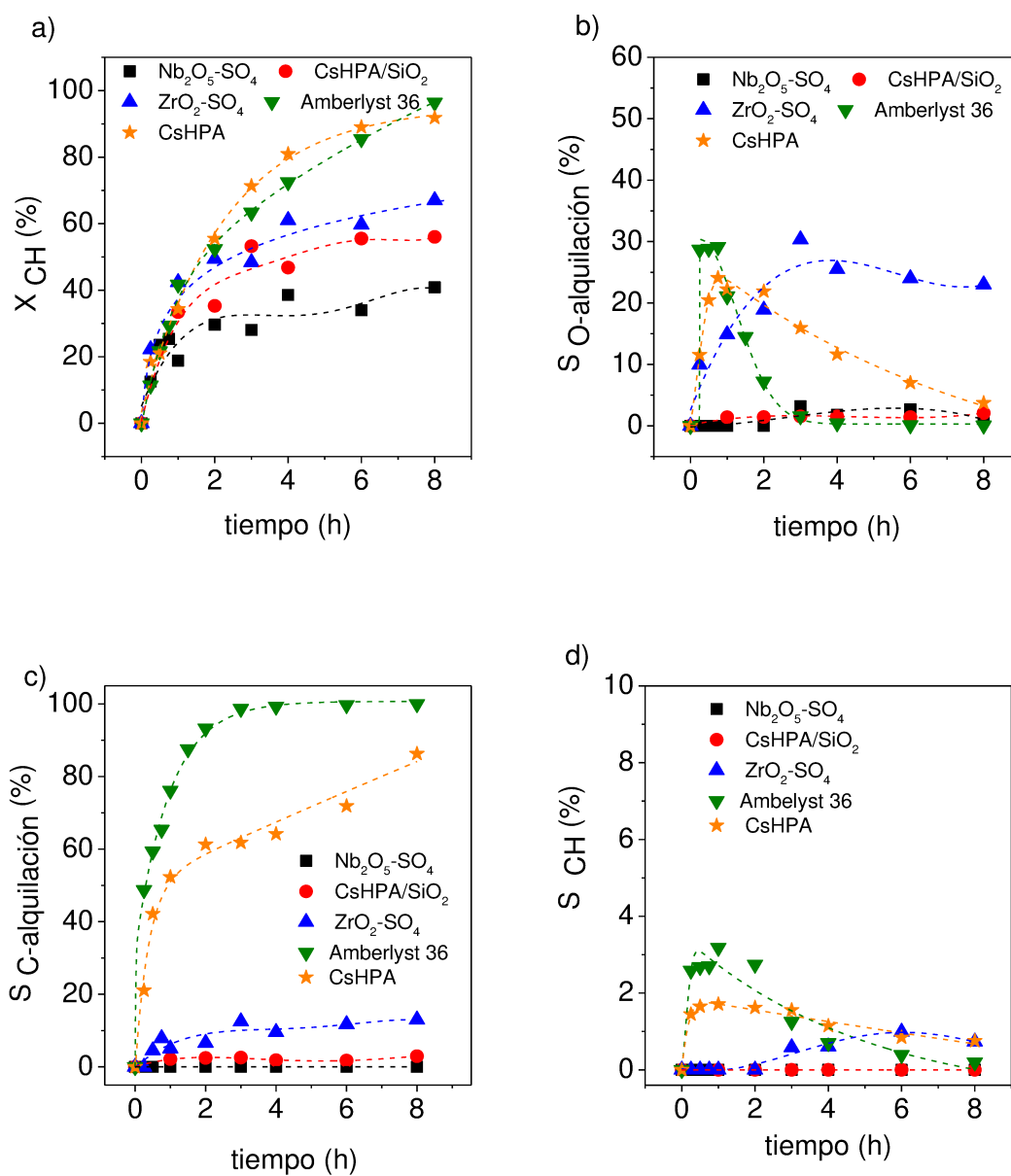


Figura VIII-5. **a)** Conversión de ciclohexeno (X_{CH}) **b)** Selectividad a la O-alkilación ($S_{\text{O-alkilación}}$), **c)** Selectividad a la C-alkilación ($S_{\text{C-alkilación}}$), **d)** Selectividad a ciclohexilciclohexeno (CHC) en función del tiempo de reacción sobre $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SO}_4$, CsHPA/SiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$, CsHPA y Amberlyst 36 [90°C , $C_{\text{cat}} = 50 \text{ g/L}$, $\text{G:CH}=5:1$, 1 atm].

Los resultados catalíticos obtenidos luego de 8 h de reacción se muestran en la **Tabla VIII-3.** junto con la concentración de sitios Brønsted para todos los catalizadores estudiados. CsHPA y Amberlyst 36 fueron los catalizadores más activos tal como se mencionó anteriormente en concordancia con una mayor concentración de sitios ácidos. La conversión de CH obtenida sobre $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SO}_4$ y CsHPA/SiO_2 fue baja lo cual puede deberse a la menor concentración de sitios ácidos en estos sólidos. Adicionalmente, el rendimiento a productos de alquilación fue bajo y el balance de carbono fue cercano al 60% indicando probablemente una fuerte adsorción de reactivos o productos sobre estos sólidos. El mayor rendimiento al producto de la O-alquilación (CHMFE) se obtuvo sobre $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ ya que este compuesto no se alcanzó a convertir totalmente en productos C-alquilados durante las 8 h de reacción, mientras que sobre los catalizadores CsHPA y Amberlyst 36, el rendimiento a CHMFE fue muy bajo debido a su conversión casi completa en productos C-alquilados. De acuerdo con estos resultados, los mayores rendimientos hacia productos de la C-alquilación se obtuvieron sobre CsHPA y Amberlyst 36.

La formación de ciclohexilciclohexeno sólo fue detectada sobre $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$, sin embargo la cantidad formada fue insignificante. La formación de productos de dialquilación de guayacol fue nula.

Estos resultados nos permiten concluir que los catalizadores con mayor concentración de sitios Brønsted resultaron ser los más activos y selectivos hacia la formación de los isómeros de la ruta de la C-alquilación, logrando a su vez un mejor balance de carbono ($\text{BC} > 90\%$).

Tabla VIII-3. Concentración de sitios Brønsted, conversión de ciclohexeno (X_{CH}), rendimientos a los productos de la O y C-alquilación, ciclohexilciclohexeno (CHC), compuestos dialquilados (D-alq) y balance de carbono (BC) sobre los diferentes catalizadores ácidos

		t = 8h					
Catalizador	$\mu\text{mol H}^+/\text{g}$	X_{CH} (%)	Rendimiento, η_i (%)				BC (%)
			O-alquilación	C-alquilación	CHC	D-alq	
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SO}_4$	$2,8 \times 10^2$	40,9	0,4	0,0	0	0	60
CsHPA/SiO_2	$1,0 \times 10^2$	56,0	0,9	1,4	0	0	58
$\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$	$7,2 \times 10^2$	67,0	17,9	8,7	0,5	0	60
CsHPA	$1,0 \times 10^3$	91,8	3,4	79,2	0	0	92
Amberlyst 36	$3,3 \times 10^3$	96,7	0,1	96,7	0	0	100

[90°C, $C_{\text{cat}} = 50 \text{ g/L}$, G:CH=5:1, 1 atm].

En la **Tabla VIII-4.** se muestra la distribución de los isómeros de la C-alquilación. Para todos los catalizadores, el isómero 3-CHMF se forma en menor cantidad, sin embargo la distribución de los demás isómeros varía con la naturaleza de catalizador, por ejemplo sobre los catalizadores Amberlyst 36 y CsHPA se favorece la formación de los isómeros 4 y 6-CHMF mientras que sobre $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ la formación de 5-CHMF fue ligeramente superior.

Tabla VIII-4. Distribución de productos a la C-alquilación (isómeros CHMFE) sobre los diferentes catalizadores ácidos luego de 8 h de reacción a 90°C

Catalizador	3-CHMF (%)	4-CHMF (%)	5-CHMF (%)	6-CHMF (%)
$\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$	7,0	28,2	33,6	31,2
CsHPA	4,6	30,6	27,7	37,1
Amberlyst 36	5,6	33,8	27,6	33,0

VIII.1.4. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica empleando Amberlyst 36.

Los resultados obtenidos al ensayar diferentes catalizadores mostraron que el mayor rendimiento hacia los productos de alquilación se obtuvo empleando Amberlyst 36. Por lo tanto, se seleccionó este catalizador para la evaluación de diferentes parámetros de reacción tales como temperatura, relación molar de reactivos y concentración de catalizador durante la alquilación de guayacol.

La evolución de la conversión y las selectividades hacia los productos a distintas temperaturas de reacción sobre Amberlyst 36 se muestran en la **Figura VIII-6 a-c.** La conversión incrementa notoriamente al aumentar la temperatura de reacción; por ejemplo, para un tiempo de reacción igual a 1 hora, la X_{CH} fue 29,6 % a 80 °C mientras que a 90 °C y 100 °C, fue 41,7 % y 51, 5 %, respectivamente. Al finalizar la reacción, la X_{CH} a 80 °C fue 65,5 % y similar y cercana a 100% para las experiencias realizadas a 90 y 100 °C.

El máximo en la curva de selectividad hacia CHMFE se alcanza antes de la primera hora de reacción cuando la temperatura fue 90 o 100°C; sin embargo, cuando la reacción se llevó a cabo a 80°C este máximo no se evidenció dentro de las 8 h en que se monitoreó la reacción mostrando un comportamiento similar a lo informado por Kozlov et al.[5] para la alquilación de fenol con ciclohexeno en fase líquida empleando ácido polifosfórico. De igual manera, la selectividad a los productos de la C-alquilación muestra una diferencia notoria al incrementar la temperatura de 80 °C a 90 °C, un

incremento posterior en la temperatura conduce a una ligera disminución en la selectividad.

La formación de CHC para las tres temperaturas estudiadas fue menor a 4 %. A 80 °C, la S_{CHC} incrementa monotónicamente y para mayores temperaturas, pasa por un máximo durante la primera hora de reacción y luego disminuye lo cual podría deberse a la conversión de CHC mediante una bicicloalquilación de guayacol como se explicó anteriormente.

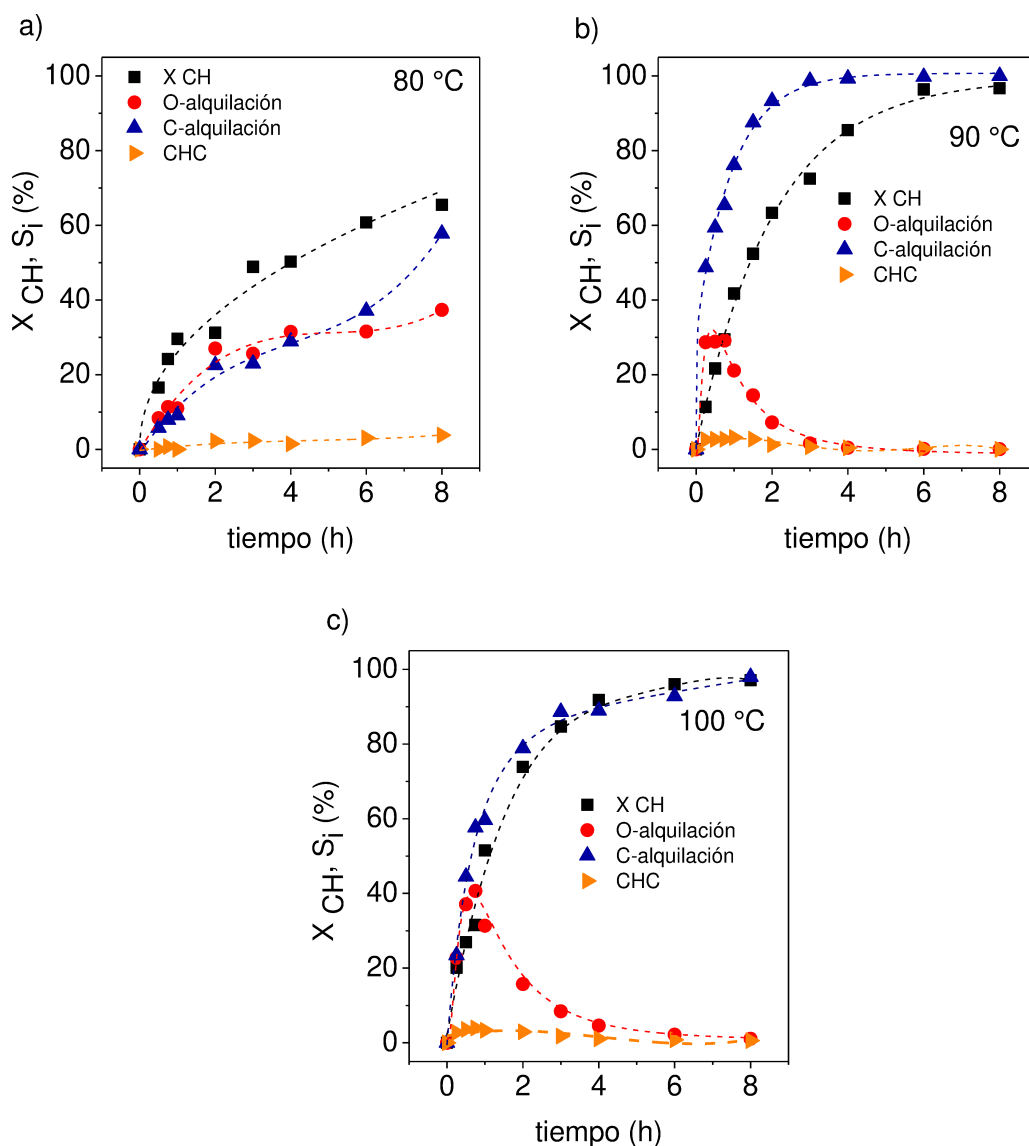


Figura VIII-6. a) Conversión de ciclohexeno (X_{CH}), selectividad a la O-alkilación, C-alkilación y ciclohexilciclohexeno (CHC) en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas de reacción a) 80 °C, b) 90 °C y c) 100 °C [Amberlyst 36, $C_{cat} = 50$ g/L, G:CH=5:1, 1 atm].

En la **Tabla VIII-5.** se resumen las velocidades de conversión inicial de CH, conversión de CH, rendimientos y balance de carbono después de 4 y 8 horas de reacción para cada una de las temperaturas evaluadas. Como se espera, la velocidad inicial y la conversión de CH aumentan con la temperatura de reacción. Luego de 4 h de reacción a 80°C se obtiene un rendimiento hacia el producto de la O-alquilación de 15,8% demostrando que su conversión a productos C-alquilados no es completa. A diferencia de los resultados obtenidos a esta menor temperatura de reacción, el rendimiento a CHMFE fue muy bajo luego de 4 h de reacción a 90-100°C, lo cual sugiere que un aumento en la temperatura de reacción aumenta la velocidad de reacción lográndose una más rápida conversión del CHMFE en CHMF. Luego de 8 h, se obtuvieron conversiones prácticamente totales a 90 y 100°C siendo la reacción totalmente selectiva hacia los productos de la C-alquilación.

