

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería Química

Tesis presentada como parte de los requisitos de la UNL, para la obtención del Grado Académico de

DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

En el campo de: **CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

Título de la Tesis:

“DESARROLLO DE CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS PARA LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS QUÍMICOS VALIOSOS”

Institución donde se realizó: **INCAPE – FIQ (UNL)**

Autor: **LUIS FRANCISCO GONZÁLEZ PEÑA**

Director Tesis: Dr. Carlos R. Apesteguía

Co-Directora Tesis: Dra. Cristina L. Padró

Miembros del Jurado : Titulares: Dr. Horacio Thomas

Dr. Ulises Sedrán

Dr. Luis Cadus

Suplentes: Dra. Laura Corgnalia

Dr. Miguel Baltanas

Fecha de presentación: **Marzo 2012**



*A mi Diosito lindo, y la virgen María
A mi amada esposa, Elisabeth
A mis amados padre y madre,
A mis adorables hermanitos
Yesid, Lincy, y Larry
A mi inocente sobrinito Dereck
A mi familia Alemana
A mis compañeros del GICIC
A todos mis amigos
Argentinos, Colombianos y Alemanes*

Índice

| | | Página |
|--|---|--------|
| Capítulo I: Introducción y Objetivos | | |
| I.1 | Objetivos de la Tesis..... | I-2 |
| I.2 | Introducción..... | I-2 |
| I.2.1 | Importancia del tema..... | I-2 |
| I.2.2 | El mercado de los catalizadores..... | I-7 |
| I.3 | Características generales de las reacciones a estudiar..... | I-8 |
| I.3.1 | Alquilación de fenol con metanol | I-8 |
| I.3.1.a | El mercado de los cresoles..... | I-9 |
| I.3.2 | Acilación de fenol con ácido acético..... | I-10 |
| I.3.2.a | El mercado de las hidroxiacetofenonas..... | I-12 |
| I.3.3 | Deshidratación de ácido láctico..... | I-13 |
| I.3.3.a | El mercado del ácido acrílico..... | I-18 |
| I.4. | Bibliografía..... | I-21 |
| Capítulo II: Estado del arte | | |
| II.1 | Introducción..... | II-2 |
| II.2 | Alquilación de fenol con metanol..... | II-4 |
| II.2.1 | Obtención de cresoles | II-4 |
| II.2.2 | Obtención de cresoles por metilación de fenol..... | II-5 |
| II.3 | Acilación de fenol con ácido acético..... | II-15 |
| II.4 | Deshidratación del ácido láctico..... | II-18 |
| II.5 | Bibliografía..... | II-24 |
| Capítulo III: De la caracterización fisicoquímica | | |
| III.1. | Propiedades Físicas..... | III-2 |
| III.1.1. | Difracción de rayos X..... | III-2 |
| III.1.1.2 | De la técnica de difracción de rayos X..... | III-2 |
| III.1.1.3 | Condiciones experimentales..... | III-2 |
| III.1.2. | Determinación de área superficial específica..... | III-4 |
| III.1.2.1 | Fundamentos del método BET..... | III-4 |
| III.1.2.2 | Condiciones experimentales..... | III-8 |
| III.1.3. | Espectroscopia de absorción atómica..... | III-8 |
| III.1.3.1 | Condiciones experimentales..... | III-10 |

| | | |
|-----------|--|--------|
| III.1.4. | Espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo..... | III-10 |
| III.1.4.1 | Condiciones experimentales para el ICP-MS..... | III-14 |
| III.1.5. | Microscopia de barrido electrónico..... | III-14 |
| III.1.5.1 | Condiciones experimentales..... | III-16 |
| III.2. | Propiedades fisico-químicas..... | III-16 |
| III.2.1. | Desorción de NH ₃ a temperatura programada..... | III-16 |
| III.2.1.1 | Pretratamiento de la muestra a analizar..... | III-17 |
| III.2.1.2 | Adsorción y barrido del NH ₃ | III-18 |
| III.2.1.3 | Desorción a temperatura programada..... | III-20 |
| III.2.1.4 | Determinación de la cantidad y fuerza de los sitios ácidos..... | III-20 |
| III.2.2. | Espectroscopia de IR..... | III-22 |
| III.2.2.1 | Piridina como molécula sonda..... | III-25 |
| III.2.2.2 | Condiciones experimentales..... | III-27 |
| III.2.3. | Oxidación de carbón residual a temperatura programada..... | III-28 |
| III.2.3.1 | Condiciones experimentales..... | III-28 |
| III.3 | Bibliografía..... | III-29 |

Capítulo IV: Preparación y caracterización de catalizadores

| | | |
|-----------|---|-------|
| IV.1. | De los catalizadores..... | IV-2 |
| V.1.1. | Zeolita Y..... | IV-4 |
| IV.1.2. | Zeolita ZSM5..... | IV-5 |
| IV.1.3. | Zeolita BEA..... | IV-6 |
| IV.1.4. | Zeolita KL..... | IV-8 |
| IV.2. | Modificación de la composición química de las zeolitas comerciales.... | IV-9 |
| IV.2.1. | Dealuminización..... | IV-10 |
| IV.2.2. | Intercambio Iónico..... | IV-12 |
| IV.3. | Preparación de los catalizadores..... | IV-13 |
| IV.3.1 | Serie de zeolitas preparadas a partir de zeolitas comerciales..... | IV-13 |
| IV.3.1.1. | Preparación de la serie de zeolitas Zn(x)NaY por intercambio iónico.... | IV-13 |
| IV.3.1.2. | Preparación de la serie de zeolitas Na(x)HY por intercambio iónico.... | IV-15 |
| IV.3.1.3. | Preparación de la serie de zeolitas Zn(x)ZSM5 por intercambio iónico.. | IV-16 |
| IV.3.1.4. | Preparación de la serie de zeolitas Al(x)BEA por dealuminización..... | IV-17 |
| IV.3.2. | Síntesis de zeolitas..... | IV-19 |
| IV.3.2.1. | Síntesis de la zeolita SnBEA: Preparación de la semilla..... | IV-19 |
| IV.3.2.2. | Síntesis de la zeolita SnBEA..... | IV-21 |
| IV.4. | Caracterización de los catalizadores..... | IV-22 |
| IV.4.1. | Análisis Químico..... | IV-22 |
| IV.4.2. | Análisis de superficie de los catalizadores, BET..... | IV-23 |
| IV.4.3. | Difracción de rayos X (DRX)..... | IV-24 |

| | | |
|-----------|---|-------|
| IV.4.3.1. | DRX de zeolitas tipo FAU..... | IV-24 |
| IV.4.3.2. | DRX de zeolitas tipo BEA..... | IV-25 |
| IV.4.3.3. | DRX de zeolitas tipo MFI..... | IV-26 |
| IV.4.3.4. | DRX de zeolitas tipo LTL..... | IV-27 |
| IV.4.4. | Densidad de sitios ácidos (DTP NH ₃)..... | IV-28 |
| IV.4.4.1 | Densidad de sitios ácidos en zeolitas Zn(x)NaY..... | IV-28 |
| IV.4.4.2. | Densidad de sitios ácidos en zeolitas Na(x)HY..... | IV-29 |
| IV.4.4.3. | Densidad de sitios ácidos en zeolitas ZSM5..... | IV-31 |
| IV.4.4.4. | Densidad de sitios ácidos en zeolitas Al(x)BEA..... | IV-32 |
| IV.4.5. | Naturaleza de sitios ácidos (IR de piridina)..... | IV-34 |
| IV.4.5.1. | Naturaleza de sitios ácidos en zeolitas Zn(x)NaY..... | IV-34 |
| IV.4.5.2. | Naturaleza de sitios ácidos en zeolitas Na(x)HY..... | IV-36 |
| IV.4.5.3. | Naturaleza de sitios ácidos en zeolitas ZSM5..... | IV-39 |
| IV.4.5.4. | Naturaleza de sitios ácidos en zeolitas Al(x)BEA..... | IV-42 |
| IV.5 | Resumen del capítulo..... | IV-43 |
| IV.6 | Bibliografía..... | IV-44 |

Capítulo V: Alquilación de fenol con metanol

| | | |
|--------|---|------|
| V.1. | Introducción..... | V-2 |
| V.2. | De la reacción de alquilación..... | V-4 |
| V.3. | Resultados catalíticos..... | V-5 |
| V.3.1. | Zeolitas Zn(x)NaY y Na(x)HY..... | V-5 |
| V.3.2. | Zeolitas Al(x)BEA..... | V-9 |
| V.3.3. | Discusión de los resultados..... | V-11 |
| V.3.4. | Desactivación de los catalizadores..... | V-13 |
| V.4 | Conclusiones del capítulo..... | V-16 |
| V.5 | Bibliografía..... | V-17 |

Capítulo VI: Acilación de fenol con ácido acético.

| | | |
|---------|---|-------|
| VI.1. | Introducción a la reacción de acilación de fenol con ácido acético..... | VI-2 |
| VI.2. | Descripción del equipo de reacción..... | VI-4 |
| VI.3. | Evaluación de la actividad catalítica..... | VI-6 |
| VI.3.1. | Resultados catalíticos..... | VI-6 |
| VI.3.2. | Discusión de los resultados..... | VI-9 |
| VI.3.3. | Desactivación de los catalizadores..... | VI-11 |
| VI.4. | Conclusiones del capítulo..... | VI-13 |
| VI.5. | Bibliografía..... | VI-15 |

Capítulo VII: Deshidratación del ácido láctico

| | | |
|----------|---|--------|
| VII.1. | De la reacción..... | VII-2 |
| VII.2. | Puesta en marcha de la reacción..... | VII-4 |
| VII.2.1. | Identificación y cuantificación de productos..... | VII-8 |
| VII.2.2. | Factores de respuesta..... | VII-10 |
| VII.2.3. | Identificación de productos desconocidos..... | VII-11 |
| VII.3. | Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores..... | VII-13 |
| VII.3.1 | Blanco de la reacción..... | VII-14 |
| VII.3.2 | Reproducibilidad de los resultados catalíticos..... | VII-15 |
| VII.3.3 | Estudio de la temperatura de reacción..... | VII-16 |
| VII.3.4 | Resultados catalíticos empleando distintos sólidos ácidos..... | VII-18 |
| VII.4. | Discusión de resultados..... | VII-21 |
| VII.5. | Conclusiones..... | VII-23 |
| VII.7. | Bibliografía..... | VII-24 |

Capítulo VIII: Conclusiones

| | | |
|--------|-------------------------------|--------|
| VII.1. | Conclusiones de la Tesis..... | VIII-2 |
| VII.2. | Tareas a futuro..... | VIII-6 |

Capítulo I: Introducción y Objetivos

I.1 Objetivos de la Tesis

I.2 Introducción

I.2.1 Importancia del tema

I.2.2 El mercado de los catalizadores

I.3 Características generales de las reacciones a estudiar

I.3.1 Alquilación de fenol con metanol

I.3.1.a El mercado de los cresoles.

