

O-ALQUILACIÓN SELECTIVA DE GUAIACOL EMPLEANDO CATÁLISIS HETEROGÉNEA

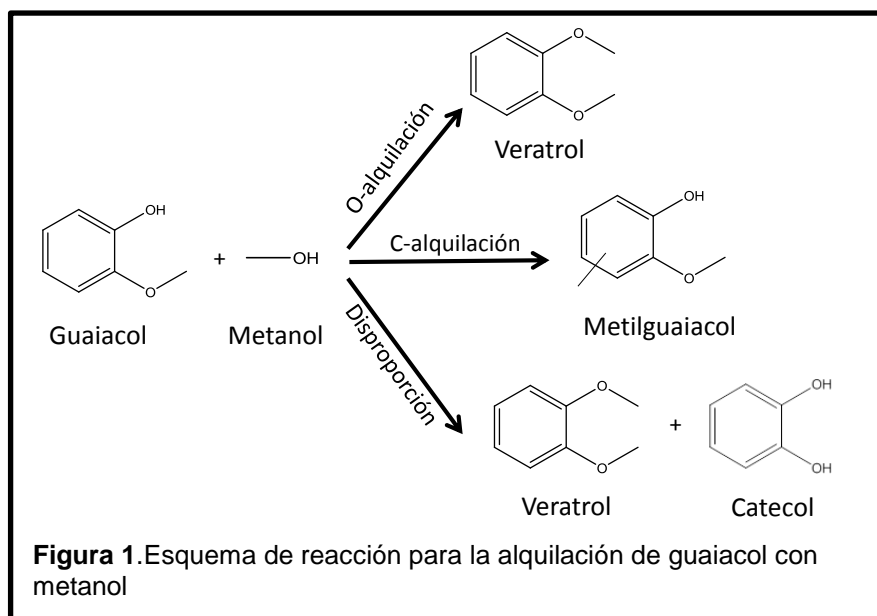
Croatto, Fiorela

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC)/INCAPE, (UNL-CONICET)

Área: Ingeniería; Sub-área: Química

INTRODUCCIÓN

Las reacciones de O-alquilación (alquilación del grupo OH) de compuestos aromáticos son muy empleadas en la síntesis de compuestos químicos finos de elevado valor agregado tales como fármacos y fragancias. Mediante O-alquilación de guaiacol con metanol se puede obtener veratrol (O-dimetoxibenceno); el cual es un importante químico para la producción de alcaloides y productos farmacéuticos, por ejemplo la síntesis de papaverina, dopamina [1]. En la Figura 1 se muestra el esquema simplificado de reacción para la metilación de guaiacol y los principales productos que pueden obtenerse.



OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es la obtención de productos químicos valiosos a partir de recursos renovables como el guaiacol (2-metoxifenol), el cual se puede obtener a partir de lignina. Este contiene un anillo aromático sustituido en las posiciones 1 y 2 por un grupo hidroxilo y metoxi, que permite que sea empleado en una gran variedad de reacciones. Se propone estudiar reacciones de O-alquilación de guaiacol empleando catalizadores sólidos en reemplazo de los habituales catalizadores homogéneos empleados en las reacciones de Friedel-Craft (AlCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4). Estos catalizadores homogéneos se emplean usualmente en cantidades mayores a las estequiométricas y presentan problemas de alta toxicidad y corrosión, a la vez que producen enormes cantidades de desechos.

Proyecto en que se enmarca la investigación: PICT-2011 0987: Desarrollo de catalizadores sólidos ácidos para la valorización de productos derivados de biomasa mediante reacciones de deshidratación. Directoras: Cristina Padró/María Eugenia Sad

METODOLOGÍA

Preparación de los catalizadores

En este trabajo se emplearon cuatro catalizadores sólidos con propiedades ácido-base bien diferenciadas: AIMCM41; HPA /SiO₂; ZSM5 y Mg₅AlO_{6,5}.

El sólido mesoporoso AIMCM41 se preparó utilizando el método de sol-gel y utilizando los siguientes reactivos: silicato sodio e isopropóxido de aluminio como fuentes de silicio y aluminio respectivamente, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr) como surfactante y agua destilada. La composición del gel obtenido fue: 7SiO₂-xAl₂O₃-2.7Na₂O-3.7CTMABr-1000H₂O. La mezcla se trasvasó a una autoclave de acero revestida de teflón y se mantuvo a 373K durante 4 días. Luego, el sólido formado se separó por centrifugación, se lavó con abundante agua destilada y se secó en estufa a 373K durante toda la noche. Posteriormente el sólido fue tratado térmicamente primeramente en N₂ y luego en aire hasta la misma temperatura por 6h.