Por otra parte, un incremento de la temperatura conduce a un balance de carbono igual a 100 % debido a que se favorece la desorción de los reactivos y productos.

Tabla VIII-5. Velocidad inicial de conversión de ciclohexeno (r_{CH}^0), conversión de ciclohexeno (X_{CH}), rendimiento a los productos de la O y C-alquilación, ciclohexilciclohexeno (CHC) y compuestos dialquilados (D-alq) y balance de carbono (BC) para distintas temperaturas de reacción.

		t = 4h					
T (°C)	r ⁰ _{CH} (mol/ g cat h)	X _{CH} (%)	Rendimiento, η _i (%)				BC (%)
			O-alquilación	C-alquilación	CHC	D-alq	
80	0,009	50,3	15,8	14,5	0,7	0	82
90	0,012	85,5	0,3	84,9	0,3	0	94
100	0,015	91,8	4,2	81,7	0,8	0	95
t=8h							
			Rendimiento, η _i (%)				BC (%)
T (°C)		X _{CH} (%)	O-alquilación	C-alquilación	CHC	D-alq	
80		65,5	24,5	37,8	2,5	0	99
90		96,7	0,1	96,6	0	0	100
100		97,1	1,0	95,5	0,6	0	100

[Amberlyst 36, Ccat = 50 g/L, G:CH=5:1, 1 atm]

En la **Tabla VIII-6.** se muestra la distribución de los diferentes isómeros a la C-alquilación. Para cualquier temperatura de reacción, existe una relación equimolar entre las cantidades formadas de los isómeros 4-CHMF y 6-CHMF sugiriendo que

ambas posiciones de ataque al anillo (*orto* y *para* respecto del grupo OH de guayacol) se encuentran igualmente activadas sin existir fenómenos de selectividad de forma debido al considerable tamaño de poro de Amberlyst 36. El isómero 5-CHMF fue menos favorecido aunque se formaron cantidades apreciables a diferencia del isómero 3-CHMF el cual siempre resultó ser marcadamente minoritario.

Tabla VIII-6. Distribución de productos a la C-alquilación (isómeros CHMF) sobre Amberlyst 36 para diferentes temperaturas de reacción luego de 8 h de reacción.

T (°C)	3-CHMF (%)	4-CHMF (%)	5-CHMF (%)	6-CHMF (%)
80	3,8	33,7	28,2	34,3
90	5,6	33,8	27,6	33,0
100	4,4	34,2	27,9	33,5

A partir de los resultados obtenidos se seleccionó la temperatura de 90 °C para las siguientes experiencias catalíticas.

VIII.1.5. Efecto de la relación molar de reactivos sobre la actividad catalítica empleando Amberlyst 36.

Se estudió la influencia de la relación molar de reactivos sobre la conversión y las selectividades empleando Amberlyst 36; los resultados se muestran en la **Figura VIII-7 a-c**. La conversión de CH alcanza, en todos los casos, un valor superior a 90 % después de 8 horas de reacción. Para la menor relación molar (G:CH=1:2), la conversión de guayacol fue cercana al 95 % y la conversión de ciclohexeno fue también cercana al 90%. Si todo el consumo de CH estaría relacionado con la formación de productos de guayacol monoalquilados, el máximo valor posible de conversión de CH sería 50% debido a la relación molar de reactivos utilizada; no obstante, la conversión de CH fue superior debido a la formación de dímeros de ciclohexeno (CHC) y productos de dialquilación.

Las curvas de selectividad al producto de la O-alquilación en función del tiempo de reacción muestran el mismo comportamiento independiente de la relación molar empleada. La selectividad pasa por un máximo durante las primeras horas de reacción; para las relaciones molares G:CH 5:1 y 1:1 este máximo fue similar ($S_{O\text{-alquilación}} = 29\text{-}31\%$) y menor para la relación G:CH= 1:2 ($S_{O\text{-alquilación}} = 19,0\%$).

Paralelamente, el empleo de altas relaciones molares G:CH (5:1), incrementa la velocidad de formación de productos de la C-alquilación y favorece la transformación

del producto de la O-alkilación en la C-alkilación similar a lo observado por Chakrabarti et. al [16] en la alquilación de fenol con ciclohexeno con sólidos ácidos.

La forma de la curva de selectividad a ciclohexilciclohexeno (CHC) en función del tiempo es similar para todas las relaciones empleadas observándose un máximo durante las primeras horas de reacción, sin embargo, la cantidad formada de este producto depende de la relación molar empleada. Para el caso de la mayor relación molar G:CH, la máxima selectividad a éste producto fue 3,2 % durante la primera hora de reacción, mientras que para las relaciones G:CH de 1:1 y 1:2, el máximo en la curva de selectividad fue 11,4 y 19,3 % respectivamente durante las primeras 2-3 horas de reacción. De igual manera se observa que la formación de productos de dialquilación depende de la relación molar empleada, ya que solamente para el caso donde se empleó un exceso de ciclohexeno se evidenció la formación de estos productos.

De acuerdo con el comportamiento observado, el incremento de la relación molar G:CH conduce a una mayor conversión de ciclohexeno y favorece principalmente la selectividad a los productos de la O y C-alkilación, similar a lo observado por Jin et al. [3] en la alquilación de fenol con ciclohexeno en fase líquida a 80 °C. Cuando la cantidad de ciclohexeno es baja, se genera una menor cantidad del electrófilo (catión ciclohexil) en el medio de reacción favoreciendo únicamente la formación de los productos de monoalkilación. Para el caso donde se empleó la relación G:CH equimolar, la conversión disminuye dado que se reduce el número de ataques electrofílicos debido a una menor cantidad de guayacol para llevar a cabo la reacción de alquilación, favoreciendo la formación de ciclohexilciclohexeno (CHC). Cuando el ciclohexeno se encuentra en exceso (G:CH =1:2) se favorece la formación de CHC, compitiendo con la formación de los productos de alquilación (CHMFE e isómeros CHMF). En ese sentido, un exceso de este reactivo disminuye la formación de los productos de monoalkilación ya que se facilita la formación de productos secundarios de dialquilación.

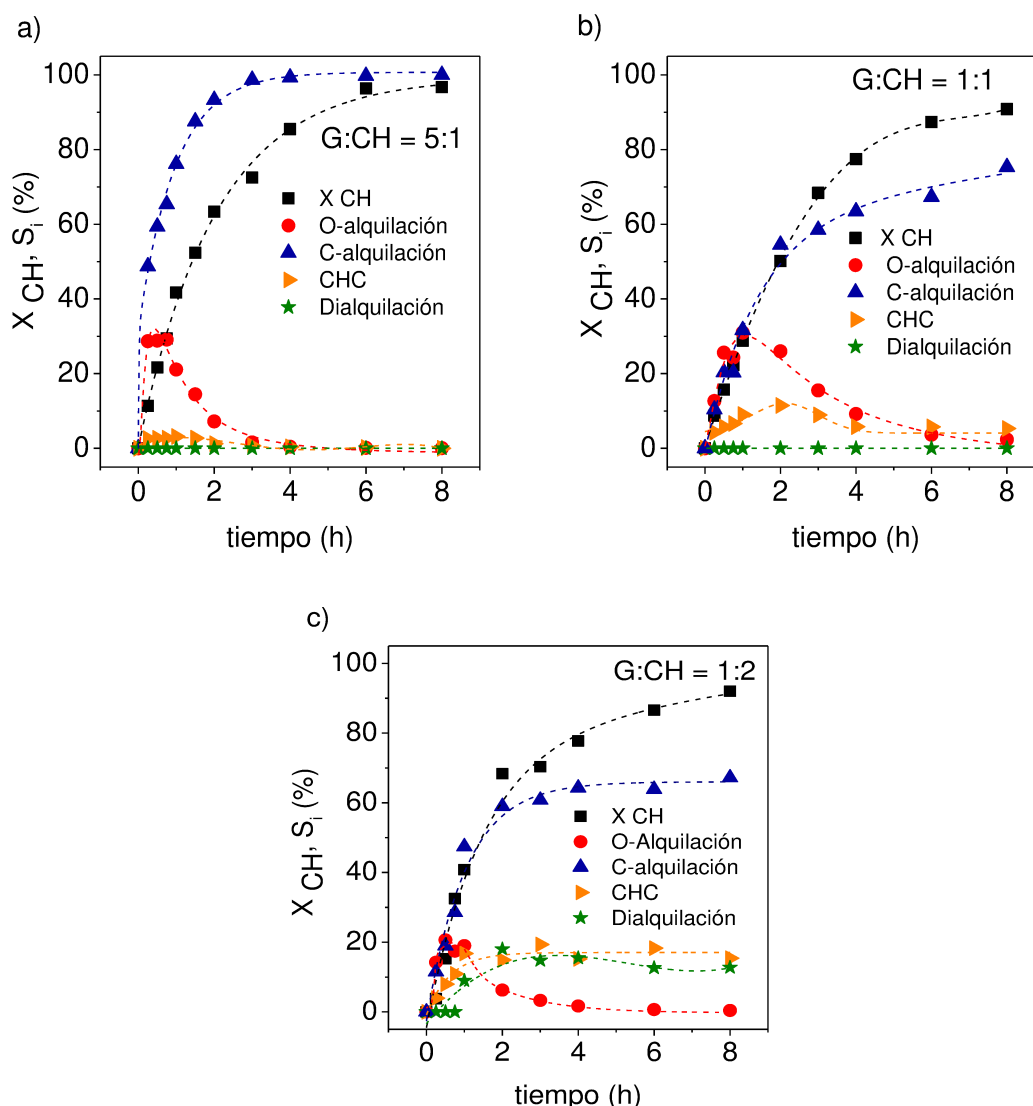


Figura VIII-7. Conversión de ciclohexeno (X_{CH}), selectividad a la O-alkilación, C-alkilación, ciclohexilciclohexeno (CHC) y dialquilación en función del tiempo de reacción para diferentes relaciones molares G:CH **a)** 5:1, **b)** 1:1 y **c)** 1:2 [Amberlyst 36, 90°C, $C_{cat} = 50$ g/L, 1 atm].

En la **Tabla VIII-7**, se resumen la velocidad inicial de conversión de ciclohexeno, conversión de CH, rendimientos y el balance de carbono después de 8 horas de reacción para las diferentes relaciones molares empleadas. La velocidad inicial de conversión de CH aumenta al disminuir la relación molar G:CH y se observa una mayor formación de dímeros de CH (CHC). Después de 8 horas de reacción, la conversión de ciclohexeno fue superior a 90 % para todas las relaciones molares empleadas. El rendimiento al producto de la O-alkilación (CHMFE) fue bajo luego de 8 h de reacción para todos los casos lo cual es debido a la subsecuente transformación de este

producto. El rendimiento a los productos de la C-alquilación aumenta cuando la relación molar G:CH es mayor, obteniéndose el máximo rendimiento al emplear una relación molar G:CH = 5:1. La formación de CHC y productos de dialquilación fue significativa sólo cuando se empleó la menor relación molar.

Tabla VIII-7. Velocidad inicial de conversión de ciclohexeno (r_{CH}^0), conversión de ciclohexeno (X_{CH}), rendimiento a los productos de la O y C-alquilación, ciclohexilciclohexeno (CHC) y compuestos dialquilados (D-alq) y balance de carbono (BC) sobre Amberlyst 36.

Relación molar (G:CH)	r_{CH}^0 (mol/g cat h)	X_{CH} (%)	t = 8h				
			Rendimiento, η_i (%)				BC (%)
			O-alquilación	C-alquilación	CHC	D-alq	
5:1	0,01	96,7	0,1	96,7	0	0	100
1:1	0,03	90,8	2,1	75,3	4,8	0	85
1:2	0,05	92,0	0,4	61,8	15,4	12,7	90

[Amberlyst 36, 90°C, C_{cat} = 50 g/L, 1 atm]

En la **Tabla VIII-8.** se muestra la distribución de los productos para las diferentes relaciones molares empleadas donde se observa que los isómeros 4 y 6-CHMF son los mayoritarios y se forman en proporciones iguales mientras que el isómero menos favorecido es el 3-CHMF debido a la presencia de los grupos sustituyentes en el anillo aromático del guayacol.

Tabla VIII-8. Distribución de productos a la C-alquilación (isómeros CHMF) sobre Amberlyst 36 para diferentes relaciones molares de reactivos luego e 8 h de reacción

Relación molar (G:CH)	3-CHMF (%)	4-CHMF (%)	5-CHMF (%)	6-CHMF (%)
5:1	5,6	33,8	27,6	33,0
1:1	3,4	34,7	28,2	33,7
1:2	3,0	35,0	29,9	32,0

VIII.1.6. Efecto de la variación de la concentración de Amberlyst 36 sobre la actividad catalítica

Se estudió el efecto de la variación de la concentración de catalizador (Amberlyst 36) sobre la conversión de ciclohexeno y las selectividades a los diferentes productos empleando una relación de reactivos G:CH=5:1 y una temperatura de 90°C; los

resultados se muestran en la **Figura VIII-8 a-d**. La conversión de CH (**Figura VIII-8 a**) incrementa con la concentración de catalizador debido a la presencia de un mayor número de sitios ácidos, alcanzándose una X_{CH} de aproximadamente 97% cuando se empleó la mayor concentración de catalizador.

Las curvas de selectividad hacia los productos de la O y C-alquilación y la curva de selectividad hacia CHC se muestran en las **Figuras VIII 8 b-d**. La curva de selectividad hacia CHMFE (O-acilación) pasa por un máximo y el tiempo de reacción necesario para alcanzar este máximo depende de la concentración de catalizador empleada. Por ejemplo para una menor concentración (17g/L), el máximo en la curva de selectividad se alcanza después de 3 horas de reacción ($S_{O\text{-alquilación}} = 21,7 \%$), mientras que para mayores valores de concentración, 33 y 50 g/L, este máximo ($S_{O\text{-alquilación}} = 31,7$ y $29,1 \%$) ocurre a 1,5 y 0,75 h respectivamente. De igual manera, se observa que la disminución en la selectividad después de alcanzar el máximo ocurre más rápido en presencia de mayores cantidades de catalizador favoreciendo una mayor transformación de este producto en los isómeros de la C-alquilación similar a lo observado por Koslov et al.[5] durante la alquilación de fenol con ciclohexeno en fase líquida con ácido polifosfórico, donde un incremento en la concentración de este ácido condujo a una isomerización mayor del producto de la O-alquilación.

La selectividad a la C-alquilación (**Figura VIII-8 c**) incrementa con el tiempo de reacción para todas las concentraciones evaluadas obteniéndose una selectividad del 100% luego de 4 h de reacción al emplear la mayor concentración de catalizador ensayada. Asimismo, el máximo rendimiento hacia los productos de la C-alquilación fue próximo al 100% recién luego de 6-8 h de reacción para esta misma concentración de catalizador.

La selectividad a CHC fue inferior al 4% para cualquier concentración de catalizador usada (**Figura VIII-8 d**) y la curva de su evolución temporal muestra la misma forma que la discutida en secciones anteriores.