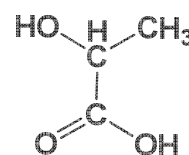
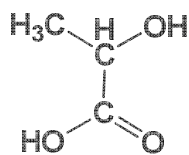
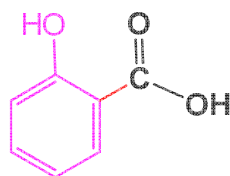
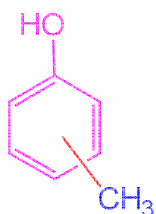
I.3.2 Acilación de fenol con ácido acético.

I.3.2.a El mercado de las hidroxiacetofenonas.

I.3.3 Deshidratación de ácido láctico

I.3.3.a El mercado del ácido acrílico

I.4 Bibliografía



I.1 Objetivos de la Tesis

En esta tesis doctoral se estudia la regulación y control de la densidad, naturaleza y fuerza de los sitios activos superficiales de catalizadores ácidos, en especial zeolitas, a fines de utilizarlos eficientemente en la síntesis de productos químicos valiosos empleados en las industrias farmacéutica, alimenticia, petroquímica, de fragancias y de química fina. Específicamente, se busca controlar, sea por síntesis directa o por regulación post-síntesis, la distribución superficial de sitios Brønsted y Lewis del catalizador a los fines de optimizar la actividad y selectividad de reacciones seleccionadas de alquilación, acilación y deshidratación, en fase gas. Las reacciones seleccionadas son la deshidratación del ácido láctico para producir ácido acrílico, (base para el poli metil-metacrilato. Acrílico), la alquilación de fenol con metanol para sintetizar cresoles (intermediarios en la síntesis de protectores solares, agroquímicos, antioxidantes, perfumes y fármacos), y la acilación del fenol con ácido acético para la producción de hidroxiacetofenonas (valiosos compuestos intermediarios en la síntesis de importantes fármacos y fragancias).

I.2 Introducción

I.2.1 Importancia del tema

Los catalizadores sólidos se han utilizado comercialmente por más de un siglo. La síntesis exitosa de NH_3 por el método Haber-Bosch data de 1908 y es considerada el nacimiento de la catálisis industrial moderna. La industria catalítica ha crecido desde entonces hasta el punto de que algunos mercados de catalizadores se consideran maduros; sin embargo la mayoría continúan creciendo a un ritmo moderado, a menudo asociados al crecimiento del PIB del país. Como siempre ha sido el caso de las

industrias innovadoras, muchas oportunidades están por ser exploradas. Por ejemplo, el desarrollo de catalizadores de polimerización, catalizadores que mejoren rendimientos en química fina, y catalizadores que mejoren las condiciones de operación y conviertan procesos contaminantes en procesos más amigables con el medio ambiente.

Los catalizadores ácidos promueven gran cantidad de reacciones químicas de importancia industrial. Si consideramos el impacto económico global de los catalizadores ácidos, es posible afirmar que son los catalizadores más importantes de uso hoy en día [1]. Las propiedades catalíticas de un sólido ácido dado son determinadas por el número, tipo y fortaleza de los sitios ácidos superficiales. En particular, las zeolitas son ampliamente usadas en el craqueo de petróleo, la producción de combustibles, oligomerización de olefinas, síntesis e isomerización de xilenos [2]. Las zeolitas juegan un papel importante en 103 de 127 procesos industriales donde sólidos ácidos actúan como catalizadores [3]. Las zeolitas sintéticas con capacidad elevada para el intercambio iónico son de interés industrial dadas sus propiedades como adsorbentes e intercambio de iones. Cuando la estructura de la zeolita contiene una cantidad igual de átomos de Al y Si, cada átomo de oxígeno esta enlazado a un átomo de Al, y a un átomo de Si, alcanzando las cavidades de la zeolita la densidad máxima posible para la retención de cationes. En la industria de los detergentes, un nicho importante para la industria de las zeolitas sintéticas, la capacidad de intercambio catiónico en la zeolita determina el contenido final de iones Ca y Mg (“agua dura”) y de iones Na (“agua suave”).

En aplicaciones catalíticas, es necesario que las zeolitas tengan elevada capacidad de interacción con el medio de reacción. Por otra parte, el alto contenido de Si en la estructura zeolítica proporciona resistencia térmica, lo cual es conveniente dada la gran cantidad de procesos catalíticos industriales que se llevan a cabo a altas

temperaturas; además confiere estabilidad a la zeolita al momento de cumplir con los ciclos de regeneración. Una alta dispersión de protones ácidos garantiza que cada sitio protónico contenga la mayor fuerza ácida posible [4]. Los esfuerzos de la industria en investigación están enfocados en modificar estos sitios ácidos de manera de mejorar selectividades y rendimientos en las reacciones de interés.

También cabe destacar la continua investigación para desarrollar nuevas estructuras zeolíticas; el número de estructuras de las zeolitas sintéticas comercializadas se ha triplicado en las dos últimas décadas. Esto es debido a que frecuentemente un pequeño cambio en la estructura morfológica de los canales y cavidades de la zeolita determina el éxito o fracaso de adsorción o conversión catalítica frente a una reacción dada. La particular estructura molecular de la zeolita conduce frecuentemente a la formación selectiva de productos, dado que las limitaciones espaciales (determinadas por el tamaño de los canales zeolíticos) permite orientar la síntesis de productos según sus dimensiones. Esto coloca de manifiesto la importancia del tamaño de poro y la forma de los canales frente a la adsorción y las aplicaciones catalíticas. La asociación internacional de zeolitas ha recopilado y caracterizado las estructuras moleculares de zeolitas conocidas en un código oficial de tres letras [5]. Actualmente dicha base contiene 201 estructuras diferentes, de las cuales se han producido más de 53000 publicaciones científicas en las últimas 4 décadas, y cerca del 12% es dedicado a la catálisis (ver Tabla I-1).

Básicamente, la mayoría de las zeolitas son sintetizadas disolviendo una fuente de Al y una fuente de Si en un medio acuoso, fuertemente básico. La relación Si/Al, la solubilidad, la naturaleza de los cationes presentes en el medio acuoso, la temperatura y presión del sistema, son entonces los factores determinantes del tipo de gel que luego formará la estructura zeolítica buscada [6]. Hasta la fecha, las zeolitas sintéticas no

presentan peligro alguno para la salud, sin embargo se han encontrado zeolitas con morfologías tipo fibras cristalinas, que son altamente formadores de carcinomas. Al parecer estas zeolitas requieren la presencia de un metal de transición para alcanzar su máximo potencial como generador de cáncer [7-8]. Actualmente no hay ninguna zeolita sintética comercial que pueda contener una morfología tipo fibra.

Muchos estudios han sido realizados empleando zeolitas de origen natural, pero a nivel industrial la necesidad de aprovisionamiento continuo del material y de su reproducibilidad químico-estructural deja a las zeolitas naturales en desventaja frente a las zeolitas de origen sintético. En el año 2011, se encuentran más de 200 estructuras moleculares registradas por la IZA; de ellas, cerca de 16 tipo de zeolitas sintéticas son de interés comercial por sus aplicaciones en la industria. La zeolita sintética menos costosa (teniendo en cuenta el valor monetario de las etapas involucradas en la síntesis, tales como temperatura, presión, soporte orgánico, reactivos, eficiencia del proceso, procesos post-síntesis, calcinaciones, intercambios iónicos, etc.) es la zeolita tipo FAU, la cual representa más del 95% del mercado de catálisis. La producción de gasolina demanda grandes cantidades de zeolita FAU utilizando el proceso de craqueo catalítico.

En la Tabla I-1 se muestran las publicaciones realizadas sobre zeolitas durante los últimos 40 años [9,10]. De la totalidad de publicaciones sobre zeolitas, un 10 % está relacionado con procesos catalíticos, de los cuales Argentina está en 6 lugar a nivel mundial teniendo en cuenta la totalidad de las publicaciones. Se observa el aumento paulatino de publicaciones relacionadas con zeolitas y catálisis conforme aumenta el tiempo, y una clasificación por áreas de investigación de las 6664 publicaciones en catálisis y zeolitas. Además se muestra el número de publicaciones relacionadas con la catálisis y las estructuras estudiadas en esta tesis y su relación con las pruebas catalíticas (alquilación, acilación y deshidratación).

Tabla I-1. Resumen del número de publicaciones científicas con zeolitas en los últimos 40 años.

| País | Zeolitas | Catálisis con Zeolitas | Año | Zeolitas | Zeolitas y Catálisis |
|------------------|------------|------------------------|-------|----------|----------------------|
| Estados Unidos | 8912 | 932 | | | |
| China | 6088 | 778 | 2012 | 199 | 10 |
| Japón | 4216 | 512 | 2011 | 2712 | 271 |
| Alemania | 3691 | 465 | 2010 | 2650 | 308 |
| Argentina | 308 | 50 | 2009 | 2719 | 548 |
| Total países | 53235 | 6664 | Total | 53235 | 6664 |

| Área de investigación | Publicaciones |
|----------------------------|---------------|
| Química | 3055 |
| Ciencias de los materiales | 1017 |
| Ingeniería | 728 |
| Medio ambiente | 639 |
| Energía | 541 |
| Física astronomía | 269 |
| Ingeniería química | 355 |
| Otros | 60 |
| Total | 6664 |

| Artículos publicados sobre zeolitas y catálisis | |
|---|------|
| MFI | 1409 |
| BEA | 781 |
| FAU | 378 |
| KL | 40 |

| Reacción | Tipo zeolitas | | | |
|----------------|---------------|-----|-----|-----|
| | Zeolitas | MFI | BEA | FAU |
| Alquilación | 453 | 64 | 112 | 16 |
| Acilación | 64 | 8 | 31 | 5 |
| Deshidratación | 185 | 31 | 27 | 10 |

Los estudios publicados y clasificados en la Tabla I-1 permiten inferir que las publicaciones sobre temas específicos como actividad catalítica en zeolitas disminuyen conforme aumenta el grado de especificidad. Argentina tiene un nicho clave para el estudio de catalizadores sintetizados y modificados, dado que algunas refinerías utilizan como aditivos al proceso catalítico generado por la zeolita FAU zeolitas tipo MFI. Las

zeolitas sintéticas con un mayor impacto desde el tipo de vista de química fundamental serian las zeolitas FAU, MFI, BEA.