El ácido tungstofosfórico o HPA (H₃PW₁₂O₄₀.6H₂O) fue soportado sobre la sílice mediante impregnación húmeda con una solución acuosa de HPA, empleándose 12.5ml de solución por g de sílice. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24h. Luego se secó en estufa a 373K y se calcinó en aire a 573K durante 2h.

La hidrotalcita con relación atómica Mg/Al=5 preparada por el método de coprecipitación (a pH=10) empleando una solución de (Mg (NO₃)₂ y Al ((NO₃)₃) y otra de (K₂CO₃+KOH). El precipitado resultante se deja envejecer por dos horas a 333-338K en sus aguas. Posteriormente, se filtra al vacío y se lava con agua destilada. Finalmente el precipitado se seca en estufa a 373K durante 12h. El óxido mixto Mg₅AlO_{6,5} se obtuvo por calcinación de la estructura tipo hidrotalcita obtenida.

La zeolita ZSM5 empleada fue una muestra comercial (Zeocat Pentasil PZ-2/54, Si/Al=20)

Caracterización de los catalizadores

La superficie específica de las muestras fueron medidas mediante fisisorción de N₂ a 77 K. La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales se estudió por espectroscopia de infrarrojo (IR) usando piridina como molécula sonda. Las muestras fueron desgasadas a 723 K durante 4 h, se enfriaron a temperatura ambiente, se adsorbió piridina y se evacuó posteriormente a 423 K registrando los espectros correspondientes. Esta técnica nos permitió discriminar entre sitios Lewis (L, banda 1450 cm⁻¹ atribuida a la piridina enlazada a un sitio Lewis) y sitios Brønsted (B, banda a 1540 cm⁻¹ debida al ion piridinio).

Ensayos catalíticos

La reacción de alquilación de guaiacol con metanol se llevó a cabo en fase gas en un reactor continuo de lecho fijo a 523K y presión atmosférica. El catalizador (200mg dp=0.35-0.42 mm) se cargó en el reactor y previo a ser empleado en reacción fue pretratado in situ en a 573K durante 2 h. Los reactivos (metanol/guaiacol, composición molar 2:1) se alimentó al reactor por medio de una jeringa accionada por una bomba y llegó en fase gaseosa al reactor gracias un sistema de vaporización. La identificación y cuantificación de los productos a la salida del reactor se realizó cada aproximadamente 20 min empleando un cromatógrafo de gases (Agilent 6850) equipado con una columna

capilar (HP-5) y un detector de ionización de llama. La identidad de los productos fue corroborada mediante GC-MS.

RESULTADOS

Caracterización de los catalizadores

Las superficies específicas de los catalizadores determinadas mediante el método de BET se muestran en la Tabla 1. El catalizador con mayor área superficial fue el sólido mesoporoso AIMCM41. La acidez de los catalizadores fue caracterizada en este trabajo empleando la técnica de IR de piridina. La piridina como molécula básica puede interaccionar con centros ácidos de Lewis y Brønsted dando bandas IR características, con lo cual se puede discriminar la naturaleza de sitios ácidos superficiales (Lewis o Brønsted). Los resultados de IR de piridina también se muestran en la Tabla 1. AIMCM41 presentó acidez esencialmente Lewis (de fuerza moderada); HPA/SiO₂ posee mayoritariamente acidez de naturaleza Brønsted y de elevada fuerza ácida; ZSM5 posee ambos tipos de sitios en iguales proporciones y también de elevada fuerza; Mg₅AlO_{6,5} presenta sólo sitios ácidos de naturaleza Lewis (adicionalmente, la presencia de Mg le confiere además propiedades básicas).

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores

Catalizador	SBET (m ² /g)	IR piridina (evacuación 423K)	
		Sitios L	Sitios B
AIMCM41	925	55	15
HPA/SiO ₂	205	15	91
ZSMS	350	341	337
Mg ₅ AlO _{6,5}	202	94	0

De esta forma, los catalizadores seleccionados en este estudio resultaron ser bien diferentes en sus propiedades ácido-base y se estudiará a continuación la influencia de estas propiedades sobre la actividad catalítica en la reacción de alquilación de guaiacol con metanol.

Resultados catalíticos

La alquilación de guaiacol con metanol se estudió en fase gaseosa a 523K y presión atmosférica. Los principales productos formados fueron: veratrol, catecol y metilguaiacol. En las Figuras 2 y 3 se muestra la conversión de guaiacol y las selectividades hacia los distintos productos sobre AIMCM41; HPA/SiO₂; ZSM5 y Mg₅AlO_{6,5} tanto inicialmente como luego de 3 h de reacción. La conversión de guaiacol, fue similar para todos los catalizadores y menor al 10 % en las condiciones empleadas en este estudio; la desactivación observada luego de 3 h de reacción no fue muy importante.