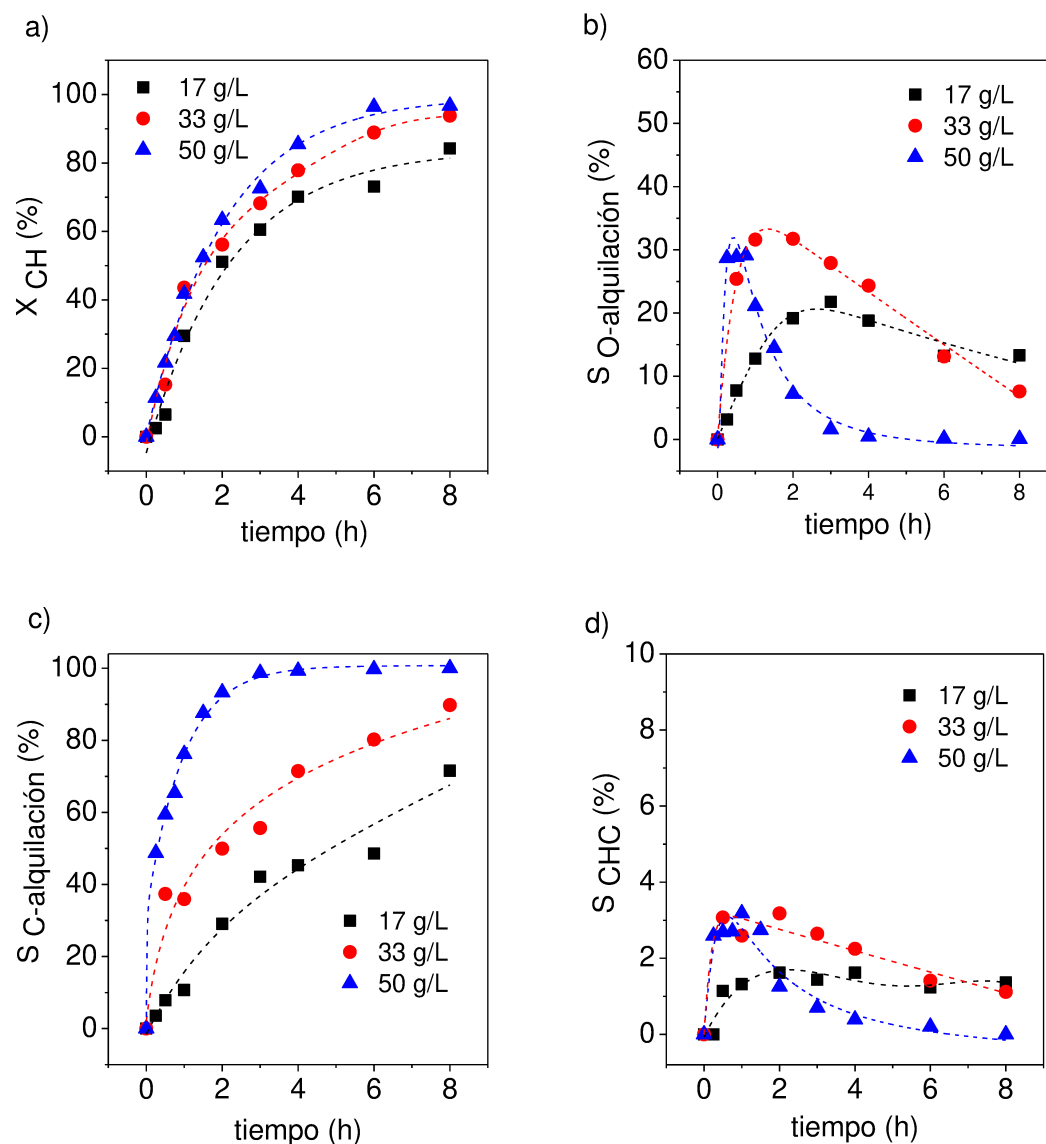


Figura VIII-8. Resultados catalíticos empleando diferentes concentraciones de catalizador. **a)** Conversión de ciclohexeno (X_{CH}) **b)** Selectividad a la O-alkilación, **c)** Selectividad a la C-alkilación, **d)** Selectividad a ciclohexilciclohexeno (CHC) [Amberlyst 36, 90°C, G:CH=5:1, 1 atm].

En la **Tabla VIII-9.** se muestra la conversión de CH, rendimientos y el balance de carbono después de 8 horas de reacción para las distintas concentraciones de catalizador empleadas.

La conversión de ciclohexeno incrementa como se observó en las figuras expuestas anteriormente al aumentar la concentración de catalizador debido a una mayor cantidad de sitios ácidos presentes. Luego de 8 horas de reacción se observa que el rendimiento hacia productos de la C-alkilación fue cercano al 100% al emplear la

mayor concentración de catalizador; con menores cantidades de sólido se observó que la isomerización del producto de la O-alkilación no fue completa.

Tabla VIII-9. Conversión de ciclohexeno (X_{CH}), rendimiento a los productos de la O y C-alkilación, ciclohexilciclohexeno (CHC) y compuestos dialquilados (D-alq) y balance de carbono (BC) para diferentes concentraciones de catalizador.

	t = 8h					
Conc cat (g/L)	X _{CH} (%)	Rendimiento, η _i (%)				BC (%)
		O-alkilación	C-alkilación	CHC	D-alq	
17	85,6	11,2	71,6	1,15	0	88
33	93,8	7,1	89,8	1,05	0	99
50	96,7	0,1	96,7	0	0	100

[Amberlyst 36, 90°C, G:CH 5:1, 1 atm]

En la **Tabla VIII-10.** se muestra la distribución de los productos para las diferentes concentraciones de catalizador empleadas. Similar a lo observado anteriormente, los productos mayoritarios son aquellos donde el grupo ciclohexil se adiciona en las posiciones más favorecidas del anillo aromático definidas por la presencia del grupo activador OH^- del guayacol.

Tabla VIII-10 Distribución de productos a la C-alkilación (isómeros CHMF) sobre Amberlyst 36 para diferentes concentraciones de catalizador luego de 8 h de reacción.

Conc cat (g/L)	3-CHMF (%)	4-CHMF (%)	5-CHMF (%)	6-CHMF (%)
17	4,0	33,5	28,2	34,3
33	4,0	33,7	28,1	34,2
50	5,6	33,8	27,6	33,0

VIII.1.7. Propuesta de un mecanismo de reacción

El mecanismo de formación de los principales productos de reacción se muestra en la **Figura VIII-9.** La adsorción y protonación del ciclohexeno sobre los sitios ácidos del catalizador genera el catión ciclohexil (electrófilo) el cual puede reaccionar con una molécula de guayacol mediante el ataque del oxígeno del grupo hidroxilo (O-alkilación) o a través de los electrones π del anillo aromático (C-alkilación) conduciendo a la formación de CHMFE y los diferentes isómeros CHMF respectivamente. Por otra parte este electrófilo puede reaccionar con una molécula de

ciclohexeno y formar los isómeros 1-ciclohexilciclohexeno y 3-ciclohexilciclohexeno (CHC).

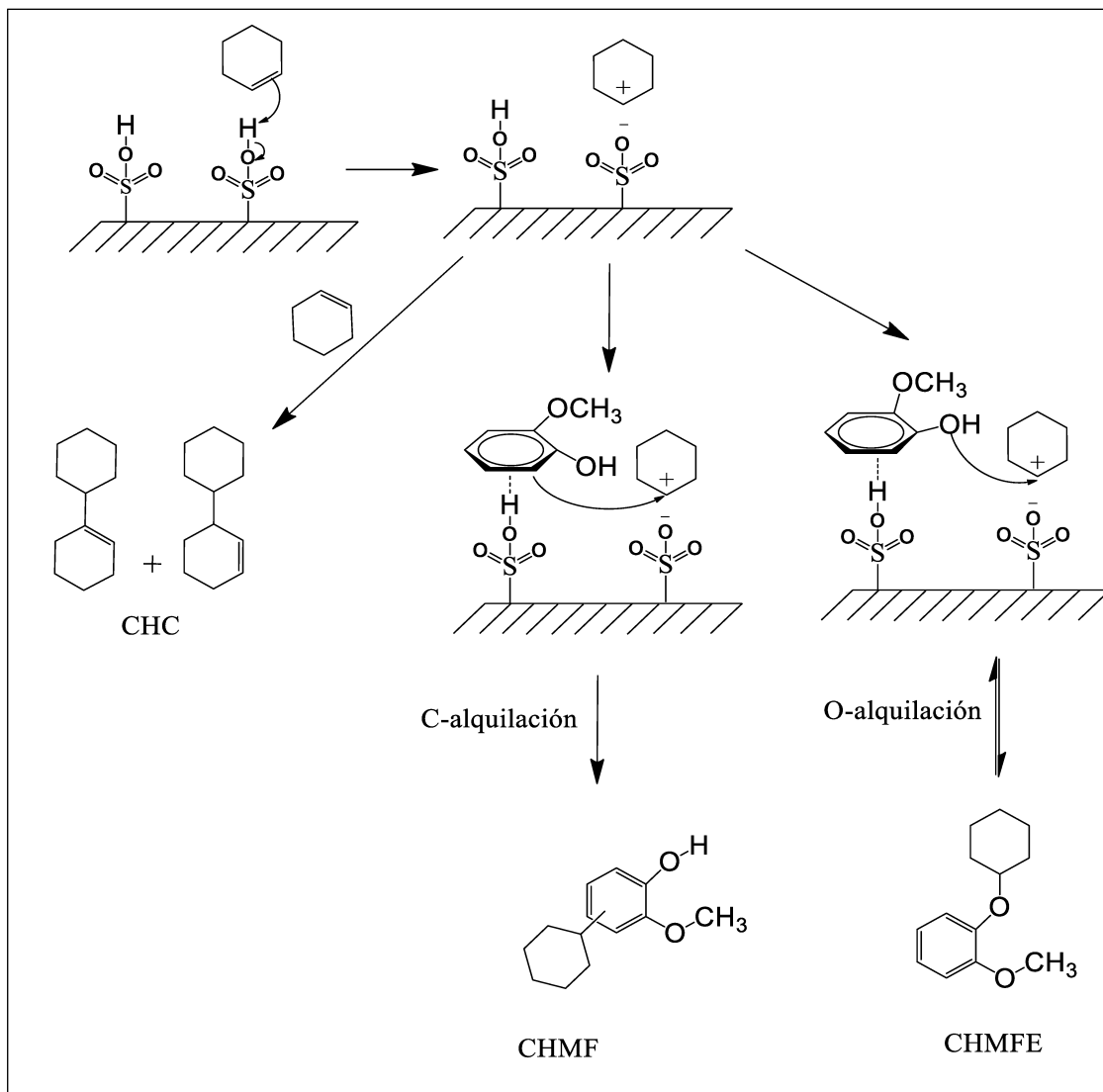


Figura VIII-9. Mecanismo de formación de CHC y productos de O y C-alquilación con ciclohexeno.

Por otra parte el producto primario de la O-alquilación de guayacol (CHMFE) puede convertirse en CHMF mediante diferentes mecanismos. Se ha propuesto en la literatura que esta transformación puede ocurrir mediante un rearrreglo intramolecular o intermolecular. En el rearrreglo intramolecular la migración del grupo ciclohexil ocurre internamente y sin la participación de otra molécula de guayacol o CHMFE [17-18]. El rearrreglo intermolecular requiere una primera descomposición del producto de la O-alquilación [4-6] en los reactivos de partida, los cuales reaccionan posteriormente mediante la alquilación directa del anillo aromático o bien se produce un alquilación entre el CHMFE y una molécula de guayacol formándose el producto de la C-alquilación

junto con otra molécula de guayacol tal como se ha descrito en literatura [7-9]. Estas dos rutas de formación de productos C-alkilados vía la formación primaria de CHMFE se muestran en la **Figura VIII-10**.

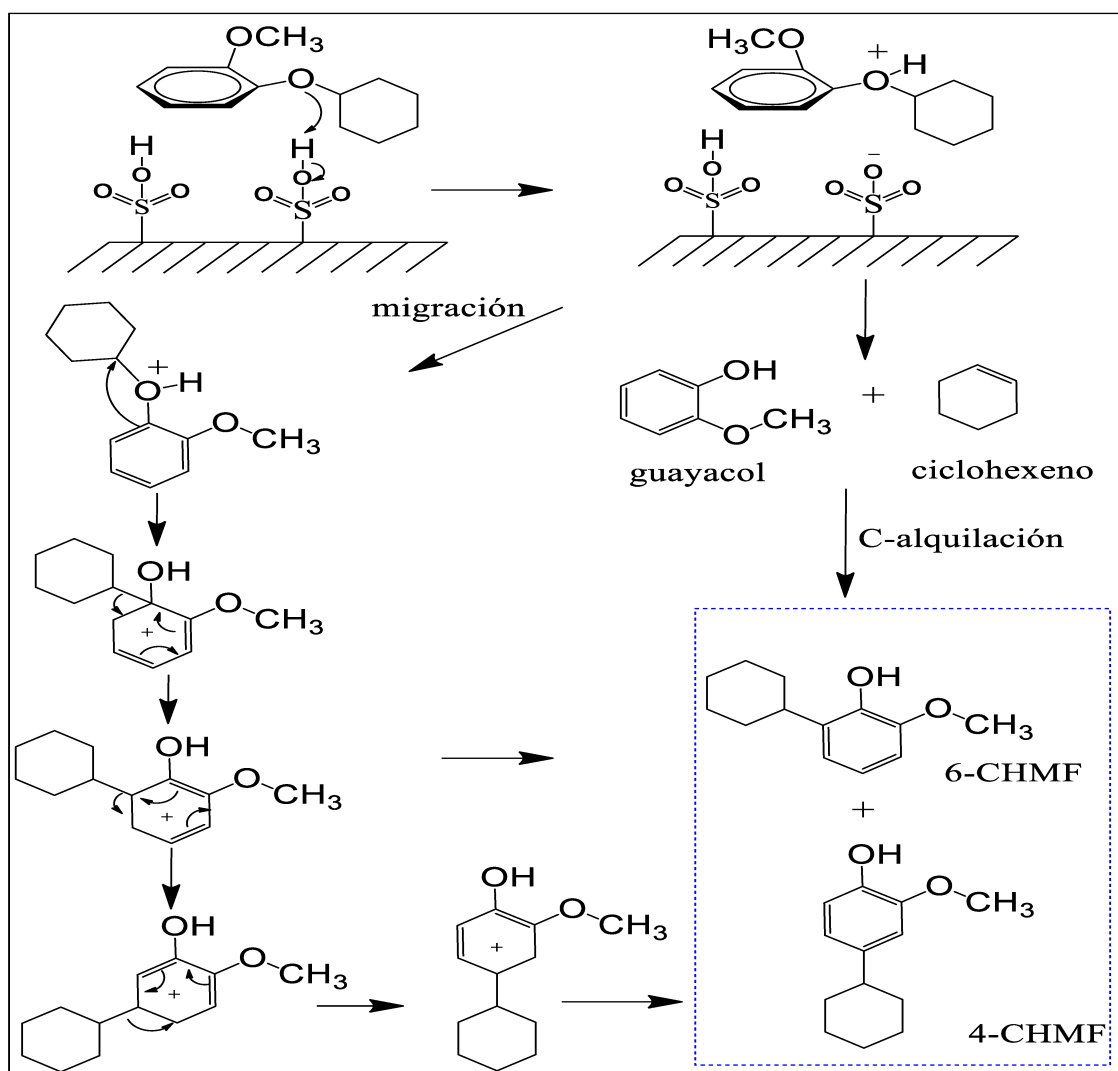


Figura VIII-10. Mecanismo de transformación del producto de la O-alkilación en los isómeros de la C-alkilación.