El proceso de síntesis de las zeolitas tipo FAU es más económico que la modificación de zeolitas tipo MFI, porque las primeras pueden ser sintetizadas en presión atmosférica, mientras que estas últimas requieren presión, y mayores temperaturas. Las zeolitas BEA son más costosas en términos de producción comparando con la zeolita MFI, dado el requerimiento de una estructura orgánica que promueva el auto-ensamblado de la estructura zeolítica; este requerimiento eleva el costo de producción considerablemente, representando el 80% del costo de las materias primas para síntesis asociados a la plantilla orgánica, que luego además deberá ser calcinada hacia CO_x para su total degradación.

1.2.2 El mercado de los catalizadores

Los catalizadores para las industrias química, petroquímica, y de refinación de petróleo constituyen un importante negocio en el mundo. Se estima que las ventas totales comerciales de catalizadores en USA durante 2010 fueron alrededor de US\$ 4 mil millones, y se prevé que aumente a una tasa de crecimiento anual compuesto del 2,5%, hasta alcanzar más de US\$ 4,6 mil millones en el 2015 [11-12]. La industria relacionada con la polimerización es el segmento industrial que más catalizadores consume, con un mercado de alrededor de US\$ 1.3 mil millones y una tasa compuesta anual ligeramente superior. Los catalizadores para la refinación del petróleo corresponden a un mercado más pequeño con US\$ 400 millones en ventas durante 2010, pero también se prevé crecimiento de este mercado con una tasa del 2.5% anual [11]. El crecimiento será estimulado por la creciente demanda de catalizadores para producir combustibles líquidos, además de nuevos reglamentos para la reducción drástica en el contenido de

azufre en los combustibles y la incorporación de tecnologías más limpias a procesos industriales. Argentina actualmente no tiene producción nacional de catalizadores. Sin embargo, la empresa alemana *Evonik Degussa* anunció recientemente la instalación de una planta de catalizadores a emplearse en la producción de biodiesel, aprovechando las ventajas comparativas de Argentina en este tema. La planta elaborará metilato de Na, catalizador empleado para producir biodiesel a partir de aceites vegetales. La capacidad anual de la planta será de más de 60.000 toneladas al año de catalizador, demandará una inversión de US\$ 30M utilizando tecnología de punta y estará destinada a cubrir la demanda de América del Sur, principalmente de Argentina y Brasil. En cuanto a la ubicación, será en cercanías de la ciudad de Rosario [13].

I. 3 Características generales de las reacciones a estudiar

I.3.1 Alquilación de fenol con metanol

La alquilación de fenol con metanol en fase gas para producir cresoles ha sido ampliamente estudiada utilizando sólidos ácidos. En particular, se han empleado zeolitas HY [14], HZSM5 [15] y HBeta [16]. En todos los casos, se obtuvo una mezcla de productos rica en o-cresol y/o anisol y cantidades menores de p-cresol. También se ha utilizado Al-MCM-41 [17], con el objetivo de producir selectivamente o-cresol, y zeolita MCM-22 [18], con el propósito de aumentar la selectividad a p-cresol por selectividad de forma. Realizando un análisis general de toda la bibliografía disponible, puede afirmarse que los catalizadores ácidos forman tanto productos provenientes de la O-alquilación como de la C-alquilación, en proporciones que dependen del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción. Aunque la selectividad hacia p-cresol aumenta claramente en comparación con el uso de catalizadores básicos a 400°C, las relaciones p-/o-cresol obtenidas hasta el momento no son mayores a la unidad para

rangos de conversión de fenol significativos y el rendimiento de p-cresol obtenido resulta bajo como para que el proceso sea viable a nivel industrial. En esta investigación, se modificará la distribución y fuerza de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted de zeolitas del tipo FAU, MFI y BEA con el fin de promover la formación selectiva de cresoles. Para ello, se realizará un detallado estudio previo con el fin de determinar el mecanismo de reacción y los requerimientos de naturaleza y fuerza ácida superficial.

I.3.1.a El mercado de los cresoles.

La producción total de cresoles durante 1998 en USA, Europa, Sudáfrica y Japón fue estimada en 175000 ton, de las cuales 100000 ton fueron obtenidas por vía sintética y la cantidad restante fue obtenida a partir de carbón y efluentes de refinerías [19]. En ese año, aproximadamente 42000 ton fueron producidas en USA, 50000 en Europa, 25000 en Sudáfrica y 58000 en Japón.

No existen plantas productoras de cresol en la Argentina, por lo que todo el cresol utilizado en la industria a nivel nacional es importado. De acuerdo con los datos estadísticos de los organismos nacionales [20,21], se deduce que la cantidad de cresoles importados por Argentina en los pasados 10 años oscila entre 200 y 350 kg de cresol por año, registrándose un mayor consumo en los últimos años. Empresas como *Merck*, *Sigma-Aldrich*, *Interchemistry S.A.*, *Aventis*, entre otros son los mayores importadores de cresoles. El costo de los cresoles varía considerablemente dependiendo del grado de pureza y la mezcla racémica de los isómeros; el costo se eleva si es un isómero puro. Esto debido a la dificultad en la separación de los isómeros para y meta debido a sus cercanos puntos de ebullición. La relación de costos para p-cresol, m-cresol y o-cresol

es de 440, 180 y 235 US\$/kg respectivamente (98%, cotizado por *Sigma-Aldrich* en el segundo periodo del 2011).

I.3.2 Acilación de fenol con ácido acético.

Las cetonas aromáticas son productos de gran interés en química fina debido a su empleo como intermediarios en la síntesis de perfumes y fármacos. En particular, los isómeros orto-hidroxiacetofenona (o-HAP) y para-hidroxiacetofenona (p-HAP) son ampliamente utilizados en la síntesis de aspirina y paracetamol (4-acetoaminofenol, acetaminofen) [22], respectivamente. La o-HAP es, además, un compuesto intermediario en la producción de warfarina [23], un conocido anticoagulante, y flavononas, vía una condensación de tipo *Claisen Schmidt* [24, 25]. Las hidroxiacetofenonas se producen comercialmente en fase líquida, vía el rearreglo de Fries del acetato de fenilo, y empleando catalizadores homogéneos tales como haluros metálicos (AlCl_3) o ácidos minerales como HF o H_2SO_4 , los cuales provocan problemas de toxicidad, corrosión y eliminación de residuos. En los últimos años se ha observado un considerable esfuerzo en la búsqueda por reemplazar las tecnologías tradicionales por un proceso que emplee catalizadores ácidos sólidos, fácilmente separables y reutilizables [26]. Se ha encontrado que sólidos ácidos fuertes, tales como resinas iónicas, Nafion y heteropoliácidos, presentan moderada actividad y forman preferencialmente p-HAP, pero producen también cantidades importantes de fenol y se desactivan rápidamente debido a la formación de coque [27]. El acetato de fenilo vía rearreglo de Fries ha sido investigado en fase gas a temperaturas entre 420°C y 250°C utilizando zeolitas ácidas [28-30]. Se encontró que la síntesis de o-HAP es favorecida en estas condiciones de reacción, pero con la formación simultánea de cantidades significantes de subproductos fenólicos. Estudios previos han informado que zeolitas

comerciales tipo MFI forman o-HAP con altos rendimientos [29]; en contraste, ha sido informado que se puede obtener alta selectividad hacia p-HAP bloqueando la superficie externa de la zeolita $H_3PO_4/ZSM5$ [30]. Sin embargo, en todos los casos se observa una desactivación pronunciada durante la reacción.

Las hidroxiacetofenonas se producen también mediante la acilación de fenol con ácido o anhídrido acético, en fase líquida o gas (fig. I-1). Nuestro grupo ha investigado,

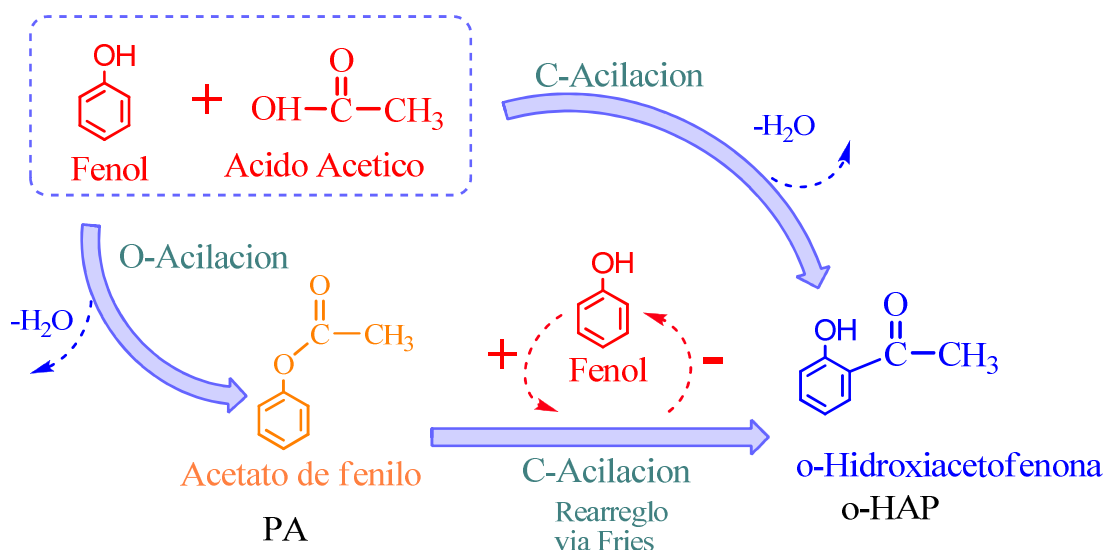


Figura I-1. Mecanismo de reacción para acilación de fenol con ácido acético.

en particular, el mecanismo de la reacción y los requerimientos de fuerza, naturaleza y densidad de sitios ácidos superficiales para promover selectivamente la síntesis de o-HAP por acilación de fenol con ácido acético en fase gas [31-33]. Esta reacción también fue estudiada por otros grupos de trabajo, los cuales encontraron que sólidos ácidos como Al-MCM-41 y zeolita HZSM5 forman preferencialmente o-HAP, a temperaturas entre 250°C y 300°C; pero los rendimientos hacia o-HAP fueron moderados por la paralela formación del acetato de fenilo [34,35].

Es necesario entonces desarrollar catalizadores más activos y estables con el fin de promover la síntesis de o-HAP por acilación del fenol. En particular, aumentar el

conocimiento de los requerimientos exactos de fuerza, naturaleza y densidad de sitios ácidos superficiales para promover la C-acilación de la molécula del fenol en la posición orto y para el aumento del rendimiento de la o-HAP.