La distribución de los productos, para similares valores de conversión de reactivo, dependió fuertemente de los sitios activos presentes en el catalizador. Mg₅AlO_{6,5} presentó un comportamiento bien diferenciado del resto de los catalizadores ensayados obteniéndose una selectividad del 100% hacia veratrol, que es el producto de la alquilación del grupo OH del guaiacol y nuestro producto de interés. En cambio, los demás sólidos favorecieron mayormente la formación de catecol y en menor proporción formaron veratrol y metilguaiacol. Aún luego de 3 h de reacción, la muestra Mg₅AlO_{6,5} siguió siendo 100% selectiva hacia la formación de veratrol mientras que sobre HPA/SiO₂,

ZSM5 y AIMCM41 la selectividad a veratrol y metilguaiacol disminuyó considerablemente aumentando a su vez la selectividad a catecol.

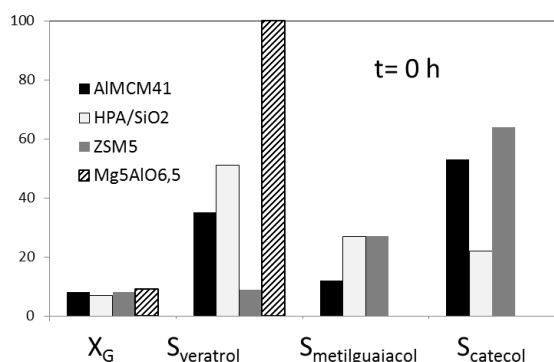


Figura 2. Resultados catalíticos t=0
 [T=523K; P_T=1atm; 0.2 g catalizador, Metanol/Guaiacol 2:1 0,3ml/h; P_{Guaiacol}= 0,014 atm; P_{Metanol}=0,028 atm; P_{Nitrógeno}=0,96 atm]

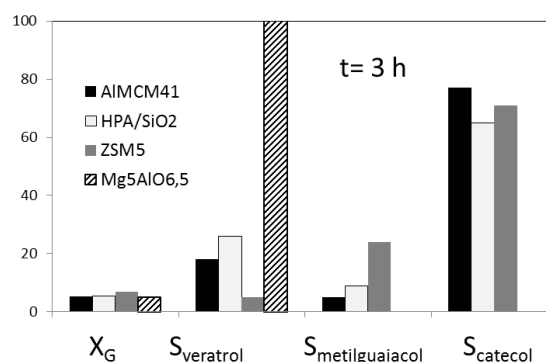


Figura 3. Resultados catalíticos t=3h

Según lo expuesto, se observa que el catalizador Mg₅AlO_{6,5} resultó ser el más adecuado para favorecer la formación de veratrol; probablemente debido a la presencia de pares de sitios ácido-base. Por el contrario, la presencia de sitios ácidos de elevada o moderada fuerza ya sean del tipo Lewis o Brönsted (ZSM5, AIMCM41 y HPA/SiO₂) favoreció la formación de productos indeseables, principalmente catecol.

CONCLUSIONES

La alquilación de guaiacol con metanol en fase gaseosa sobre catalizadores sólidos (AIMCM41; HPA/SiO₂; ZSM5; Mg₅AlO_{6,5}) conduce a la formación de productos O- y C-alquilados (veratrol y metil guaiacol respectivamente) observándose también la formación de catecol mediante reacción de disproporción.

La obtención selectiva de veratrol en las condiciones de reacción estudiadas en este trabajo, fue promovida eficientemente por la muestra Mg₅AlO_{6,5}. Así, se obtuvieron selectividades del 100% hacia veratrol tanto al inicio de la reacción como luego de 3 h cuando se empleó Mg₅AlO_{6,5}. Esta muestra, obtenida por calcinación de una estructura tipo hidrotalcita con relación Mg/Al=5, se caracteriza por la presencia de pares de sitios ácido-base que favorecen la alquilación del grupo OH por sobre la alquilación del anillo aromático. Por el contrario, los demás catalizadores ensayados (conteniendo ya sea, sitios ácidos de Lewis o Brönted casi exclusivamente o bien ambos tipos de sitios y de fuerza ácida moderada o fuerte) formaron como producto principal catecol para niveles de conversión comparables entre sí. De esta forma, el catalizador Mg₅AlO_{6,5} sería un sólido promisorio para reemplazar los catalizadores homogéneos empleados en la actualidad evitando los problemas propios de separación, toxicidad y deposición de residuos y contribuyendo a su vez al diseño de procesos más benignos con el medio ambiente.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Willey-VCH (editor), 7th ed., 2011.