VIII.1.8. Ensayos de reutilización del catalizador

La estabilidad del catalizador Amberlyst 36 fue estudiada llevando a cabo dos ensayos de re-uso empleando el mismo sólido y las mismas condiciones de reacción. El catalizador fresco se ensayó en un primer ciclo de reacción a 90 °C durante 8 h, luego se lavó con 30 mL de ciclohexano durante 3 horas en un sistema de reflujo a 65°C y posteriormente se filtró y se realizó un segundo lavado empleando este mismo sistema a 60 °C durante 3 horas con 30 mL de etanol. Finalmente el sólido obtenido se secó en una estufa a 80 °C durante 12 horas y se ensayó en un nuevo ciclo de reacción. La

conversión de ciclohexeno y selectividades a los productos de la O y C-alkilación después de 8 horas de reacción para la reacción con catalizador fresco y re-utilizado se muestran en la **Figura VIII-11**.

El primer ensayo de re-uso conduce a valores de conversión y selectividad hacia los productos de alquilación similares ($X_{CH} = 98\%$ y $S_{C-alkilación} = 99\%$) a los obtenidos sobre el catalizador fresco ($X_{CH} = 100\%$ y $S_{C-alkilación} = 100\%$). Un segundo ensayo de re-uso muestra una pequeña disminución en la conversión de ciclohexeno ($X_{CH} = 87\%$) y un ligero incremento en la selectividad al producto de la O-alkilación mostrando que la transformación de este producto no fue completa, lo cual a su vez conduce a una menor selectividad a la C-alkilación. Este resultado sugiere la desactivación de algunos de los sitios activos del catalizador después de segundo re-uso debido a un bloqueo irreversible de sitios producido por la fuerte adsorción de reactivos o productos y/o la formación de productos de elevado peso molecular que no lograron ser removidos con el tratamiento realizado previo a la reutilización.

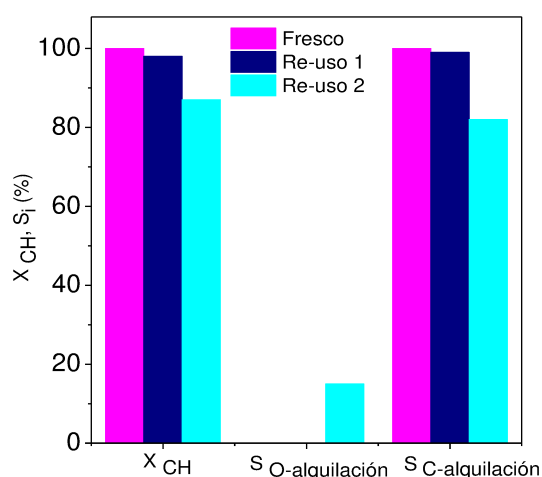


Figura VIII-11. Ensayo de re-uso del catalizador Amberlyst 36. Conversión de ciclohexeno (CH) y selectividad a productos de la O y C-alkilación luego de 8 h de reacción [90°C , $C_{cat} = 50\text{ g/L}$, $G:CH = 5:1$, 1 atm]

VIII.2. Resultados catalíticos de la alquilación de guayacol con ciclohexanol

VIII.2.1. Resultados catalíticos empleando Amberlyst 36

El esquema de reacción para la alquilación de guayacol con ciclohexanol (CHOH) es similar al mostrado en la **Figura VIII-1**, siendo la principal diferencia que el agente

alquilante puede ser producido, en este caso, a partir de CHOH o del CH formado por deshidratación de CHOH. En la **Figura VIII-12**, se muestra el esquema de reacción completo involucrando al conversión de ciclohexanol para formar ciclohexeno (ruta 0), el cual puede reaccionar posteriormente con guayacol a través de las dos principales rutas de alquilación: O-alquilación del grupo hidroxilo del guayacol que permite la obtención del producto ciclohexilfeniléter (CHMFE, ruta 1) y alquilación directa del anillo aromático que conduce a la obtención de productos de la C-alquilación (diferentes isómeros ciclohexil-2-metoxifenol CHMF, ruta 2). Por otra parte, puede ocurrir la isomerización del producto de la O-alquilación a alguno de los productos de la C-alquilación (ruta 3) y la formación paralela de oligómeros de ciclohexeno, isómeros 1 y 3 –ciclohexilciclohexeno (ruta 4).

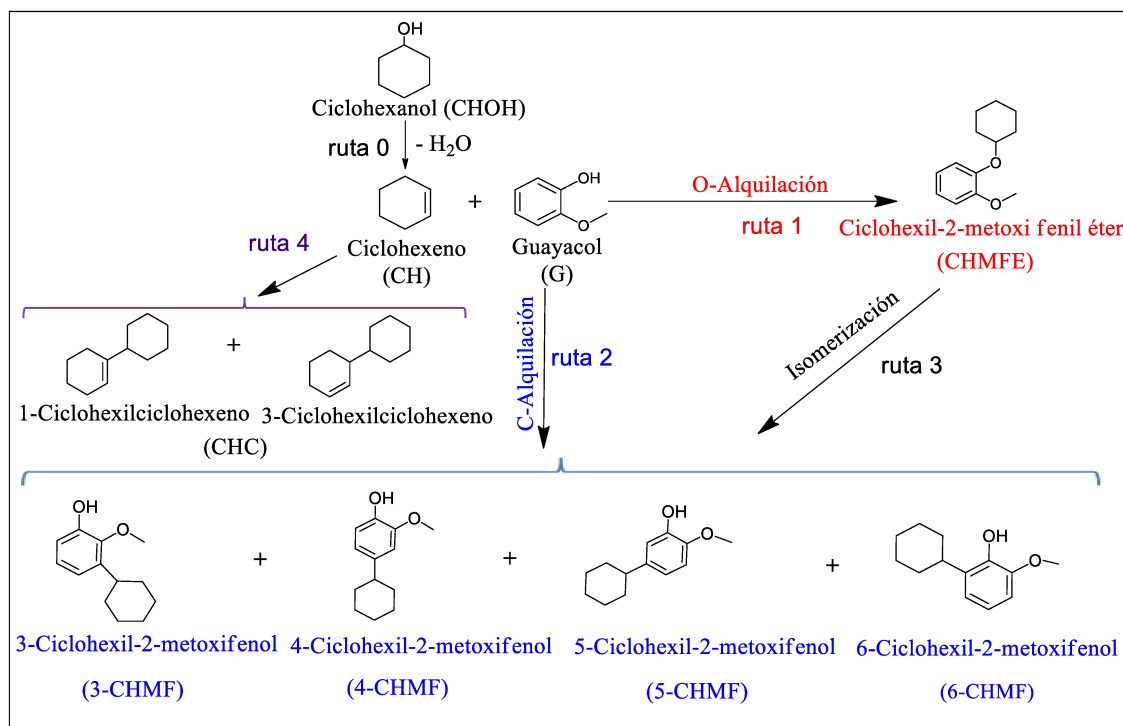


Figura VIII-12. Esquema de alquilación de guayacol con ciclohexanol.

Se ha informado previamente en bibliografía el uso de ciclohexanol para la alquilación de compuestos aromáticos tales como fenol [18-20], tolueno [21], y resorcinol [22]. En todos los casos se ha observado experimentalmente la deshidratación del alcohol a ciclohexeno en presencia de sitios ácidos. El catión ciclohexil (agente alquilante) puede formarse directamente a partir de ciclohexanol o ciclohexeno o mediante la contribución simultánea de ambos reactivos en el medio de reacción. Por otra parte, en trabajos de alquilación de fenol con ciclohexanol/ciclohexeno [23] se ha informado que la presencia de un disolvente apolar

(decalina) en el medio de reacción ocasiona que el catión ciclohexil se forme únicamente a partir de ciclohexeno una vez generado por deshidratación del alcohol. No obstante en presencia de agua como solvente, la formación del catión ciclohexil podría formarse también a partir de ciclohexanol [24].

Luego de haber estudiado la influencia de las diferentes variables operativas durante la alquilación de guayacol con ciclohexeno, se seleccionaron las condiciones experimentales iniciales para ensayar la alquilación con ciclohexanol las cuales fueron: temperatura de reacción 90 °C, Amberlyst 36 como catalizador y relación molar de reactivos G:CHOH=5:1; asimismo se decidió emplear un tiempo más prolongado de reacción. Los resultados catalíticos obtenidos en estas condiciones se muestran en la **Figura VIII-13**. La conversión de ciclohexanol (X_{CHOH}) alcanzó un valor máximo de 77,6 % después de 12 horas de reacción. La mayor parte del ciclohexanol consumido se convirtió en ciclohexeno durante las primeras horas de reacción ($S_{\text{CH}} = 55,6$ % para $t = 2$ h) mediante una reacción de deshidratación del alcohol sobre los sitios ácidos del catalizador (**Figura VIII-12, ruta 0**). Para un tiempo de reacción superior a 2 horas, la selectividad a CH disminuye debido a un mayor consumo en la formación de los productos de alquilación (**Figura VIII-12, ruta 1 y 2**). Después de 12 horas de reacción, la selectividad a ciclohexeno fue igual a 43,5 % mientras que la $S_{\text{O-alquilación}}$ y $S_{\text{C-alquilación}}$ fue igual a 13,0 % y 9,3 %respectivamente.

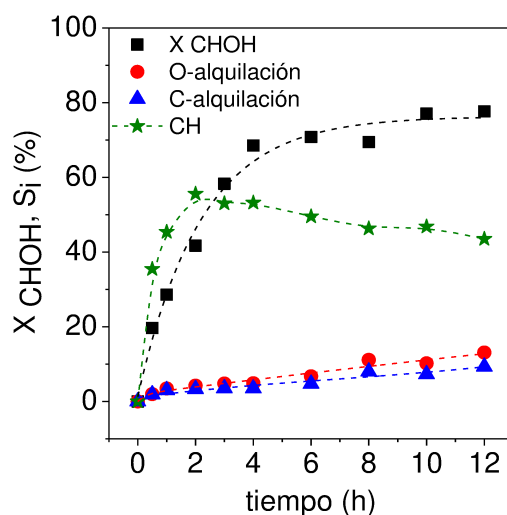


Figura VIII-13. Conversión de ciclohexanol (X_{CHOH}), selectividad a ciclohexeno y productos de la O- y C-alquilación en función del tiempo de reacción sobre Amberlyst 36 [90°C, $C_{\text{cat}} = 50$ g/L, G:CHOH= 5:1, 1 atm].

Este resultado nos muestra que las condiciones de reacción o la concentración de catalizador empleada no permiten que todo el ciclohexeno formado a partir de ciclohexanol reaccione para formar los productos deseados de alquilación de guayacol. Por este motivo, se decidió aumentar la concentración de catalizador y estudiar el efecto de la variación de la temperatura de reacción y la relación molar de los reactantes sobre la conversión de ciclohexanol y la distribución de productos en la alquilación de guayacol.

VIII.2.2. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica empleando Amberlyst 36.

La conversión de ciclohexanol y las selectividades hacia los diferentes productos fue estudiada en un rango de temperatura entre 90 y 110 °C. El punto de ebullición del ciclohexanol (161,8 °C) permite estudiar la reacción a temperaturas relativamente altas, sin embargo, para evitar la posible evaporación del ciclohexeno generado durante la reacción, se decidió no aumentar la temperatura de reacción encima de 110 °C. Los resultados catalíticos para cada temperatura se muestran en la **Figura VIII-14 a-c**. La conversión de CHOH (X_{CHOH}) incrementa ligeramente al aumentar la temperatura empleada, aunque a partir de las 4 h se observa que la conversión es 90-100% para los tres casos.

La selectividad a CH es elevada durante las dos primeras horas de reacción y posteriormente disminuye debido a la reacción del mismo con el guayacol a la vez que se observa un aumento en las curvas de selectividad hacia los productos de alquilación (O- y C-alquilación). A altas temperaturas se logra la mayor selectividad hacia productos de alquilación. Igualmente a lo observado durante las reacciones de alquilación con ciclohexeno, la curva de selectividad del producto de la O-alquilación (CHMFE) pasa por un máximo evidenciando su consecutiva conversión en isómeros CFMF. Un incremento de la temperatura de reacción favorece la transformación del producto de la O-alquilación en CHMF a menor tiempo de reacción lo cual está de acuerdo con lo observado por Anand et al.[18] en la alquilación de fenol con ciclohexanol sobre catalizadores ácidos. La tendencia de la selectividad de los productos de la O y C-alquilación con la temperatura fue similar a lo informado por Balasubramanian et al. [22] durante la alquilación de resorcinol con ciclohexanol.

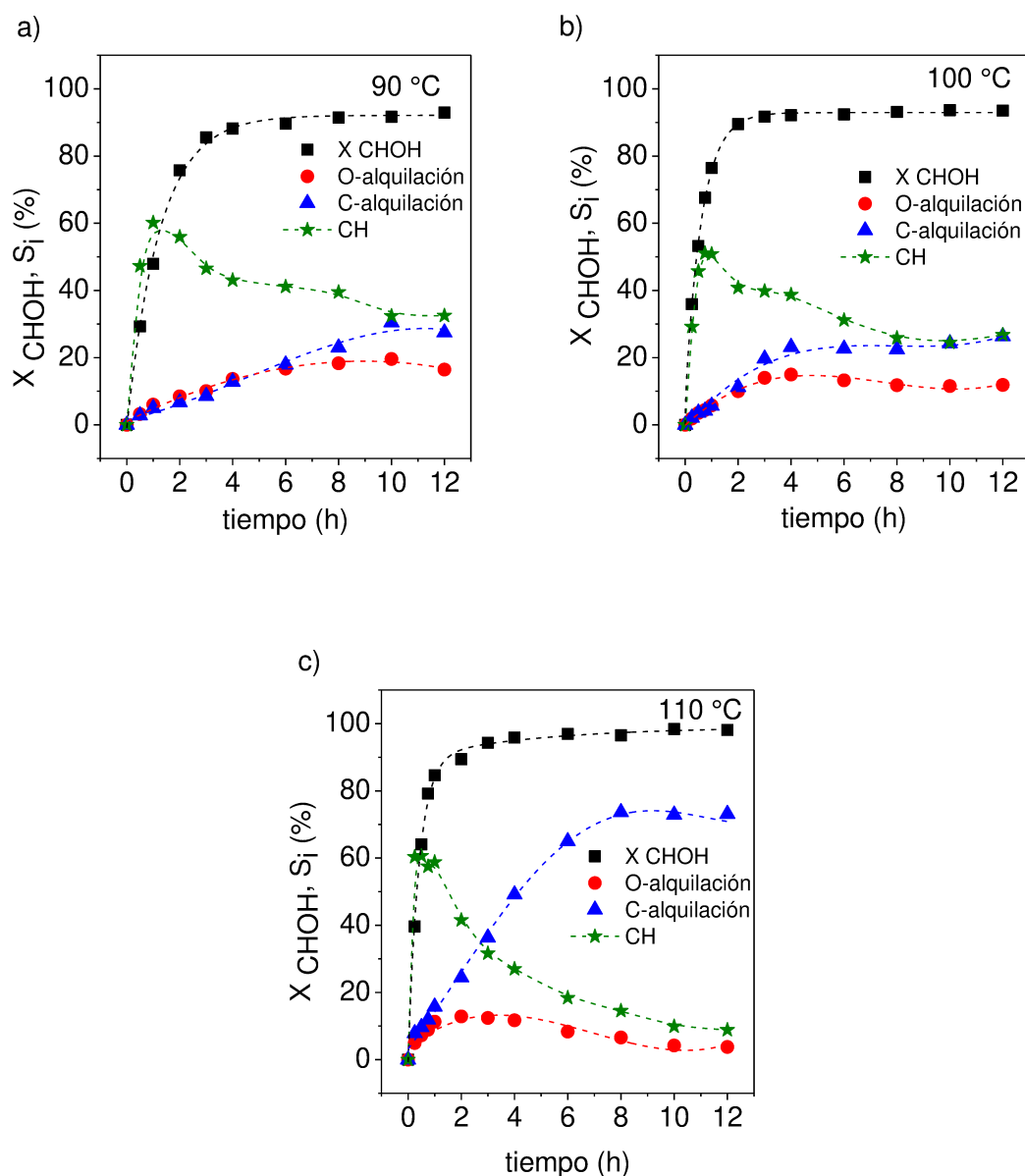


Figura VIII-14. Conversión de ciclohexanol (X_{CHOH}), selectividad a ciclohexeno y productos de la O- y C-alkilación en función del tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción: **a)** 90 °C, **b)** 100 °C y **c)** 110 °C sobre Amberlyst 36 [C_{cat} = 100 g/L, G:CHOH= 5:1, 1 atm].