I.3.2.a El mercado de las hidroxiacetofenonas.

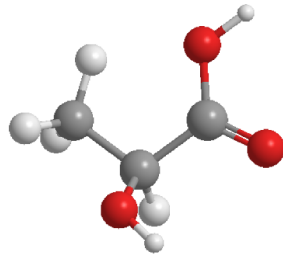
El consumo de hidroxiacetofenonas está en relación con el consumo de Aspirina, que se estima en aproximadamente 100 millones de aspirinas por día. Consecuentemente, es uno de los fármacos más usados en el mundo, con un consumo estimado de 40.000 toneladas métricas anuales. En el año 2008, el 85% de la producción mundial de ácido acetilsalicílico se realizó en Langreo, España, en una planta química de la empresa multinacional Bayer [36]. Desde allí se envía a diferentes partes del mundo donde se preparan los comprimidos y diferentes formas farmacéuticas en las que se vende *Aspirina*. No existen plantas productoras de hidroxiacetofenonas en la Argentina; luego, todos los productos provenientes de la hidroxiacetofenona utilizados en la industria de la química fina, farmacéutica, alimentos y agroindustrial a nivel nacional son importados. De acuerdo con los datos estadísticos de los organismos nacionales (*scavage* y *AFIP*) se deduce que la cantidad de warfarina, y principios activos de plaguicidas agroquímicos importados por Argentina en los pasados 10 años arrojan un valor de 141.433 US\$, mientras que las importaciones de ácido acetilsalicílico han arrojado un valor de 37.283.821 US \$ registrándose mayor consumo en los últimos años. Es estratégico el desarrollo de tecnologías que permitan la implementación y suplantación de las importaciones.

I.3.3 Deshidratación de ácido láctico

El ácido láctico (AL) fue descubierto hacia 1780 por el químico sueco *Carl Wilhelm Scheele* obteniéndose a escala industrial hacia 1880 en USA. Sus principales aplicaciones industriales se han basado en suplencia de necesidades en sectores como [37]:

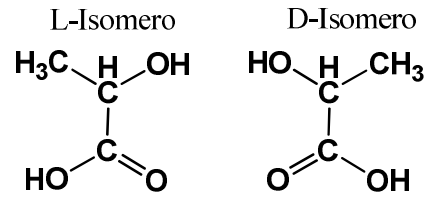
- Alimenticia (acidulante, saborizante, emulsificante, y conservante)
- Farmacéutico (humectantes y pomadas de uso tópico)
- Cosmético (usos como emulsificante en forma de en éster)
- Plásticos (aditivo, agente de terminado, como disolvente en forma de éster)

Básicamente existen dos procesos básicos de obtención de ácido láctico (AL) que consisten en rutas químicas y biotecnológicas. Actualmente la industria biotecnológica produce más del 95 % del consumo mundial de AL. Se basa en la fermentación de carbohidratos con bacterias y hongos, aunque industrialmente está más extendida la fermentación vía bacteriana. El ácido láctico es un ácido orgánico con tres carbonos: en un terminal, el átomo de carbón es parte del grupo carboxílico; el otro átomo de carbón terminal es parte de un metilo; y el átomo de carbón central está unido a un grupo alcohol por tener estas características polares es muy soluble en agua, existen dos esteroisómeros del ácido láctico (ver figura I-2a). El AL es quiral y en solución acuosa se pueden encontrar dos isómeros ópticos, uno es el dextrógiro ácido d-ácido láctico (en este caso, el ácido (R)-láctico); el otro es el levógiro ácido l-ácido láctico (en este caso, ácido (S)-láctico) (fig. I-2b). En esta tesis se trabajó con la mezcla racémica (cantidades idénticas de estos isómeros) llamada también *d,l-ácido láctico*.



a.

Figura I-2. Ácido Láctico (a), quiralidad del ácido láctico

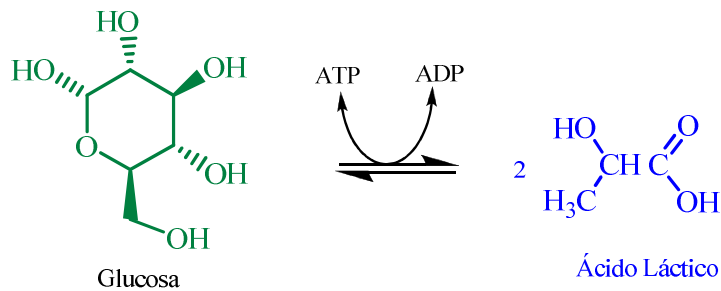


b.

Ácido Láctico

El mecanismo de reacción que realiza la bacteria para la descomposición de la glucosa hasta AL es primero por medio de glucólisis o vía de *Embden-Meyerhof*. Es un conjunto de reacciones anaerobias que tienen lugar en el hialoplasma celular, en la cual se degrada la glucosa (6 C: 6 átomos de carbono), transformándola en dos moléculas de ácido pirúvico (3 C). La glucólisis es utilizada por casi todas las células como medio para obtener energía (a través de los azúcares). Cualquiera que sea la fuente de glucosa utilizada (biomasa), el resultado final será la obtención de ácido pirúvico, ATP y NADH^+ , H^+ . Cuando se emplea fermentación por medio de bacilos lácticos, estos convierten al ácido pirúvico hacia ácido láctico como se muestra en la figura I-3.

a.



ATP : Adenosín trifosfato

ADP: adenín-dinucleótido fosfato

b.

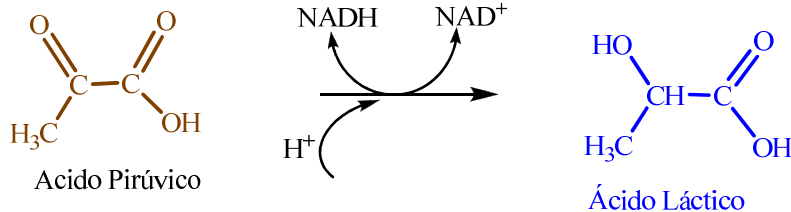


Figura I-3. Glucólisis hacia AL (a.), Conversión del ácido pirúvico a AL (b.)

Se llama fermentación a un conjunto de rutas metabólicas, que se realizan en el hialoplasma, por las cuales ciertos organismos obtienen energía por la oxidación incompleta de compuestos orgánicos. Los electrones liberados en esta oxidación no son llevados al oxígeno molecular (tal como ocurre en la respiración celular), sino que son aceptados por un compuesto orgánico sencillo que es el producto final de la fermentación. La principal ventaja de la ruta de síntesis de AL usando la biotecnología, es la obtención de AL en sus formas enantioméricas, y no como mezcla racémica, tal y como ocurre en la vía química. Dentro de principales desventajas se encuentran los largos tiempos de fermentación (6 días) y bajas productividades (1.35 g/L/h).

Las característica que presentan las cepas bacterianas para producción de AL es que todas son termófilas, de fermentación rápida, y que permiten que el uso de sustratos baratos (sacarosa de caña de azúcar, de remolacha azucarera entre otros). Es aquí donde la república Argentina como productor de biomasa, tiene una ventaja comparativa frente a otros países dado que en su territorio se produce, con mínima adición de nutrientes, una importante cantidad de biomasa a la cual se le puede dar valor agregado por medio de la transformación química, ver (Tabla I-2).

Algunos de los sustratos más empleados en la fermentación láctica son: sacarosa de caña de azúcar, y de remolacha azucarera, lactosa de lacto-sueros y dextrosa de almidones hidrolizados. Los procesos comerciales de obtención de AL por fermentación se basan en la utilización de bacterias lácticas de las cuales hay más de 120 especies.

Tabla I-2. Producción argentina de vegetales

| Producto | Área sembrada. Miles de Ha. | Cantidad. Miles de ton. | Porcentaje de producción mundial* |
|-----------------|--|------------------------------------|--|
| Soya | 16150 | 47600 | 22 |
| Maíz | 2790 | 21800 | 2.8 |
| Caña de azúcar | 305 | 20480 | 1.3 |
| trigo | 5507 | 14550 | 2.4 |
| girasol | 2410 | 3605 | 13.4 |
| Sorgo | 590 | 3000 | 4.6 |
| Uva | 219 | 2779 | 4.2 |
| papa | 83 | 2558 | 0.8 |
| limón | 42 | 1504 | 11.5 |
| Cebada | 338 | 1268 | 1 |
| Manzana | 40 | 1220 | 1.9 |
| Arroz | 170 | 1060 | 0.2 |
| Naranja | 51 | 938 | 1.5 |
| Hierba mate | 166 | 783 | 50.3 |
| Cebolla | 30 | 735 | 1.2 |
| Tomate | 20 | 687 | 0.5 |
| Maní | 212 | 575 | 1.7 |
| Algodón | 393 | 550 | 0.8 |
| Pera | 19 | 510 | 2.5 |
| Mandarina | 36 | 432 | 1.6 |
| Frijoles | 251 | 328 | 1.7 |
| Zapallo | 20 | 325 | 4.1 |
| Te verde | 36 | 292 | 0.8 |
| Melón | 12 | 273 | 5.4 |
| Melocotón | 29 | 272 | 1.6 |
| Zanahoria | 11 | 268 | 1 |
| Avena | 138 | 243 | 1 |
| Tabaco | 83 | 161 | 2.5 |
| Ajo | 14 | 136 | 0.9 |
| Total | 30165 | 128932 | |

* Datos para el 2009 recopilados de la pagina web AFIP, scavage.com.ar (09-11-11) [21-22].

La definición de bacterias lácticas no es clara aun, sin embargo se define como láctica a toda bacteria, que bajo condiciones normales de vida descompone el azúcar hacia ácido láctico como producto mayoritario. Las bacterias lácticas son encontradas en la zona bucal, flora intestinal y zona vaginal de mamíferos. Dentro de las bacterias

utilizadas comercialmente para la obtención de AL a escala industrial se tienen las especies mostradas en la Tabla I-3:

Tabla I-3. Producción de ácido láctico por cepas de bacilos a nivel industrial.

| Especie bacteriana | Producto mayoritario | Referencia |
|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| Lactilobacillus Cassei | L(+) Láctico | [27] |
| Lactilobacillus delbrueckii | | [28] |
| Lactilobacillus acidophilus | DL Láctico | [29] |
| Lactilobacillus helveticus | | [30] |
| Lactilobacillus vulgaris | D(-) Láctico | [31] |
| Lactilobacillus lactis | | [32] |

El ácido láctico como plataforma base de carbono para la obtención de productos que actualmente provienen del petróleo, o que podrían desplazar productos provenientes de recursos no renovables, ha sido explorado por algunos autores. Dentro de los productos obtenidos a partir del ácido láctico, el polímero poliláctico (PLA), ha tenido un éxito marcado en las economías de primer mundo que buscan políticas amigables con el medio ambiente debido a que es biodegradable. A partir del ácido láctico se pueden producir otros productos no menos importantes, como la 2,3 pentanodiona, utilizada en la industria de la química fina, sales del ácido láctico como lacturos, utilizados en la industria alimenticia y de polímeros, y ácido acrílico. Para el desarrollo de esta tesis se escogió el ácido láctico como plataforma para la producción de ácido acrílico, el cual actualmente se obtiene a partir de recursos fósiles.

En la deshidratación del ácido láctico se obtienen también dímeros. El PLA de alto peso molecular se produce a partir del éster de dilactato (lacturo) por polimerización por apertura de anillo usando por lo general un octoato de estaño como catalizador (a nivel laboratorio se emplea comúnmente cloruro de estaño (II)). Bajo este

mecanismo no se genera agua adicional; por lo tanto, puede obtenerse una amplia gama de polímeros con diferentes pesos moleculares. Generalmente se parte de una mezcla racémica de ácidos láctico L y D, lo cual conduce a la síntesis de poliácidos-DL-láctico (PDLAL), que es amorfo. El uso de catalizadores estéreo-específicos puede llevar a PLA heterotáctico de mayor cristalinidad. El grado de cristalinidad y otras muchas características importantes, es en gran parte controlado por la relación de enantiómeros D y L que se utiliza, y en menor medida del tipo de catalizador utilizado.

I.3.3.a El mercado del ácido acrílico

El ácido acrílico es un producto químico considerado “commodity”. El 75% de la producción de ácido acrílico es convertido directamente en ésteres de acrilato, el cual es utilizado en la industria de los adsorbentes y el resto es purificado en ácido acrílico glacial. El ácido acrílico y sus ésteres son comercializados en su mayoría por *Rohm and Haas* y se estima que tienen un crecimiento de 4% por año, siendo el acrilato de butilo el más importante de los ésteres. En la Tabla I-4 se muestran los productores de ácido acrílico en Estados Unidos. La producción de ácido acrílico en este país representa cerca del 40% de la producción a nivel mundial. La capacidad mundial de producción es de 4.4 millones de toneladas métricas por año con un incremento anual del 4% [44].

La República Argentina tiene un rol de país comercializador, donde se agrega valor al ácido acrílico y sus derivados. En Argentina se importa todo el ácido acrílico, se modifica la materia prima y se exporta a países limítrofes (ver Tabla I-5). La producción de ácido acrílico a partir de biomasa constituye un interesante desafío económico y de alto impacto ambiental, dado que el proceso utilizaría materia prima renovable.

Tabla I-4. Productores de ácido acrílico y sus capacidades en Estados Unidos por año

| Productores | Capacidad (10 ⁶ Kg) |
|--|--------------------------------|
| BASF, Freeport, Texas. | 272.85 |
| American Acryl, Pasadena, Texas. | 148.82 |
| Celanese, Clear Lake, Texas. | 359.66 |
| Dow Chemical, Taft, Louisiana. | 135.18 |
| Rohm and Haas/StoHaas, Deer Park, Texas. | 710.65 |
| <i>Total</i> | 1627.18 |

La implementación del proceso para producción de AL requiere básicamente dos etapas de acuerdo a las calidades del ácido láctico que se necesiten producir. Así, se produce AL de calidad técnica de 44 % de concentración acuosa y AL aproximadamente del 27 % que sometido a proceso de purificación y de concentración satisface el grado de calidad farmacéutica y alimenticia.

Tabla I-5 Importaciones y exportaciones de ácido acrílico y derivados en Argentina.

| País de procedencia | Cantidad Kg | Valor final (USD) |
|---------------------|-------------|-------------------|
| Estados Unidos | 97495 | 175495 |
| China | 33000 | 106101 |
| Francia | 1290 | 3870 |
| Italia | 1000 | 3939 |
| Total | 132785 | 282407 |

| País de destino | Cantidad Kg | Valor declarado final (USD) |
|-----------------|-------------|-----------------------------|
| Uruguay | 72348 | |
| Brasil | 44152 | 10262118 |
| Chile | 16286 | |
| Total | 132785 | |

El proceso comienza con la inoculación en laboratorio de los microorganismos, donde estos se desarrollan durante un día hasta la duplicación de la masa celular. Luego pasa a los fermentadores donde en condiciones anaeróbicas y en una reacción que dura 3 días, se produce la reacción dextrosa (*Biomasa*) hacia AL. Una reacción inmediata a la formación del ácido es la formación de la sal lactato de calcio debido a la presencia del carbonato presente en el medio de cultivo. La suspensión de lactato de calcio, carbonato sin reaccionar y masa celular se acondiciona con cal hidratada hasta llegar a pH 10. A su vez, se eleva la temperatura de manera de coagular la proteína presente en la suspensión. Luego se sedimenta la suspensión durante 5 horas.

Los barros son centrifugados y descargados en un tanque blanqueador. El líquido clarificado del sedimentador se traslada al blanqueador donde se lo trata con carbón activado. El material resultante de la centrifugación pasa por un equipo evaporador en el que la concentración pasa de 14% a 32% de lactato de calcio. En un tanque de acidificación, con el agregado de ácido sulfúrico, se transforma el lactato de calcio en ácido láctico [44]. La suspensión formada se centrifuga y a medida que transcurre la filtración, se va retirando el ácido láctico necesario para la purificación y transformación en ácido láctico de calidad farmacéutica y alimenticia. El ácido láctico restante, ingresa al evaporador en el que alcanza una concentración final del 44% en medio acuoso.

El estudio de sólidos ácidos que transformen el AL hacia ácido acrílico estableciendo una plataforma de química verde es novedoso, y el entendimiento de los mecanismos de reacción suma pautas para una estrategia de continuo crecimiento en la investigación catalítica en Argentina. En esta tesis se busca desarrollar sólidos catalíticos para producir eficiente y selectivamente compuestos químicos valiosos a

partir de ácido láctico obtenido por fermentación de la glucosa. En particular, se estudia la síntesis selectiva de ácido acrílico por deshidratación del ácido láctico.

I.4. Bibliografía

- [1] Corma, A.; Chem. Rev. 95 (3) 1995: p. 559-614.
- [2] Stöcker, M.; Micropor. Mesopor. Mater. 29 (1-2) 1999: p. 3-48.
- [3] Kozo, T., Wolfgang, H.; Appl. Catal., A: General 181 (2) 1999: p. 399-434.
- [4] Ktíhl, G., en libro *Catalysis and Zeolites* (J. Weitkamp, L. Puppe, eds.), Springer, Berlin, 1999, pp. 81- 197.
- [5] Meier, W.M. Olson, D.H., Baerlocher, Ch. "Atlas of Zeolite Structure Types", 4th, Elsevier, London, 1996; consultado en <http://www.iza-structure.org/databases/> el día 02/01/2012.
- [6] Breck, D., en libro "Zeolite Molecular Sieves", Krieger, Malabar (Florida) 1984, p. 1-771
- [7] Baris, B., Demir, A., Shehu, V., Karakoca, Y., Kisacik, G., Baris, Y.I., Environ. J. Pathol., Toxicol. Oncol. 15(2-4) 1996 183-189.
- [8] Hogg, B.D., Dutta, P.K., Long, J.F., Vaidyalingam, A., en "Proceedings of the 12 th international Zeolite Conference" (M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher, J.B. Higgins eds.), Volume 4, Mat. Res. Soc. Warrendal (PA), 1998, pp.2927-2933.
- [9] Licencia CONICET, www.science.com. Consultado el día 24-01-12.
- [10] Licencia CONICET, www.scopus.com.com. Consultado el día 24-01-12.
- [11] Consultado en www.bccresearch.com código de reporte CHM027D el día 24/01/2012

-
- [12] Consultada en www.marketsandmarkets.com/PressReleases/global-efinery-catalyst-market.asp el día 04/02/2012
- [13] Consultada en http://corporate.evonik.com/en/media/press_releases/Pages/news-details.aspx?newsid=22099 el día 04/02/2012
- [14] Marczewski, M., Perot, G., Guisnet, M., en libro *Alkylation of Aromatics II.*, (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1988, pp. 273-282.
- [15] Balsama, S., Beltrame, P., Beltrame, P., Carniti, P., Forni, L., Zuretti, G.,; *App. Catal.* 13 (1) 1984: p. 161-170.
- [16] Editores Marczewski, M., Perot, G., Guisnet, M., *Alkylation of aromatics II. alkylation of phenol with methanol on various zeolites.* ; 1988 p. 273-282.
- [17] Bhattacharyya, K.G., Talukdar, A.K., Das, P., Sivasanker, S.; *J. Mol. Catal.* A:197 (1-2) 2003: p. 255-262.
- [18] Moon, G., Bohringer, W., O'Connor, C.T.; *Catal. Today* 97 (4) 2004: p. 291-295.
- [19] Ullmann, F., Gerhartz, W., Yamamoto, Y.S., Campbell, F.T., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J.F.; en Libro *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 1985.
- [20] SCAVAGE; www.scavage.com/ consultado el 24/01/12
- [21] AFIP; <http://www.afip.gov.ar/home/index.html> consultado el 20/12/2011
- [22] Fritch, J.R., Fruchey, O.S., Horlenko, T.; Patente 4954652. 1990.
- [23] Uwaydah, I.M., Aslam, M., Brown, C.H., Fitzhenry, S.R., McDonough, J.A.; Patente 5696274. 1997: US.
- [24] Drexler, T., Michele, T., Amiridis, M.D.; *J. Catal* 214 (1) 2003: p. 136-145.
- [25] Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Primo, J.; *J. Catal* 151 (1) 1995: p. 60-66.
- [26] Bich, C., Gauthier, A., Geneste, P., Graille, J., Pioch, J.; *J. Org. Chem.* 51 (11) 1986: p. 2128-2130.