En la **Tabla VIII-11**, se resumen los valores de velocidad inicial para la conversión de CHOH, X_{CHOH} , rendimientos a cada uno de los productos y el balance de carbono después de 6 y 12 horas para cada temperatura de reacción. Un aumento en la temperatura de reacción conduce a un incremento en la velocidad inicial de conversión de ciclohexanol y en la conversión final de este reactivo alcanzando una conversión de CH luego de 12 horas de reacción igual a 92,5-93,5 % para las experiencias catalíticas

a 90-100°C y 98,1% para la reacción conducida a 110°C. Un incremento de la temperatura permite obtener mayores rendimientos hacia los productos de la C-alquilación ya que favorece la conversión de CHOH, la C-alquilación directa de guayacol y la transformación del producto de la O-alquilación. Se formó ciclohexilciclohexeno durante la reacción, sin embargo, el rendimiento hacia este producto fue bajo; no se formaron productos de dialquilación en estas condiciones de reacción.

Tabla VIII-11. Velocidad inicial de conversión de ciclohexanol, y conversión de ciclohexanol (X_{CHOH}), rendimiento a los productos de la O y C-alquilación, ciclohexilciclohexeno (CHC), productos de dialquilación (D-alq) y balance de carbono (BC) para diferentes temperaturas de reacción.

t = 6 h								
T (°C)	r ⁰ _{CHOH} (mol/ g cat h)	X _{CHOH} (%)	Rendimiento, η _i (%)					BC (%)
			O-alquilación	C-alquilación	CH	CHC	D- alq	
90	0,009	88,2	12,0	11,3	37,9	2,9	0	76
100	0,015	92,1	13,8	21,3	35,7	2,7	0	81
110	0,017	95,8	11,2	47,1	25,9	2,0	0	90
t = 12 h								
			Rendimiento, η _i (%)					BC (%)
T(°C)	X _{CHOH} (%)	O-alquilación	C-alquilación	CH	CHC	D- alq		
90	92,9	15,3	25,5	30,2	3,6	0	82	
100	93,5	11,1	24,7	25,0	2,3	0	70	
110	98,1	3,7	70,0	8,7	0,1	0	85	

[Amberlyst 36, G:CHOH 5:1, $C_c = 100$ g/L, 1 atm]

En la **Tabla VIII-12.** se muestra la distribución de productos de la C-alquilación. Para todas las temperaturas estudiadas se observa la formación mayoritaria de los isómeros 4-CHMF y 6-CMMF igual a lo discutido previamente en las reacciones con ciclohexeno.

Tabla VIII-12. Distribución de productos a la C-alquilación (isómeros CHMF) sobre Amberlyst 36 a diferentes temperaturas luego de 12 h de reacción

T (°C)	3-CHMF (%)	4-CHMF (%)	5-CHMF (%)	6-CHMF (%)
90	4,3	34,6	27,4	33,7
100	4,5	34,5	27,4	33,6
110	4,6	34,8	27,3	33,3

A partir de los resultados obtenidos anteriormente se seleccionó la temperatura de 110 °C para estudiar el efecto de la relación molar de los reactivos en la alquilación.

VIII.2.3. Efecto de la relación molar de reactivos sobre la actividad catalítica empleando Amberlyst 36.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos al estudiar el efecto de la relación molar de reactivos empleando ciclohexeno donde se concluyó que es conveniente que el guayacol estuviera en exceso, se seleccionaron tres diferentes relaciones molares G:CHOH (8:1, 5:1 y 2:1). El efecto de esta variación sobre la conversión de ciclohexanol y las selectividades hacia los diferentes productos en función del tiempo se muestran en la **Figura VIII-15 a-c**. La X_{CHOH} fue similar para las relaciones molares G:CHOH igual a 8:1 y 5:1 y superior a la obtenida al emplear la relación molar G:CHOH = 2:1. Al finalizar la reacción, se obtuvo una conversión de 97-98% al emplear las mayores relaciones molares y cercana a 90% para la relación G:CHOH = 2:1.

La curva de selectividad a ciclohexeno pasa por un máximo independiente de la relación molar de reactivos empleada. La diferencia radica en la velocidad con la cual este CH formado reacciona para dar productos de alquilación. Así, cuando el exceso de guayacol es mayor, se observa que el CH formado reacciona más rápidamente para formar productos de alquilación. La curva de selectividad hacia CHMFE pasa por un máximo aunque en todos los casos la selectividad hacia este producto de la O-alquilación fue inferior al 20%. La mayor selectividad hacia los productos de la C-alquilación se logra al emplear una relación molar de reactivos G:CHOH = 8:1 mientras que al emplear una relación molar de reactivos G:CHOH = 2:1 no se logra el consumo total del CH formado en reacciones de alquilación siendo $S_{\text{CH}} = 32\%$ luego de 12 h de reacción.

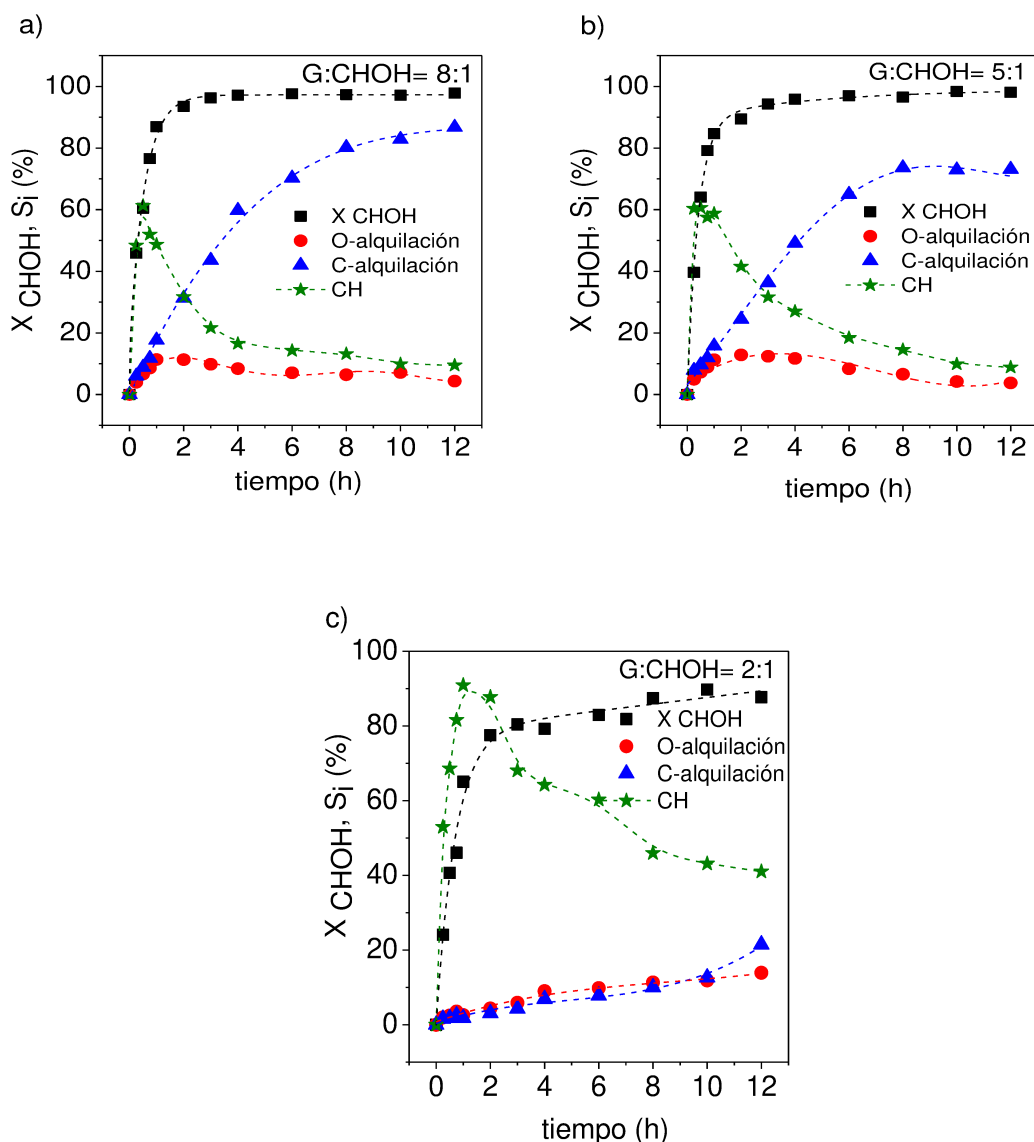


Figura VIII-15. Conversión de ciclohexanol (X_{CHOH}), selectividad a ciclohexeno y productos de la O- y C-alkilación en función del tiempo de reacción para diferentes relaciones molares $G:CHOH$ **a)** 8:1, **b)** 5:1 y **c)** 2:1 sobre Amberlyst 36 [110°C, $C_{cat} = 100$ g/L, 1 atm].

En la **Tabla VIII-13**, se resumen los valores de velocidad inicial de conversión de ciclohexanol y conversión de $CHOH$, rendimientos y balance de carbono para cada relación molar $G:CHOH$ luego de 12 h de reacción. La velocidad inicial de conversión de $CHOH$ incrementa al disminuir la relación molar $G:CHOH$. La X_{CHOH} , fue similar y cercana a 100 % para las relaciones molares $G:CHOH$ 8:1 y 5:1 y menor para la relación igual a 2:1. El rendimiento a CHFME fue bajo para relaciones 8:1 y 5:1 ($\eta_{O-alkilación} = 4,2$ y $3,7$ % respetivamente) mientras que para la relación 2:1 este valor fue

12,5 %; en estas últimas condiciones no se alcanzó a observar el máximo en la curva de selectividad de CHMFE durante las 12 h de reacción. El rendimiento a la C-alquilación, disminuye al emplear una menor relación molar G:CHOH siendo más notoria esta disminución al variar la relación molar de 5:1 a 2:1, este comportamiento podría asociarse a que el ciclohexeno formado para esta última relación no alcanza a consumirse totalmente durante las reacciones de alquilación conduciendo a su vez a un mayor rendimiento a ciclohexilciclohexeno.

Tabla VIII-13. Velocidad inicial de conversión de ciclohexanol, y conversión de ciclohexanol (X_{CHOH}), rendimiento a los productos de la O y C-alquilación, ciclohexilciclohexeno (CHC), productos dialquilados (D-alq) y balance de carbono (BC) para diferentes relaciones molares de reactivos

G:CHO H	r^0_{CHOH} (mol/g cat h)	X_{CHOH} (%)	t = 12h					
			Rendimiento, η_i (%)					BC (%)
			O-alquilación	C-alquilación	CH	CHC	D-alq	
8:1	0,013	97,9	4,2	82,9	9,1	0,7	0	100
5:1	0,017	98,1	3,7	70,0	8,7	1,0	0	85
2:1	0,025	87,7	12,5	19,3	37	5,2	0	84

[Amberlyst 36, 110°C, $C_c = 100$ g/L, 1 atm]

La distribución de isómeros de la C-alquilación mostrada en la **Tabla VIII-14** coincide con lo discutido previamente siendo los isómeros mayoritarios el 4 y 6-CHMF.

Tabla VIII-14. Distribución de productos a la C-alquilación (isómeros CHMFE) sobre Amberlyst 36 empleando diferentes relaciones molares de reactivos luego de 12 h de reacción

Relación molar G:CHOH	3-CHMF (%)	4-CHMF (%)	5-CHMF (%)	6-CHMF (%)
8:1	4,6	34,6	27,5	33,3
5:1	4,6	34,7	27,4	33,3
2:1	4,5	34,2	27,4	33,9

VIII.2.4. Propuesta de un mecanismo de reacción

De acuerdo con lo informado en diferentes trabajos para la alquilación de compuestos fenólicos con ciclohexanol [18],[19-20] proponemos el esquema de reacción de la **Figura VIII-16**. El ciclohexanol se adsorbe sobre un sitio ácido

formando la especie alcoxonio, la cual posteriormente se deshidrata y forma el catión ciclohexil. La formación de los productos de la O y C-alquilación se lleva a cabo mediante la reacción directa del catión ciclohexil formado a partir de CHOH o CH con una molécula de guayacol adsorbida (**Figura VIII-16**) de la misma manera como se explicó el mecanismo descrito con ciclohexeno.