-
- [27] Heidekum, A., Harmer, A., Mark, A., Wolfgang, H.; J. Catal. 176 (1) 1998: p. 260-263.
- [28] Vogt, A., Kouwenhoven, H., Prins, W.; App. Catal. A: 123 (1) 1995: p. 37-49.
- [29] Borzatta, V., Guido, B., Elisa, P., Valentina, R., Marcella, T., Angelo, V.; Appl. Catal. A: 257 (1) 2004: p. 85-95.
- [30] Ghiaci, M., Abbaspur, M., Alireza, K., Roozbeh, J.; Appl. Catal., A: 298 2006: p. 32-39.
- [31] Padró, C.L., Apesteguía, C.R.; J. Catal. 226 (2) 2004: p. 308-320.
- [32] Padró, C.L., Apesteguía, C.R.; Catal. Today 107-108 2005: p. 258-265.
- [33] Sad, M.E., Padró, C.L., Apesteguía, C.R.; Catal. Today 116 (2) 2006: p. 184-190.
- [34] Guisnet, M., Lukyanov, D.B., Jayat, F., Magnoux, P., Neves I.; Ind. Eng. Chem. Res. 34 (5) 1995: p. 1624-1629.
- [35] Bhattacharyya, K.G. , Talukdar, A.K., Das, P.S.; Catal. Comm. 2 (3-4) 2001: p. 105-111.
- [36] Warner, T.D., Mitchell, J.A.: Proc. Nat. Acad. Sci; 99 2002 p. 13371–13373
- [37] Holten, C.H., Müller, A., Rehbinder, D., Ilra, S.; en Libro *Lactic acid; properties and chemistry of lactic acid and derivates*. 1971, Verlag Chemie: p.1-519
- [38] Hujanen, M., Linko, Y.Y.; App. Micro. Biotech. 45 (3) 1996: p. 307-313.
- [39] Luedeking, R., Piret, E.L.; J. Biochem. Micro. Tech. Eng. 1 (4) 1959: p. 393-412.
- [40] Kishino, S., Ogawa, J., Omura, Y., Matsumura, K., Shimizu, S.; J. Am. Oil Chem. Soc. 79 (2) 2002: p. 159-163.
- [41] Roy, D., Goulet, J., LeDuy A.; Appl. Micro. Biotech. 24 (3) 1986: p. 206-213.
- [42] Demirci, A., Pometto, A.L., Johnson K.E.; Appl. Micro. Biotech. 38 (6) 1993: p. 728-733.

- [43] Hofvendahl, K., Hahn-Hägerdal B.; *Enzyme Micro. Tech.* 26 (2-4) 2000: p. 87-107.
- [44] Weissermel, K., Hans-Jürgen A.; en Libro *Industrial organic chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH. 2008. p. 1-109.

Capítulo II: Estado del arte

II.1 Introducción

II.2 Alquilación de fenol con metanol

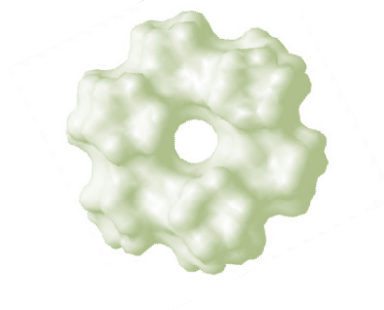
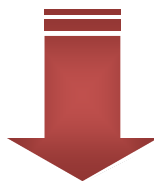
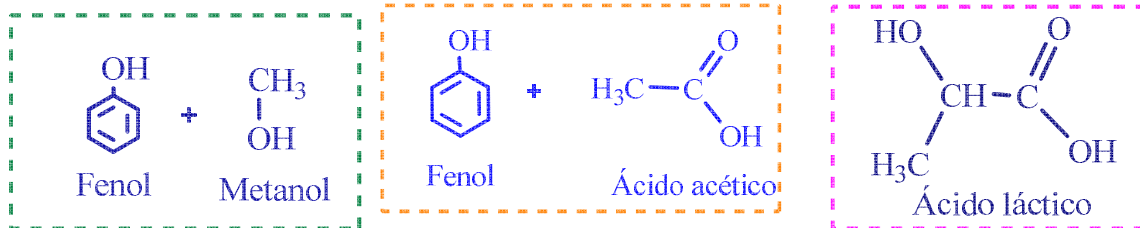
II.2.1 Obtención de cresoles

II.2.2. Obtención de cresoles por metilación de fenol

II.3. Acilación de fenol con ácido acético

II.4 Deshidratación del ácido láctico

II.5 Bibliografía



II.1 Introducción

Usualmente, los productos de química fina se han elaboran mediante dos métodos: síntesis orgánica no catalítica, es decir mediante métodos estequiométricos, y síntesis vía catálisis homogénea. Ambos métodos producen en términos globales entre 20 y 100 veces más desechos que la síntesis catalítica heterogénea de los mismos productos [1]. Además, muchas veces se requieren múltiples etapas de reacción posteriores a la síntesis debido a la complejidad de las moléculas que se quieren sintetizar o al grado de pureza que se desea obtener, lo cual incrementa el impacto sobre el medio ambiente.

La aplicación de nuevos procesos que empleen sólidos catalíticos en Química Fina, permitirá reducir la cantidad y toxicidad de los desechos generados, como así también los costos de producción. Esto implica un desafío científico y tecnológico, ya que es necesario sintetizar especies catalíticas heterogéneas, con comportamiento catalítico similar al de las especies homogéneas.

Más de 300 sólidos ácidos y básicos han sido desarrollados en los últimos 50 años. Actualmente, el área de catálisis ácido-base es un importante campo tanto económica como ecológicamente, dentro de la catálisis. Estos sólidos ácidos o básicos tienen numerosas ventajas frente a los líquidos ácidos tradicionales de Brønsted o Lewis (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , AlCl_3 , FeCl_3 , etc) y a los catalizadores básicos homogéneos usados comúnmente (NaOH y otros hidróxidos alcalinos). En efecto, los catalizadores sólidos no son corrosivos ni nocivos para el medio ambiente y presentan menores problemas de desecho que los catalizadores homogéneos tradicionales ya que su separación es más sencilla; además, en muchas ocasiones pueden ser reutilizados. Los catalizadores sólidos pueden diseñarse para obtener alta conversión, selectividad y mayor vida útil que los líquidos empleados en catálisis homogénea.

Por tanto, el reemplazo de las tecnologías basadas en catálisis homogénea por catalizadores sólidos está siendo cada vez más importante multiplicándose los estudios en este campo durante las últimas décadas. Así, se propusieron en muchos casos procesos alternativos para producir determinados productos por vía heterogénea disminuyendo los efluentes contaminantes y el manejo de líquidos corrosivos y nocivos para el medio ambiente. En esta tesis se utilizara la ventaja estructural que ofrecen las zeolitas que aumentan la selectividad hacia productos buscados gracias a su estructura (Figura II-1).

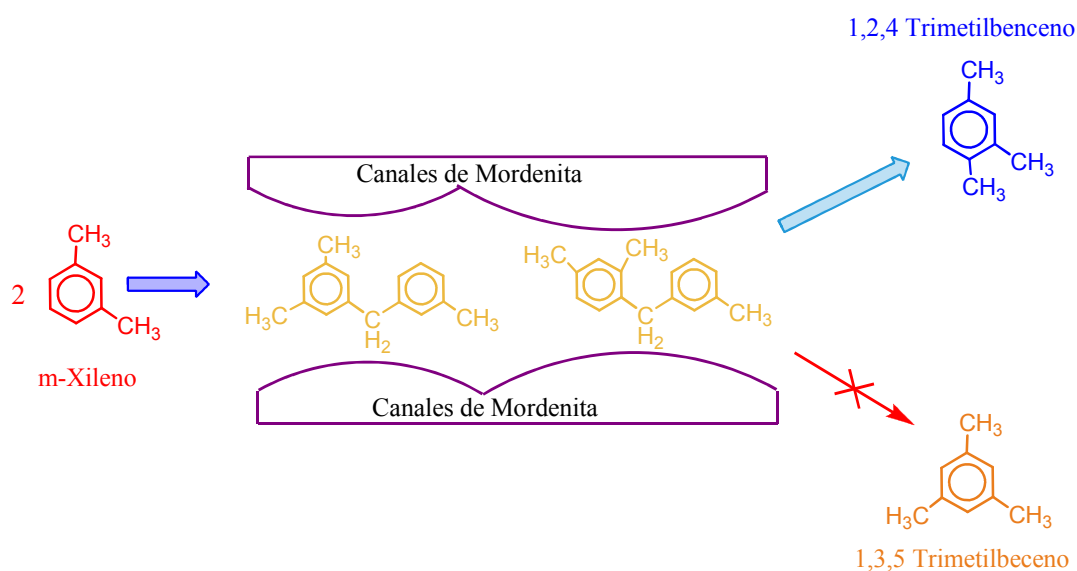


Figura II-1: Selectividad en zeolitas por limitación espacial de canales

Tanabe et al [2] recogió datos sobre los distintos tipos de procesos industriales que emplean catalizadores sólidos ácido-base, donde informa que las zeolitas tienen un rol importante en 103 de 127 procesos industriales en los que sólidos ácidos actúan como catalizadores. Se observa que los principales procesos que emplean sólidos ácidos o básicos incluyen las reacciones de alquilación, isomerización, deshidratación y condensación, aminación, craqueo y eterificación. A continuación se hará un estudio del estado de arte respecto de los catalizadores utilizados en las reacciones seleccionadas

para estudiar en esta tesis, es decir alquilación de fenol con metanol, acilación de fenol con ácido acético y deshidratación de ácido láctico.

II.2 Alquilación de fenol con metanol

II.2.1 Obtención de cresoles

Existen diferentes métodos empleados industrialmente para la obtención de cresoles. Al principio eran producidos a partir del alquitrán de hulla y efluentes cáusticos de refinerías, pero a partir de 1965 la creciente demanda impulsó su producción por vía sintética. Los procesos de obtención de cresoles a escala industrial son:

- Fusión alcalina de toluensulfonatos
- Hidrólisis alcalina de clorotolueno
- Craqueo de hidroperóxido de cimeno
- Alquilación de fenol con metanol

La fusión, hidrólisis y craqueo utilizan el tolueno como materia prima para obtener cresoles, mientras que la metilación parte del fenol. Las distintas síntesis difieren en la distribución de isómeros obtenidos [3].

La fusión alcalina de toluensulfonatos (proceso ácido toluensulfónico-cresol) es el método actualmente utilizado para la obtención de *p*-cresol e involucra 4 etapas. El proceso es relativamente simple en lo que respecta a la planta requerida. Su principal desventaja es el uso de ácidos y bases fuertes (H_2SO_4 y NaOH) y la inevitable formación de sulfito de sodio en solución acuosa.

El proceso de hidrólisis es importante para la obtención de cresoles con altos contenidos del isómero *meta* y es utilizado en Alemania por Bayer AG, la mayor empresa productora de cresoles sintéticos a nivel mundial con una capacidad de más de 30000 t/año.

La síntesis vía hidroperóxido de cimeno, que también se conoce como proceso cimeno-cresol, permite la producción de *m*- o *p*-cresol a partir de los correspondientes cimenos (isopropiltoluenos) pero es inadecuada para producir *o*-cresol [4].

II.2.2. Obtención de cresoles por metilación de fenol

La alquilación de fenol con metanol (ver FiguraII-2) ha sido ampliamente estudiada durante la década del 80 y a principios de los 90, particularmente en fase gas, utilizando distintos catalizadores. Actualmente el *o*-cresol y el 2,6-xilenol se obtienen por

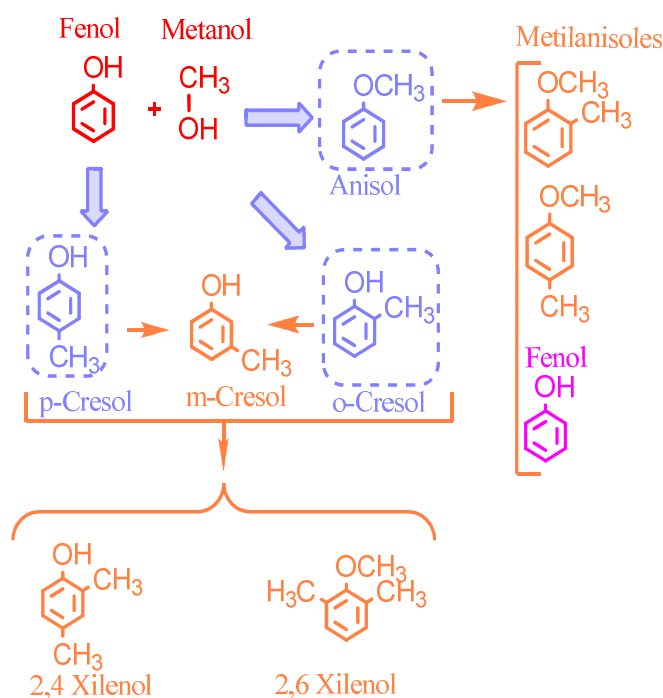


Figura II-2: Esquema general de reacción en alquilación de fenol con metanol

metilación de fenol empleando catalizadores básicos como MgO o MgO modificado con otros óxidos y temperaturas del orden de los 400-450°C; se logra una alta selectividad hacia *orto*-cresol y 2,6 xilenol, alcanzándose elevados rendimientos a nivel industrial. Sin embargo, la metilación de fenol no es aún utilizada para la producción de

los demás isómeros de cresol, es decir, *m*-cresol y *p*-cresol [5]. Nuestros esfuerzos se orientan a encontrar una nueva y eficiente ruta de obtención de cresoles por metilación de fenol empleando zeolitas ácidas.

Aunque las alquilaciones pueden ocurrir mediante mecanismo de radicales libres requiriendo sólo altas temperaturas, todos los procesos industriales emplean catalizadores ácidos, básicos o compuestos organometálicos como promotores. Estos compuestos tienden, en general, a incrementar el carácter nucleofílico del sustrato (catalizadores básicos) o el carácter electrofílico del reactivo (catalizadores ácidos).

En 1990, Santacesaria et al. [6] estudiaron la metilación de fenol en fase gas empleando γ -alúmina (conteniendo esencialmente sitios ácidos fuertes de Lewis), Nafion-H (con sitios ácidos fuertes de Brønsted), sílice-alúmina (conteniendo tanto sitios ácidos de Lewis como de Brønsted) y ácido fosfórico soportado sobre Kieselguhr, el cual posee sitios Brønsted de mediana y débil fuerza ácida. Los autores coincidieron con lo informado previamente en bibliografía respecto de que los catalizadores ácidos permiten la formación tanto de productos provenientes de la O-alkilación como de la C-alkilación, siendo los principales productos anisol, cresoles, metilanoles y xilenoles en proporciones que depende de la naturaleza y la fuerza de los sitios ácidos. Observaron que la γ -alúmina es un catalizador fuertemente *orto*-selectivo, en un rango de temperatura de 200 a 400°C, siendo los principales productos *o*-cresol y 2,6-xilenol. A 400°C se obtiene también *m*-cresol, mientras que a bajas temperaturas el principal producto es el anisol. Debido a que la alúmina contiene sitios ácidos y básicos de Lewis, el fenol interaccionaría con ambos dando un ion fenolato adsorbido sobre el sitio ácido y un H unido al sitio básico adyacente. Dicho ion H⁺ tendría suficiente movilidad para activar el grupo metilo del metanol o de otro agente alquilante, como el anisol o metilanoles [7,8]. Los autores concluyeron que, sobre γ -alúmina, anisol y *o*-cresol son

formados competitivamente y probablemente a partir de un mismo complejo intermediario donde el fenol se adsorbe verticalmente. Esta forma de adsorción del fenol sería la responsable de la baja velocidad de desactivación de la alúmina, ya que previene la interacción directa del anillo aromático con sitios fuertemente ácidos de la superficie. Cuando se empleó Nafion-H, se observó que este sólido que contiene únicamente sitios ácidos de Brønsted fuertes, era muy activo, aún a bajas temperaturas de reacción (200°C). Anisol fue el principal producto y la relación *o*-cresol/*p*-cresol obtenida fue de aproximadamente 2. A W/F_p^0 tendiendo a cero, la relación entre la selectividad hacia la O-alquilación y la C-alquilación fue de 9. Cuando se ensayó SiO₂-Al₂O₃ (entre 200-300°C), anisol fue siempre el producto mayoritario, luego *o*-cresol y *p*-cresol. Este catalizador fue mucho más susceptible a la desactivación que la alúmina, observándose que la relación *orto/para*-cresol aumentaba con la desactivación del catalizador. Este comportamiento indicaría que los sitios ácidos de Brønsted son los responsables de la desactivación y que los sitios Lewis se vuelven cada vez más predominantes como consecuencia del envenenamiento de los sitios protónicos [6]. Los autores postulan que el fenol interacciona mediante su anillo aromático con un sitio ácido de Brønsted mientras que el metanol interacciona con otro sitio Brønsted cercano a través de su O, con lo cual el mecanismo involucraría dos sitios ácidos adyacentes. Finalmente, estudiaron el comportamiento del ácido fosfórico soportado sobre Kieselguhr siendo anisol el producto mayoritariamente obtenido (> 60%), lo cual se atribuyó a la moderada fuerza ácida de este catalizador que favorece la alquilación del O con respecto a la alquilación del anillo. Resumiendo, los sólidos estudiados exhibieron diferencias importantes de selectividad (relación O-alquilación/C-alquilación, la relación *orto*-selectividad/*para*-selectividad) y de estabilidad durante el progreso de la reacción. En efecto, la relación O-alquilación/C-alquilación a 200°C y tiempo de

contacto tendiendo a cero fue igual a 2 para alúmina, 5 para sílice-alúmina y 9 para Nafion-H y ácido fosfórico. En todos los casos, esta relación disminuyó con la temperatura, especialmente en presencia de sitios ácidos de Brønsted. Respecto de la *orto/para*-selectividad: el ácido fosfórico fue más *p*-selectivo que los demás mientras que la alúmina exhibió la mayor *orto*-selectividad; Nafion-H no fue particularmente selectivo y la sílice-alúmina resultó inicialmente no selectiva pero se volvió *orto*-selectiva como consecuencia de la desactivación. Por último, respecto de la desactivación, los autores concluyeron que sólo los sitios Brønsted son responsables de la formación de coque. De hecho, una muy baja desactivación fue observada en alúmina, aún a 300°C. Estas diferencias fueron explicadas por los autores considerando que el agente alquilante debe adsorberse sobre un sitio ácido para producir un carbocatión, el cual reaccionará con el oxígeno del fenol o con un carbono del anillo. Por lo tanto, es necesario al menos otro sitio ácido para la activación del fenol para lo cual existen dos posibilidades: que se adsorba en forma paralela a la superficie mediante la interacción con su anillo aromático (sitios Brønsted) o que interaccione mediante el O adsorbiéndose en forma vertical y disociativa (sitios Lewis). En este último caso, la movilidad del ion H^+ formado es probablemente suficiente para producir el carbocatión proveniente del metanol y así la reacción es forzada a ocurrir atacando al O del fenol o bien a la posición *orto* del anillo pasando por un mismo intermediario. Cuando la reacción es catalizada por sitios Brønsted también se requieren dos sitios adyacentes y en este caso todas las posiciones estarían igualmente activadas, debido a la adsorción planar del fenol; la selectividad dependerá de la fuerza y separación entre los sitios ácidos. Cuando los sitios Brønsted están muy separados unos de otros, la reacción ocurriría mediante un mecanismo de Rideal, es decir, una molécula de metanol

adsorbida sobre un sitio activo reaccionaría con una molécula de fenol que se encuentra en la fase gaseosa.

Namba et al. [9], estudiaron la metilación de fenol sobre zeolitas NaY intercambiadas con amonio y potasio. Estos catalizadores se ensayaron en fase gas, a temperaturas entre 200 y 300°C, en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. El catalizador más *p*-selectivo fue el que contenía 84% de H⁺, 11% de K⁺ y 5% de Na⁺ y la temperatura óptima fue de 250°C. Encontraron que con mayores temperaturas aumenta la producción de *o*-cresol, *m*-cresol y xilenoles mientras temperaturas más bajas aumenta la formación de anisol. Observaron desactivación del catalizador y demostraron mediante experiencias adicionales que el anisol no es el principal intermediario en la formación del *p*-cresol sobre HY. Los sitios ácidos débiles serían útiles para la producción de anisol y los sitios ácidos fuertes favorecerían las alquilaciones secundarias que forman los xilenoles y la isomerización de *p*- y *o*-cresol para obtener el isómeros *meta*. Por otra parte, los sitios de acidez moderada favorecen la formación de *o*-cresol y *p*-cresol.

Balsama et al [10] estudiaron distintas zeolitas (HX, HY y HZSM5) a 250°C alimentando una mezcla metanol/fenol con relación molar 4:1 y W/F_p^0 : 320 g h mol⁻¹. En particular, estudiaron la descomposición del metanol sobre los distintos catalizadores y el empleo de dimetileter (DME) como agente alquilante. La descomposición de metanol sobre las distintas zeolitas siguió la tendencia: X<Y<HZSM5, siendo la zeolita HZSM5 la que más favorece la obtención de hidrocarburos a partir de metanol. Se verificó también que el DME es menos activo que el metanol para la reacción de alquilación y que no es un intermediario de reacción. En todos los casos estudiados, los principales productos fueron *o*- y *p*-cresol (siempre en una proporción *o*-/*p*->1) y anisol. Con HY (conversión de fenol 46.8%) se obtuvo el mayor rendimiento hacia *o*-cresol

(selectividad: 38.6%) observándose que la C-alquilación prevalecía sobre la O-alquilación (selectividad a anisol: 8.3%, selectividad a cresoles: 64.7%, selectividad a xilenoles: 11.5%). Para los demás catalizadores, anisol fue el principal producto de reacción. Cabe destacar que todos los catalizadores mostraron una progresiva desactivación durante el transcurso de la reacción.