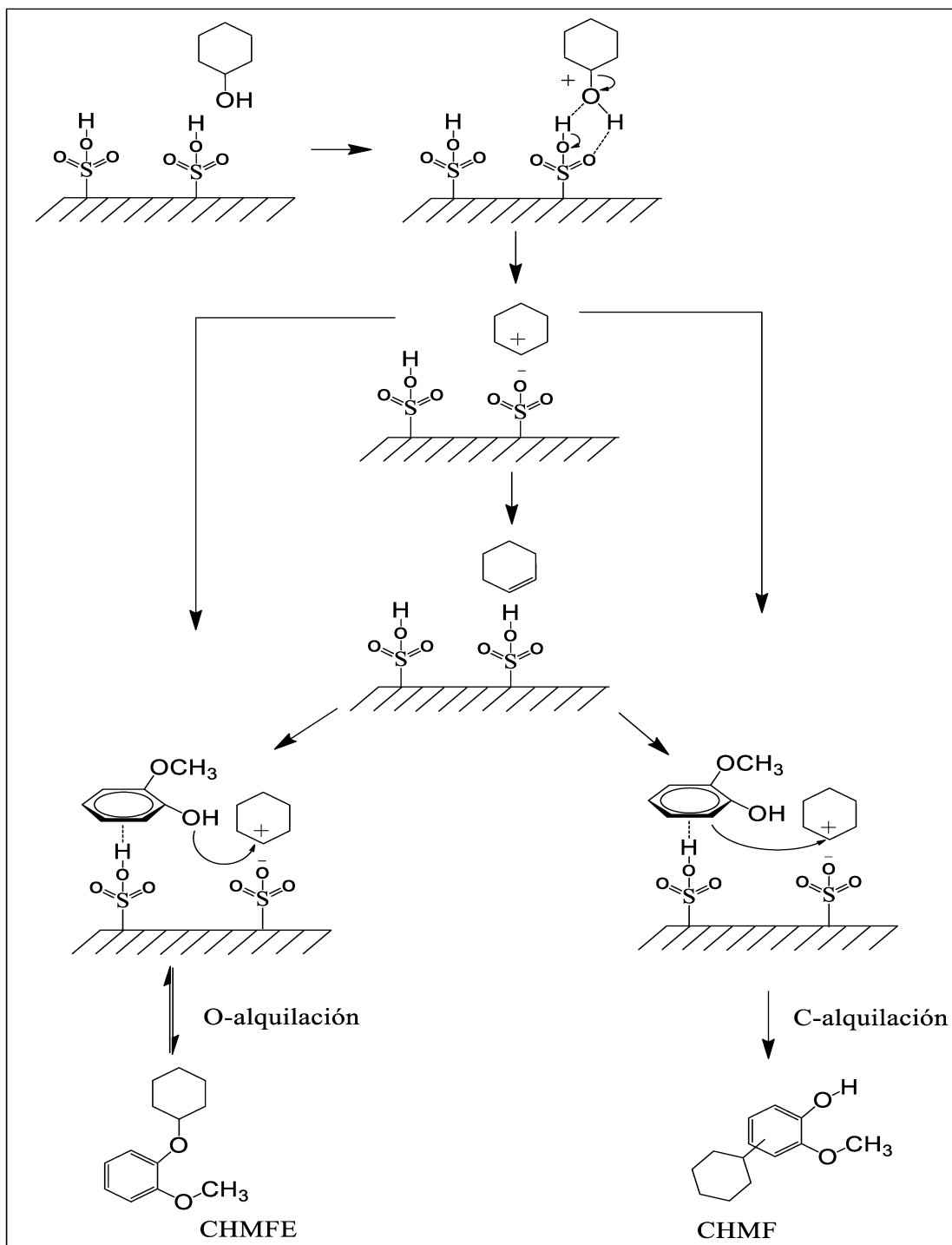


Figura VIII-16. Mecanismo de alquilación de guayacol con ciclohexanol

VIII.2.5. Ensayos de reutilización del catalizador.

Se estudió la re-utilización del catalizador Amberlyst 36 durante la alquilación de guayacol con ciclohexanol empleando el mismo procedimiento de lavado y secado descrito en la alquilación de guayacol con ciclohexeno. La conversión de ciclohexanol y selectividades a ciclohexeno y los productos de la O y C-alquilación después de 12 horas de reacción sobre el catalizador fresco y re-utilizado se muestran en la **Figura VIII-17**. La conversión de CHOH fue igual a 98 % sobre el catalizador fresco y disminuyó a 90 % después de cada ensayo de re-uso. Sin embargo, se notaron diferencias importantes en las selectividades obtenidas hacia los diferentes productos. En comparación con los resultados obtenidos sobre el catalizador fresco, la selectividad a CH y al producto de la O-alquilación después de cada ensayo de re-uso incrementó de 9% a 32% y de 4% a 11-13 % respectivamente mientras que la selectividad a la C-alquilación disminuyó de 85 % a 30%. Este comportamiento evidencia la desactivación del catalizador la cual afecta principalmente la formación de los productos de la C-alquilación. La desactivación observada podría deberse a la fuerte adsorción de productos, formación de productos condensados de elevado peso molecular no solubles en los solventes empleados o a la pérdida irreversible de material activo.

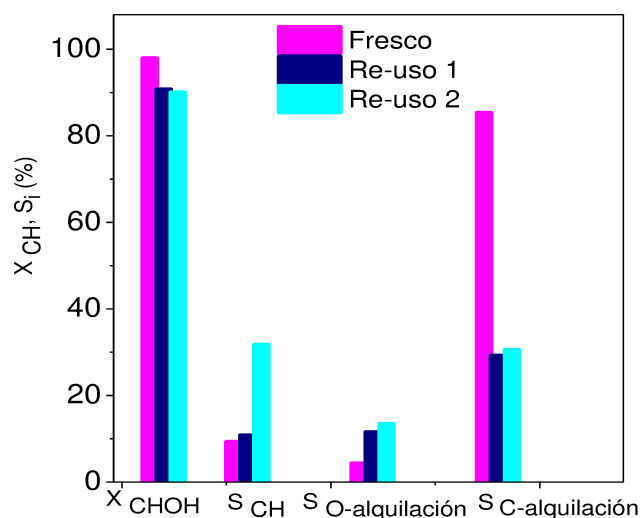


Figura VIII-17. Ensayo de re-utilización del catalizador Amberlyst 36. Conversión de ciclohexanol (CHOH) y selectividad a CH y productos de la O y C-alquilación luego de 12 h de reacción [110°C , $C_{\text{cat}} = 100 \text{ g/L}$, $\text{G:CH} = 8:1$, 1 atm]

VIII.3. Conclusiones

La alquilación de guayacol con ciclohexeno en fase líquida fue estudiada a 80 °C y 90 °C empleando una serie de catalizadores con diferente naturaleza y densidad de sitios ácidos. Para todos los catalizadores estudiados los principales productos de reacción fueron generados a través de la O y C-alquilación. El mejor desempeño catalítico a 80 °C fue obtenido sobre CsHPA ($\eta_{\text{CHMFE}} = 18,5 \%$ y $\eta_{\text{CHMF}} = 35,3\%$). Un incremento en la temperatura de reacción condujo a un aumento en el rendimiento a los productos de la O y C-alquilación sobre los sólidos CsHPA, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ y Amberlyst 36. La mayor conversión de ciclohexeno y rendimiento hacia los productos de la C-alquilación fue obtenido sobre Amberlyst 36 a 90 °C luego de 8 h de reacción ($X_{\text{CH}} = 96,7 \%$ y $\eta_{\text{CHMF}} = 96,7 \%$). Para un mismo nivel de conversión de CH ($X_{\text{CH}} = 50 \%$) sobre el catalizador zirconia sulfatada se obtuvo una mayor selectividad al producto de la O-alquilación en comparación con la obtenida sobre los catalizadores CsHPA y Amberlyst 36 debido a la menor fuerza ácida de los sitios de la zirconia sulfatada sugiriendo que la formación de productos de la C-alquilación requieren sitios ácidos de elevada fuerza.

El catalizador con mayor concentración de sitios ácidos (Amberlyst 36) fue el más adecuado para la obtención de ciclohexil-2-metoxifenol (productos de la C-alquilación de guayacol, principalmente los isómeros 4 y 6-CHMFE). El producto de la O-alquilación se forma directamente a partir de los reactivos siendo por lo tanto un producto primario de reacción mientras que la formación de los productos de la C-alquilación puede ocurrir por una alquilación directa del anillo aromático del guayacol o a partir del producto de la O-alquilación (CHMFE) previamente formado. De esta forma, la conversión de CHMFE en CHMF puede ocurrir mediante un rearrreglo intramolecular o mediante una reacción intermolecular ya sea por descomposición de producto de la O-alquilación en guayacol y posterior C-alquilación o mediante una alquilación de guayacol con CHMFE dando como productos CHMF y otra molécula de guayacol.

Un incremento en la temperatura de reacción (80-100 °C), relación molar G:CH (5:1-1:2) y concentración de catalizador (17-50 g/L) sobre Amberlyst 36 conduce a una mayor conversión de ciclohexeno y una mayor selectividad a los productos de la C-alquilación debido a que se favorece la formación del catión ciclohexil (electrófilo) y la reacción de éste con guayacol conduciendo a la formación de los productos de la O y C-alquilación. En este mismo sentido, el empleo de estas condiciones

favoreció también una mayor transformación del producto CHMFE en CHMF durante las primeras horas de reacción.

La distribución de los productos de la C-alquilación fue independiente de las condiciones empleadas. En todos los ensayos catalíticos la formación de 3-CHMF fue baja mientras que la cantidad de 4 y 6-CHMF fue similar y ligeramente mayor a la obtenida de 5-CHMF.

La alquilación de guayacol con ciclohexanol fue estudiada en fase líquida en un rango de temperatura entre 90 y 110 °C y relación molar G:CHOH entre 8:1 y 2:1 sobre Amberlyst 36. Un incremento de la temperatura y relación molar G:CH mostró una mayor conversión de ciclohexanol y selectividad a los productos de la C-alquilación, por lo que un mayor rendimiento a los isómeros de la C-alquilación ($\eta_{\text{C-alquilación}} = 82,9 \%$, $X_{\text{CHOH}} = 97,9 \%$) fue obtenida al emplear 110 °C y una relación molar G:CHOH 8:1. De acuerdo al mecanismo de reacción planteado en base a los resultados obtenidos y a lo informado en literatura, el catión ciclohexil puede generarse a partir de ciclohexanol o ciclohexeno en presencia de sitios ácidos. Al aumentar la temperatura de reacción se favorece la formación del agente alquilante, ya sea a partir de CH o CHOH, necesario para llevar a cabo la reacción de alquilación. De igual manera, un exceso de guayacol favorece principalmente la formación de los productos de la O y C-alquilación.

La reutilización del catalizador Amberlyst 36 en la alquilación de guayacol con ciclohexeno fue factible, mientras que los resultados catalíticos mostrados al reutilizar el catalizador para la alquilación de guayacol con ciclohexanol mostraron que existe una desactivación.

VIII.4. Referencias

- [1]. Kumbar, S. M.; Shanbhag, G. V.; Halligudi, S. B., Synthesis of monoallyl guaiacol via allylation using HY zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *244* (1), 278-282.
- [2]. Yadav, G. D.; Pathre, G. S., Selectivity Engineering of Cation-Exchange Resins over Inorganic Solid Acids in C-Alkylation of Guaiacol with Cyclohexene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (10), 3119-3127.
- [3]. Jin, H.; Ansari, M. B.; Park, S.-E., Chemoselective O- versus C-alkylation of substituted phenols with cyclohexene over mesoporous ZSM-5. *Appl. Catal., A* **2014**, *472*, 184-190.
- [4]. Liu, Y.; Baráth, E.; Shi, H.; Hu, J.; Camaioni, D. M.; Lercher, J., Solvent-determined mechanistic pathways in zeolite-H-BEA-catalysed phenol alkylation-supplementary information. *Nature Catalysis* **2018**, *1*.
- [5]. Kozlov, N. S.; Klein, A. G.; Galishevskii, Y. A., Cycloalkylation of phenol with cyclohexene in the presence of polyphosphoric acid. *Petroleum Chemistry U.S.S.R.* **1974**, *14* (4), 244-250.
- [6]. Ronchin, L.; Vavasori, A.; Toniolo, L., Acid catalyzed alkylation of phenols with cyclohexene: Comparison between homogeneous and heterogeneous catalysis, influence of cyclohexyl phenyl ether equilibrium and of the substituent on reaction rate and selectivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *355*, 134-141.
- [7]. Sad, M. E.; Padró, C. L.; Apesteguía, C. R., Study of the phenol methylation mechanism on zeolites HBEA, HZSM5 and HMCM22. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *327* (1), 63-72.
- [8]. Beltrame, P.; Beltrame, P. L.; Carniti, P.; Castelli, A.; Forni, L., Alkylation of phenol with anisole over zeolites or γ -alumina. *Applied Catalysis* **1987**, *29* (2), 327-334.
- [9]. Marczewski, M.; Bodibo, J. P.; Perot, G.; Guisnet, M., Alkylation of aromatics: Part I. Reaction network of the alkylation of phenol by methanol on ushy zeolite. *Journal of Molecular Catalysis* **1989**, *50* (2), 211-218.
- [10]. Okuhara, T.; Nishimura, T.; Misono, M., Novel microporous solid "Superacids": $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($2 \leq x \leq 3$). *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 581-590.
- [11]. Seino, M.; Okazaki, S.; Saito, T., Alkylation of Phenol with Cyclohexene. *Bulletin of The Japan Petroleum Institute* **1976**, *18* (1), 32-38.

- [12]. Venuto, P. B.; Hamilton, L. A.; Landis, P. S.; Wise, J. J., Organic reactions catalyzed by crystalline aluminosilicates: I. Alkylation reactions. *Journal of Catalysis* **1966**, *5*(1), 81-98.
- [13]. Sarsani, V. R.; Lyon, C. J.; Hutchenson, K. W.; Harmer, M. A.; Subramaniam, B., Continuous acylation of anisole by acetic anhydride in mesoporous solid acid catalysts: Reaction media effects on catalyst deactivation. *J. Catal.* **2007**, *245* (1), 184-190.
- [14]. Yadav, G. D.; Pathre, G. S., Chemoselective catalysis by sulphated zirconia in O-alkylation of guaiacol with cyclohexene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *243* (1), 77-84.
- [15]. Vishwanathan, V.; Balakrishna, G.; Rajesh, B.; Jayasri, V.; Sikhivihilu, L.; Coville, N., Alkylation of catechol with methanol to guaiacol over sulphate-modified zirconia solid acid catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2007**, *92*, 311-317.
- [16]. Chakrabarti, A.; Sharma, M. M., Alkylation of phenol with cyclohexene catalysed by cationic ion-exchange resins and acid-treated clay: O- versus C-alkylation. *Reactive Polymers* **1992**, *17*(3), 331-340.
- [17]. Ma, Q.; Chakraborty, D.; Faglioni, F.; Muller, R.; Goddard, W.; Harris, T.; Campbell, C.; Tang, Y., Alkylation of Phenol: A Mechanistic View. *The journal of physical chemistry. A* **2006**, *110*.
- [18]. Anand, R.; Daniel, T.; Lahoti, R. J.; Srinivasan, K. V.; Rao, B. S., Selective Alkylation of Phenol with Cyclohexanol over Large-Pore Zeolites. *Catalysis Letters* **2002**, *81* (3), 241-246.
- [19]. Hajipour, A. R.; Karimi, H., Hexagonal zirconium phosphate nanoparticles as an efficient and recyclable catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol with cyclohexanol. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *482*, 99-107.
- [20]. Raje, V. P.; Bhat, R. P.; Samant, S. D., Regioselective ortho-C-cyclohexylation of phenols with cyclohexanol in the presence of transition metal modified zeolite-H β . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *240* (1), 172-177.
- [21]. Pizzio, L. R.; Vázquez, P. G.; Cáceres, C. V.; Blanco, M. N.; Alesso, E. N.; Torviso, M. R.; Lantaño, B.; Moltrasio, G. Y.; Aguirre, J. M., C-alkylation reactions catalyzed by silica-supported Keggin heteropolyacids. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *287*(1), 1-8.
- [22]. Balasubramanian, V. V.; Devassay, B. M.; Halligudi, S. B.; Deepika, R.; Umbarakar, S. B.; Vinu, A., Cyclohexylation of Resorcinol with Cyclohexanol Catalyzed by Tungstophosphoric Acid Supported Zirconia Catalysts. *Balasubramanian, V. V* **2018**, *18* (4), 2986-2992(7).

- [23]. Zhao, Z.; Shi, H.; Wan, C.; Hu, M. Y.; Liu, Y.; Mei, D.; Camaioni, D. M.; Hu, J. Z.; Lercher, J. A., Mechanism of Phenol Alkylation in Zeolite H-BEA Using In Situ Solid-State NMR Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (27), 9178-9185.
- [24]. Liu, Y.; Baráth, E.; Shi, H.; Hu, J.; Camaioni, D. M.; Lercher, J., Solvent-determined mechanistic pathways in zeolite-H-BEA-catalysed phenol alkylation. *Nature Catalysis* **2018**, *1*.

CAPÍTULO IX

CONCLUSIONES Y TAREAS FUTURAS

FIQ

UNL

Contenido

IX.1. Conclusiones.....	IX-2
IX.1.1. Conclusiones reacción de acilación de guayacol	IX-2
IX.1.2. Conclusiones reacción de alquilación de guayacol con ciclohexeno y ciclohexanol	IX-5
IX.3. Tareas futuras	IX-8

IX.1. Conclusiones

En la presente tesis se estudió la obtención de productos de química fina mediante reacciones de acilación y alquilación de guayacol empleando diferentes catalizadores sólidos ácidos como propuesta de reemplazo a los tradicionales catalizadores del tipo Friedel-Crafts muy empleados en catálisis homogénea para este tipo de reacciones. Los catalizadores sólidos ensayados presentaron propiedades ácidas y texturales bien diferenciadas lo que permitió dilucidar los requerimientos de acidez necesarios para promover selectivamente las reacciones deseadas.

IX.1.1. Conclusiones reacción de acilación de guayacol

La acilación de guayacol con ácido acético en fase gas fue estudiada a 250 °C en un reactor de lecho fijo continuo que opera a presión atmosférica empleando diferentes zeolitas (ZnZSM-5, NaZSM-5, HZSM-5, HBEA, HY y ZnY) y sólidos no zeolíticos (HPA/SiO₂, SiO₂-Al₂O₃). Los catalizadores, comerciales o sintetizados en el laboratorio, fueron caracterizados mediante diferentes técnicas como: difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, análisis químicos para determinar la composición elemental y determinación de naturaleza y fuerza de los sitios ácidos mediante FTIR de piridina.

Se emplearon catalizadores con propiedades ácidas bien diferenciadas: algunos con presencia exclusiva de sitios ácidos de tipo Brønsted (HPA/SiO₂), otros con acidez de tipo Lewis (ZnY) y algunos con ambos tipos de sitios (HBEA, ZSM-5, SiO₂-Al₂O₃, etc). Todos los catalizadores fueron activos en la acilación de guayacol en fase gaseosa a 250 °C. Los principales productos formados fueron acetoxianisol (AAN, mediante la O-acilación de guayacol), acetovanillona y acetoisovanillona (AV y AIV, mediante una C-acilación) y catecol; en menor porcentaje se formaron veratrol y subproductos derivados de catecol. Los productos de la O- y C-acilación de guayacol son productos primarios al igual que catecol y veratrol. Particularmente, el catecol puede formarse mediante dos rutas: por demetilación de guayacol dejando una especie metileno adsorbida sobre la superficie del catalizador o mediante desproporción que es una reacción bimolecular en la cual se forman catecol y veratrol en cantidades equimoleculares. Por último, en algunos casos se formaron productos de acilación o alquilación de catecol, los cuales fueron productos secundarios de la reacción.

El producto formado mediante la alquilación del grupo OH del guayacol (AAN) fue el mayoritario independiente de la naturaleza del catalizador, en consistencia con los resultados del estudio termodinámico realizado para el sistema de reacción estudiado. La mayor selectividad hacia el producto de la O-acilación (AAN) se obtuvo principalmente sobre el catalizador HPA/SiO₂ y la zeolita HY que contienen casi exclusivamente sitios ácidos Brønsted, mientras que la mayor selectividad al producto de la C-acilación, particularmente acetovanillona, se obtuvo sobre los catalizadores de la familia ZSM-5 que contienen ambos tipos de sitios ácidos. Sobre los catalizadores HBEA, ZSM-5, HY, ZnY y SiO₂-Al₂O₃ que contienen ambos tipos de sitios ácidos, se formó tanto el producto de la O-acilación como el de la C-acilación de guayacol.

Los resultados obtenidos con sólidos conteniendo sitios ácidos de diferente naturaleza y fuerza nos permitieron concluir que el agente acilante, que es el ion acilo, puede formarse a partir del ácido acético adsorbido tanto sobre sitios ácidos Lewis o Brønsted. La adsorción de guayacol sobre sitios ácidos de naturaleza Brønsted favorece la formación de AAN (producto O-acilado) debido a la adsorción planar del anillo aromático que permite el ataque electrofílico a través el grupo OH del guayacol. La adsorción de guayacol sobre sitios ácidos de Lewis (en posición vertical) favorece la formación de los productos de la C-acilación, principalmente AV (producto sustituido en posición *para* respecto al grupo OH del guayacol) y en menor cantidad AIV (producto sustituido en posición *orto* respecto al grupo OH).

La formación de catecol fue promovida en la mayoría de los catalizadores evaluados, sin embargo, el mecanismo de formación (desproporción o demetilación de guayacol) depende del tipo de catalizador. La ruta de desproporción (reacción bimolecular) fue significativa en los catalizadores que presentaron tamaño de poros grandes (HBEA y SiO₂-Al₂O₃), mientras que la ruta de demetilación de guayacol fue promovida sobre los sitios ácidos de Lewis en los catalizadores ZSM-5 y ZnY. No se formaron cantidades significativas de catecol sobre la zeolita protónica HY y el catalizador HPA/SiO₂ (catalizadores con acidez tipo Brønsted) lo cual nos permitió proponer un mecanismo de desproporción/demetilación que involucra sitios ácidos de Lewis.

Debido a la imposibilidad de aumentar la conversión de guayacol a pesar de corroborar que no existen limitaciones termodinámicas y teniendo en cuenta que la primera muestra de reacción puede tomarse a partir de los 60-90 min de reacción debido al tiempo necesario para condensar una mínima cantidad de productos, se decidió estudiar la posible desactivación inicial de los catalizadores. Los catalizadores

empleados en la reacción fueron sometidos a un análisis de oxidación a temperatura programada determinándose el contenido de residuos carbonosos depositado sobre los mismos. El contenido de carbón osciló entre 3 y 7 % (%C/100 g de catalizador) para todos los catalizadores a excepción de la muestra ZnY (%C = 15,6%); la gran cantidad de carbón formada sobre esta zeolita podría estar relacionada con la presencia de una elevada densidad de sitios ácidos de Lewis y la estructura particular de esta zeolita con microporos y supercavidades. Adicionalmente, los resultados catalíticos mostraron que la caída en la conversión de guayacol fue más pronunciada principalmente sobre las zeolitas con menor tamaño de poro (ZSM-5 y ZnY). Sobre estos sólidos, que presentan alta densidad de sitios ácidos de Lewis, la selectividad a catecol, derivados de catecol y veratrol disminuyó cuando la conversión de guayacol también disminuye, mientras que la selectividad a los productos acilados (AAN, AV y AIV) aumenta. Esta observación nos llevó a proponer un mecanismo de desactivación en el cual los sitios ácidos de Lewis fuertes son los más afectados por la desactivación y por esa razón se observa una disminución principalmente en la formación de catecol y derivados de catecol.

Se seleccionó un catalizador (zeolita HZSM-5) y se realizaron experiencias catalíticas modificando diferentes variables operativas. La acilación de guayacol se ensayó a diferentes temperaturas (200, 250 y 300 °C) y se concluyó que a 200 °C no se logra una conversión de guayacol significativa sugiriendo que a esta baja temperatura no se logra la activación necesaria de los reactivos. Un aumento en la temperatura de reacción de 250 °C a 300°C no produjo un incremento significativo en los niveles de conversión alcanzados y favoreció reacciones indeseables de formación de catecol y derivados.

Se varió la relación molar de reactivos empleando HZSM5 (AA:G=1:1, 2:1 y 4:1) a 250 °C y para el mismo tiempo de contacto ($W/F_G^0 = 226,2$ gh/mol G) encontrándose que la conversión y la distribución de los productos varía con la relación molar empleada. La menor relación molar (AA:G = 1:1), conduce a una menor conversión de guayacol, una menor selectividad a los productos de acilación (AAN, AV y AIV) y una mayor formación de catecol y productos derivados de catecol en comparación con la obtenida en las relaciones molares 2:1 y 4:1.

Por último, se emplearon otras moléculas como agentes acilantes (anhídrido acético, acetato de fenilo y acetato de vinilo además de ácido acético) empleando una relación molar agente acilante:guayacol igual a 2:1. La conversión de guayacol alcanzada y la distribución de los productos depende del agente acilante empleado. Los mayores niveles de conversión de guayacol alcanzados (90%) fueron obtenidos al

emplear anhídrido acético como agente acilante mientras que con acetato de fenilo y acetato de vinilo, la X_G presenta valores moderados ($X_G = 50$ y 64 % respectivamente) al inicio de la reacción y disminuye al finalizar la reacción ($X_G = 19\%$ y 57 % respectivamente). La menor conversión de guayacol se obtiene con ácido acético, $X_G = 26,3$ % durante la primera hora de reacción y disminuye a $18,6$ % después de 4 horas de reacción. La distribución de los productos de reacción también depende del tipo de agente acilante; la formación del producto O-acilado (AAN) es altamente favorecida ($S_{AAN} > 98$ %) cuando se emplea anhídrido acético y acetato de vinilo como agentes acilantes, mientras que con acetato de fenilo, la selectividad a este producto fue menor aunque continua siendo el principal producto de reacción ($S_{AAN} = 44,7$ % y $78,7$ % al inicio y final de la reacción). La menor selectividad al producto de la O-acilación se obtiene cuando se emplea ácido acético como agente acilante. El empleo de acetato de fenilo y ácido acético favorece la formación de los productos C-acilados (AV+AIV). Particularmente cuando se empleó acetato de fenilo se observó una elevada selectividad a los productos de la C-alquilación para altos niveles de conversión debido tanto a la formación directa a partir de los reactivos como a la transformación del AAN previamente formado mediante un rearrreglo de Fries. Sin embargo, como la conversión de G disminuye con el tiempo debido a una probable desactivación del catalizador, se observó que la selectividad hacia AAN aumenta y la selectividad a AV+AIV disminuye debido a una menor contribución de la ruta del rearrreglo de Fries. Por otra parte, se concluyó que los productos catecol y derivados de catecol se forman exclusivamente cuando se emplea ácido acético como agente acilante. A pesar de eso, el empleo de ácido acético como agente acilante sigue siendo una excelente alternativa considerando que se obtiene únicamente agua como producto adicional de la reacción de acilación. La mayor relación C-acilación/O-acilación se obtuvo empleando ácido acético sobre HZSM-5 mostrando que la acilación de guayacol en fase gaseosa, no informada en literatura hasta el momento, puede ser una ruta promisorio para la obtención de estos valiosos productos de química fina.

IX.1.2. Conclusiones reacción de alquilación de guayacol con ciclohexeno y ciclohexanol

En esta segunda etapa se estudió la síntesis de productos químicos valiosos (CHMFE y CHMF) a partir de reacciones de alquilación de guayacol en fase líquida a presión atmosférica empleando ciclohexeno o ciclohexanol como agentes alquilantes.

Estas reacciones fueron catalizadas empleando diferentes sólidos ácidos los cuales fueron previamente caracterizados mediante las mismas técnicas descriptas para los catalizadores ensayados en la reacción de alquilación con ciclohexeno y cuantificado además los sitios ácidos de Brønsted mediante titulación potenciométrica. Ensayos preliminares mostraron que se requiere la presencia de sitios ácidos de Brønsted fuertes para catalizar la reacción de alquilación.

La alquilación de guayacol (G) con ciclohexeno (CH) puede ocurrir mediante dos rutas principales: O-alquilación del grupo hidroxilo del guayacol que permite la obtención del producto ciclohexilfeniléter (CHMFE) mediante la creación de un nuevo enlace C-O y alquilación directa del anillo aromático que conduce a la obtención de productos de C-alquilación (diferentes isómeros de ciclohexil-2-metoxifenol, CHMF) mediante la creación de un nuevo enlace C-C. Por otra parte, puede ocurrir la isomerización del producto de la O-alquilación a alguno de los productos de la C-alquilación (ya sea mediante un rearrreglo intramolecular o mediante una reacción intermolecular) y la formación paralela de dímeros de ciclohexeno (CHC).

La alquilación de guayacol con ciclohexeno en fase líquida fue estudiada a 80 °C y 90 °C y una relación molar de reactantes G:CH igual a 5:1 empleando una serie de catalizadores con diferente naturaleza y densidad de sitios ácidos (HPA/SiO₂, CsHPA, ZrO₂-SO₄, Amberlyst 36, Nb₂O₅-SO₄ y CsHPA/SiO₂). Todos los catalizadores fueron activos en la alquilación de guayacol. Los principales productos formados fueron CHMFE (mediante la O-alquilación de guayacol) y los isómeros CHMF (mediante la C-alquilación guayacol y transformación del producto de la O-alquilación). La formación de dímeros de ciclohexeno (ciclohexilciclohexeno) fue baja en todos los casos.

La mayor conversión de ciclohexeno y el mayor rendimiento a los productos de la C-alquilación a 80 y 90 °C fue obtenido sobre CsHPA ($X_{CH} = 74,8 \%$ y $\eta_{CHMF} = 35,3\%$) y Amberlyst 36 ($X_{CH} = 96,7\%$, $\eta_{CHMF} = 96,7 \%$) respectivamente, concluyéndose que los catalizadores con mayor concentración de sitios ácidos fueron los más adecuados para la obtención de ciclohexil-2-metoxifenol (productos de la C-alquilación de guayacol). La formación de los isómeros 4 y 6-CHMFE fue favorecida sobre los demás isómeros de la C-alquilación para ambos catalizadores debido al efecto direccionante del grupo OH de la molécula de guayacol.

Los resultados obtenidos a 90 °C sobre amberlyst 36 permitieron seleccionar este catalizador para evaluar el efecto de las diferentes condiciones de reacción (temperatura, 80-100°C, relación molar G:CH (5:1-1:2) y concentración de catalizador (17-50 g/L)) sobre la conversión de CH y selectividad/rendimiento a los diferentes

productos. Un incremento en la temperatura de reacción (90—100°C), concentración de catalizador y relación molar G:CH conducen a una mayor conversión de ciclohexeno y un mayor rendimiento a los productos de la C-alquilación debido a una mayor velocidad de conversión de ciclohexeno. Estas condiciones de reacción favorecieron tanto la C-alquilación directa de guayacol con el agente alquilante formado a partir de CH como la transformación del producto de la O-alquilación mediante el rearreglo intra o intermolecular en los productos de la C-alquilación. Los isómeros de la C-alquilación formados mayoritariamente fueron 4 y 6-CHMFE independiente de las condiciones empleadas.

Adicionalmente se encontró que el primer ciclo de re-uso del catalizador conduce a niveles de conversión y selectividad similares al catalizador fresco mientras que un segundo ciclo conduce a una ligera disminución de la conversión y selectividad a los productos de la C-alquilación y a su vez, se observa un incremento en la selectividad hacia el producto de la O-alquilación debido a la conversión incompleta de éste último durante la reacción.

Por último, se realizaron ensayos catalíticos empleando ciclohexanol. La reacción de alquilación de guayacol con ciclohexanol fue estudiada a 90-110 °C sobre Amberlyst 36 y empleando diferentes relaciones molares G:CHOH (entre 8:1 y 2:1). Los resultados obtenidos permiten concluir que el agente acilante, el catión ciclohexil, puede formarse directamente a partir de ciclohexanol o a partir del ciclohexeno formado mediante una reacción de deshidratación del CHOH catalizada por sitios ácidos. El mecanismo de reacción propuesto para la alquilación de guayacol con ciclohexanol involucra la formación inicial del catión ciclohexil a partir de ciclohexanol o ciclohexeno mientras que el resto de las etapas son similares a las descritas en el caso de la alquilación con CH.

Un incremento de la temperatura de reacción y la relación molar G:CHOH permite obtener una mayor conversión de ciclohexanol o ciclohexeno en el catión ciclohexil y por lo tanto favorece las reacciones de O y C-alquilación de guayacol. Así, la mayor conversión de ciclohexanol y formación de los productos de la C-alquilación ($X_{\text{CHOH}} = 97,9\%$ y $\eta_{\text{C-alquilación}} = 82,9\%$) fue obtenida cuando la temperatura de reacción fue 110 °C y se empleó una relación molar G:CHOH igual a 8:1. De igual manera a lo observado en la reacción de alquilación con ciclohexeno, el rearreglo del producto de la O-alquilación en los productos de la C-alquilación fue favorecido al incrementar la temperatura de reacción y relación molar G:CHOH.

Ensayos de re-utilización del catalizador mostraron una ligera disminución en la conversión de ciclohexanol durante los diferentes ciclos y una marcada disminución en la selectividad hacia los productos de la C-alkilación después de dos ciclos de re-uso. Este comportamiento evidencia la desactivación del catalizador la cual afecta principalmente la formación de los productos de la C-alkilación, la cual podría deberse a la fuerte adsorción de productos, formación de productos condensados de elevado peso molecular no solubles en los solventes empleados o a la pérdida irreversible de material activo. A pesar de que la re-utilización del catalizador no fue exitosa, la propuesta de emplear catalizadores sólidos ácidos para la reacción de alquilación de guayacol con ciclohexanol es una contribución importante en esta tesis dado que no hay estudios en la literatura para la valorización de estos compuestos provenientes de la biomasa mediante dicha reacción empleando catálisis heterogénea.

De esta forma, en esta tesis se ha demostrado que se pueden obtener productos químicos valiosos derivados del guayacol con diferentes aplicaciones en la industria de perfumería, farmacéutica y como intermediarios en la síntesis de colorantes para plásticos y biocidas mediante reacciones de acilación y alquilación sobre sólidos ácidos de variada naturaleza empleando tanto reacciones en fase gaseosa como en fase líquida a presión atmosférica.

IX.3. Tareas futuras

La reacción de acilación de guayacol fue estudiada empleando diferentes sólidos ácidos. Particularmente la formación de los productos de la C-acilación fue favorecida sobre las zeolitas, sin embargo, sobre estos catalizadores también se observó desactivación por lo cual se propone sintetizar zeolitas soportadas con el propósito de mejorar su dispersión y favorecer una mayor desorción de los productos evitando así la formación de compuestos de policondensación que podrían ser responsables de la desactivación del catalizador.

La reacción de alquilación de guayacol de ciclohexanol fue estudiada en un rango de temperatura entre 90 y 110°C; las mayores conversiones de CHOH y rendimiento a los productos de la C-alkilación fueron obtenidos a la mayor temperatura de reacción, por lo cual se sugiere emplear un reactor discontinuo (Parr) para llevar a cabo la reacción de alquilación a temperaturas superiores a 110°C con el fin de maximizar la formación de los productos de la C-alkilación sobre los catalizadores CsHPA y

Amberlyst 36 empleando menores tiempos de reacción y menores concentraciones de catalizador.

Mediante la alquilación de guayacol con ciclohexanol empleando Amberlyst 36 se lograron rendimientos a los productos de la C-alquilación cercanos a 100 % pero los ensayos de re-utilización de este catalizador no fueron satisfactorios. Se propone ensayar diferentes disolventes para el lavado del catalizador usado de manera de tratar de eliminar eficazmente aquellos compuestos que provocan la desactivación de los sitios activos.

Por último, se propone realizar un estudio cinético del sistema de reacciones involucradas en la alquilación de guayacol con ciclohexeno y ciclohexanol para profundizar el entendimiento del mecanismo de reacción involucrado en la formación de los productos deseados.

Anexo

Estudio termodinámico de la acilación de guayacol con ácido acético

El estudio termodinámico se planteó teniendo en cuenta la formación de los diferentes productos mostrados en el esquema de la **Figura A-1**

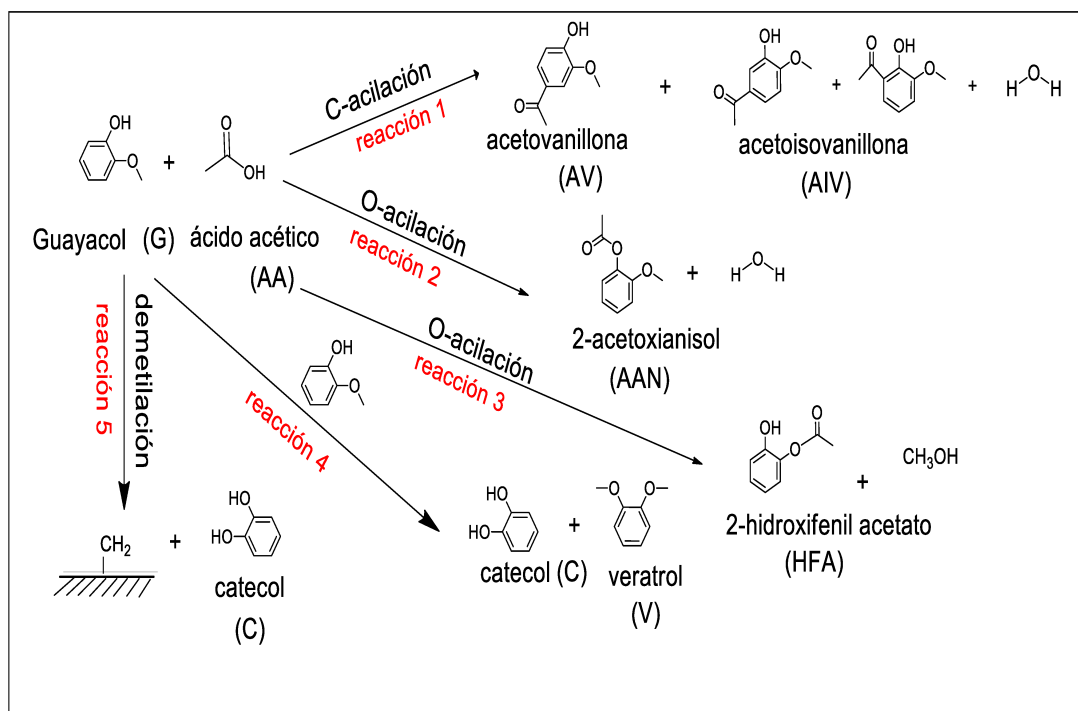


Figura A-1. Esquema de reacción de acilación de guayacol con ácido acético

El objetivo de este estudio termodinámico es determinar la existencia o no de limitaciones termodinámicas en el sistema de reacción estudiado. De esta forma, se plantearon todas las reacciones involucradas y se empleó el software UniSim Design (R390.1 Build 15107) para realizar los cálculos. De esta forma, se procedió en primer lugar a calcular las constantes de equilibrio de cada una de las reacciones y obtener su variación con la temperatura. Dichos valores se muestran en las **Figura A-2**

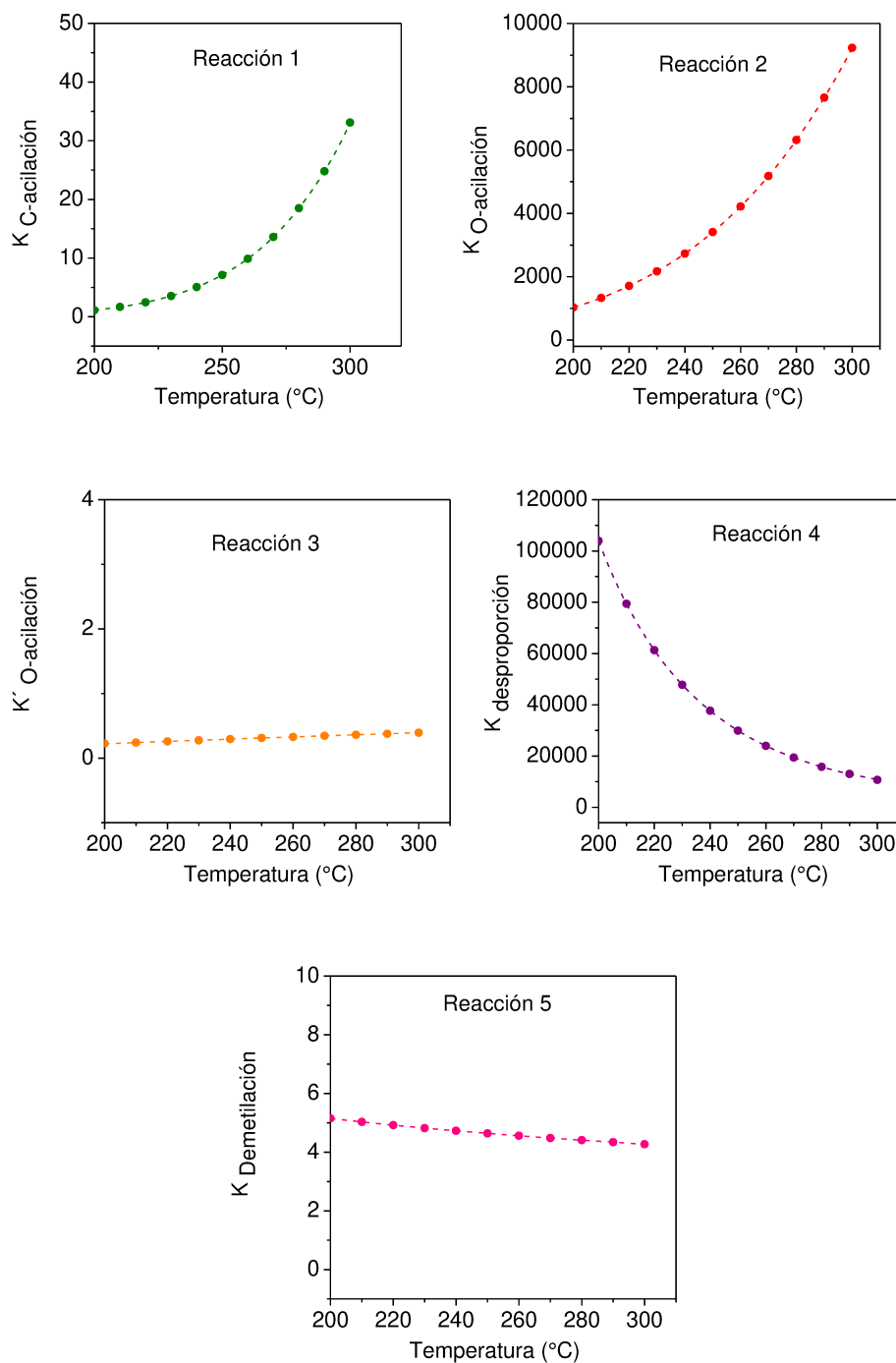


Figura A-2. Constantes de equilibrio para cada una de las reacciones planteadas en función de la temperatura de reacción

Posteriormente se obtuvieron las conversiones de guaiacol en las condiciones de equilibrio.

La conversión de guayacol y ácido acético en función de la temperatura de reacción para una relación molar 2:1 (AA:G) se muestran en la **Figura A-3**.

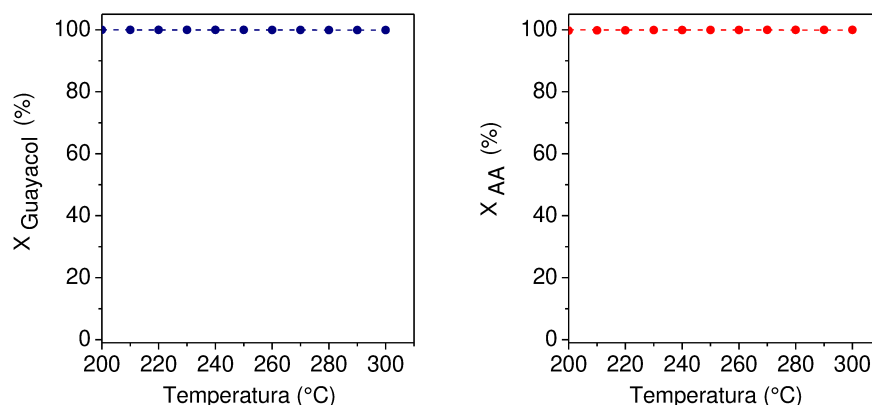


Figura A-3. Conversión de guayacol y ácido acético en función de la temperatura de reacción para una relación molar 2:1 (AA:G)

Los respectivos valores de las constantes de equilibrio y conversión de los reactivos para las diferentes temperaturas de reacción se resumen en la **Tabla A-1**.

Tabla A-1. Constantes de equilibrio, conversión de reactivos en el equilibrio para diferentes temperaturas de reacción y relación molar de reactivos AA:G igual a 2

Reacción	Constante de equilibrio	200 °C	250 °C	300°C
1	K_{C-acil}	1,12	7,12	33,07
2	K_{O-acil}	1031,71	3405,74	9234,28
3	K'_{O-acil}	0,22	0,31	0,399
4	K_{despro}	103910,7	29936,54	10696,49
5	K_{demet}	5,148	4,64	4,279
Conversión de reactivos				
X Guayacol (%)		99,97	99,94	99,88
X Ácido acético (%)		99,97	99,92	99,97

De acuerdo con los resultados obtenidos para las distintas temperaturas evaluadas, la conversión de guayacol y ácido acético en el equilibrio fue cercana al 100 % indicando que la acilación de guayacol no está limitada por el equilibrio termodinámico. La acilación y desproporción de guayacol fueron las principales rutas de reacción. La relación K_{O-acil}/K_{C-acil} evidencia la formación preferencial del producto de la O-acilación sobre la C-acilación independiente de la temperatura de reacción empleada.