En 1988 y 1989, Marczewski et al. [11] estudiaron la metilación de fenol en fase gas, a 200°C, empleando alúmina y zeolitas HY, HZSM5 y mordenitas dealuminizadas. A tiempo de contacto tendiendo a cero, se obtuvo sobre HZSM5: 90% anisol, 6.5% de *o*-cresol y 3.5% *p*-cresol; sobre alúmina se obtuvo 60% anisol y 40% *o*-cresol y con distintas zeolitas HY se pudo obtener un porcentaje de *p*-cresol de hasta un 12%, disminuyendo la cantidad de *o*-cresol formado. Con este último catalizador se observó que la dealuminización favorece la formación de anisol. Con todos los catalizadores ensayados, *o*-cresol, *p*-cresol y anisol fueron obtenidos como productos primarios y la distribución de los productos de C-alquilación dependió de la concentración de sitios ácidos y de su naturaleza. En el caso de HY dealuminizada, cuando el número de sitios ácidos por supercavidad se redujo a menos de 1, la selectividad hacia la *orto*-alquilación aumentó. Es decir, que con HY la selectividad está relacionada con el número de sitios ácidos por supercavidad. Con H-mordenita dealuminizada, *o*-cresol fue el único producto de la C-alquilación, lo que fue atribuido al modo de difusión de la molécula de fenol en los canales de la zeolita. En el caso de HZSM5, se observó tanto *orto*- como *para*-alquilación del anillo aromático, y esta última se debe a la selectividad de forma de esta zeolita. Al emplear alúmina se obtuvo únicamente anisol y *orto*-cresol como productos de reacción. Posteriormente, los mismos autores profundizaron el estudio de esta reacción empleando zeolita HY ultraestable [11]. Encontraron que sobre esta zeolita anisol, *orto*- y *para*-cresol son productos primarios, favoreciéndose la formación

de *p*-cresol comparada con su concentración de equilibrio (*o*/*p*-cresol = 7.8), pues obtuvieron una relación *o*/*p*-cresol de 1.5. No obstante, la O-alkilación fue unas 3 veces más rápida que la C-alkilación. También estudiaron las transformaciones de los productos primarios (anisol y *o*-cresol) puros o mezclados con metanol bajo las mismas condiciones de reacción. Observaron que el anisol desproporciona a metilanoles y fenol. También reportaron que la isomerización directa de anisol a cresoles no ocurre y que alquilación de fenol con anisol forma cresoles y metilanoles como productos primarios. Esta reacción fue 2 veces más rápida que la desproporción del anisol. Concluyeron que la velocidad de formación de cresoles a partir de fenol aparentemente no depende del agente alquilante (metanol o anisol). Sin embargo, el fenol inhibe la desproporción del anisol. El *o*-cresol puro no reaccionó, pero en presencia de metanol formó principalmente *o*-metilanol y 2,4 y 2,6-xilenol. Los autores también observaron que la formación de carbón disminuye la actividad pero no la selectividad de los catalizadores. En particular, no aumentó la selectividad *o*/*p*-cresol (en contraste con lo que sucede el caso de los xilenos en la alquilación de tolueno [12, 13]).

García et al. [14] estudiaron el efecto del agregado de Na a la zeolita HY sobre la actividad y selectividad de la metilación de fenol, la cual fue ensayada a 200°C y alimentando una solución equimolecular de metanol y fenol. Los autores verificaron que la reacción es muy sensible a la cantidad y fuerza de sitios ácidos. Al aumentar el contenido de sodio se favoreció la formación de anisol aumentando la relación anisol/cresoles. De esta manera, concluyeron que la formación de anisol requiere sitios de menor fuerza ácida que la formación de cresoles.

Varios autores estudiaron específicamente el comportamiento de distintas zeolitas ZSM5 sobre la metilación de fenol [15]. Santacesaria et al. [6], emplearon la forma protónica HZSM5 y prepararon muestras con distinto tamaño de cristal y distinta

acidez. Observaron que el tamaño del cristal incide fuertemente sobre la actividad, aun para cristales pequeños (220-280Å), debido a la influencia de la difusión intracrystalina. Se observó además una parcial selectividad de forma ya que se favorece la formación de *p*-metilanol pero no la de *p*-cresol frente a sus respectivos isómeros más voluminosos. La pérdida de actividad del catalizador fue atribuida al envenenamiento de los sitios de la superficie externa y a la progresiva oclusión de la boca de los poros; no obstante, la desactivación no modificó la distribución de productos (la *orto/para* selectividad permaneció constante e igual a 2, a pesar de la caída de la conversión durante los ensayos catalíticos). Según los autores, este resultado estaría indicando que la formación de coque ocurre sólo en la superficie externa y no dentro de los poros de la zeolita.

Por su parte, Sinitsyna et al. [15] estudiaron también la zeolita HZSM5 con el objetivo de incrementar la selectividad hacia *p*-cresol. En primer lugar, ensayaron, a 350 y 450°C, distintas muestras con altos contenidos de Si, alimentando una solución metanol/fenol con composición molar 2:1. Para un rango de conversiones de fenol entre 30 y 60 %, se observó que la selectividad hacia anisol disminuía a medida que aumentaba la temperatura de reacción, manteniéndose siempre inferior al 35 %. Para todas estas muestras, las relaciones *o*-cresol/*p*-cresol obtenidas oscilaron entre 2 y 2.5. Sin embargo, no se logró mejorar sustancialmente la *p*-selectividad obteniéndose relaciones *o*-cresol/*p*-cresol siempre mayores a 1.

Otro intento de modificar las propiedades de la zeolita ZSM5 fue realizado por Vasiliev et al [16]. Estos autores adicionaron a la zeolita cationes metálicos tales como Ni, Co y Mn en pequeñas cantidades (< 1%) y ensayaron las muestras resultantes en la metilación de fenol en fase gas a 450°C, alimentando una solución equimolar de ambos reactivos y empleando una velocidad espacial de 2 h⁻¹. En todos los casos, la

selectividad obtenida hacia anisol fue muy baja (< 2%) y las relaciones *o*-cresol/*p*-cresol obtenidas fueron 1 para NiZSM5 ($X_p=9.1$ %), 1.5 para MnZSM5 ($X_p=16.3$ %) y 2.2 para CoZSM5 ($X_p=17.4$ %).

Se han reportado estudios utilizando AIMCM41 [17] con distintas relaciones Si/Al, con el fin de encontrar las condiciones óptimas para la obtención de *o*-cresol. La formación del producto deseado aumentó al emplear temperaturas de aproximadamente 300-350°C, alimentando una solución metanol/fenol de relación molar 4:1, encontrándose una velocidad espacial óptima de 1.78 h⁻¹. Los productos de la C-alquilación se vieron favorecidos con una mayor acidez pero la O-alquilación requirió de sitios de baja fuerza ácida. Por otra parte, el empleo de temperaturas elevadas, altos tiempos de contacto y exceso de metanol en la alimentación así como la presencia de sitios fuertemente ácidos favorecieron la formación de productos dialquilados. Al analizar el efecto de la variación de la velocidad espacial, los autores postularon que *p*-cresol y *m*-cresol pueden formarse por isomerización del *orto*-isómero. Todas las muestras ensayadas desactivaron debido a la formación de coque.

Moon et al. [18] investigaron el empleo de zeolitas ZSM5 y MCM22 para aumentar la *para*-selectividad en la alquilación de fenol con metanol. Ambos catalizadores se ensayaron en reacción en fase líquida a 200°C, a presión autógena y empleando una relación equimolar de reactivos. Para verificar cómo influyen los sitios internos y externos de las zeolitas los autores envenenaron con sodio los sitios internos siguiendo la técnica descrita por Chester et al [19], permitiendo que únicamente los sitios externos puedan ser utilizados. En el caso de MCM22, se observó que al envenenar con Na⁺, tanto la conversión como la relación *p*-/*o*-cresol disminuyeron. Al hacer la diferencia, se observa que una relación *p*-cresol/*o*-cresol de 2 puede obtenerse en el interior de los poros de este catalizador. Este efecto se debe al control por

transferencia de masa interna, que favorece la formación de la molécula con menor diámetro, es decir, el *p*-cresol. No obstante, en la muestra MCM22 sin envenenar se logró una relación *p*-cresol/*o*-cresol = 1.2 para una conversión de fenol del 5.7 %. Con HZSM5 se observó un efecto insignificante al envenenar los sitios internos con sodio, no siendo selectiva hacia la formación de isómeros del cresol, tal como había sido probado anteriormente por otros autores para la reacción en estudio.

Bregolato et al. [20] publicaron un trabajo donde se estudia el efecto de la acidez y del tamaño de cristal de zeolita BEA con alto contenido de Si. Estudiaron la reacción a diferentes temperaturas, a presión atmosférica, empleando un reactor tubular y alimentando una solución metanol/fenol 7:1, donde parte del metanol reacciona para formar bencenos alquilados mediante reacciones paralelas a la de alquilación de fenol. La formación de estos compuestos provenientes exclusivamente del metanol (proceso MTG) incluye como primera etapa la formación de DME por deshidratación del metanol y los principales productos formados fueron tolueno, pentametilbenceno y hexametilbencenos. A elevadas temperaturas de reacción, se observó que los productos de reacción principales fueron los de polialquilación (xilenoles, trimetilfenoles, metilanoles y dimetilanoles) obteniéndose conversiones de fenol del 100 % a 450°C. No obstante, la formación de estos productos disminuye a expensas de la formación de anisol, *o*- y *p*-cresol (productos primarios) debido a la desactivación del catalizador por formación de coque. En todos los casos se obtuvieron mayores cantidades de *o*-cresol que de *p*-cresol. Se concluye que la zeolita BEA con elevados contenidos de Si, si bien es muy activa en la alquilación de fenol con metanol a elevadas temperaturas, no favorece la formación mayoritaria de *p*-cresol en ninguna de las condiciones estudiadas por estos autores.

II.3. Acilación de fenol con ácido acético

Se han realizado numerosos estudios acerca del mecanismo de síntesis de hidroxiacetofenonas por acilación de fenol sobre sólidos ácidos (ver Figura II-3). La o-HAF puede formarse mediante dos vías, por C-acilación directa del fenol en posición orto o via acetato fenilo (AF) que se obtiene por el ataque del agente acilante en el

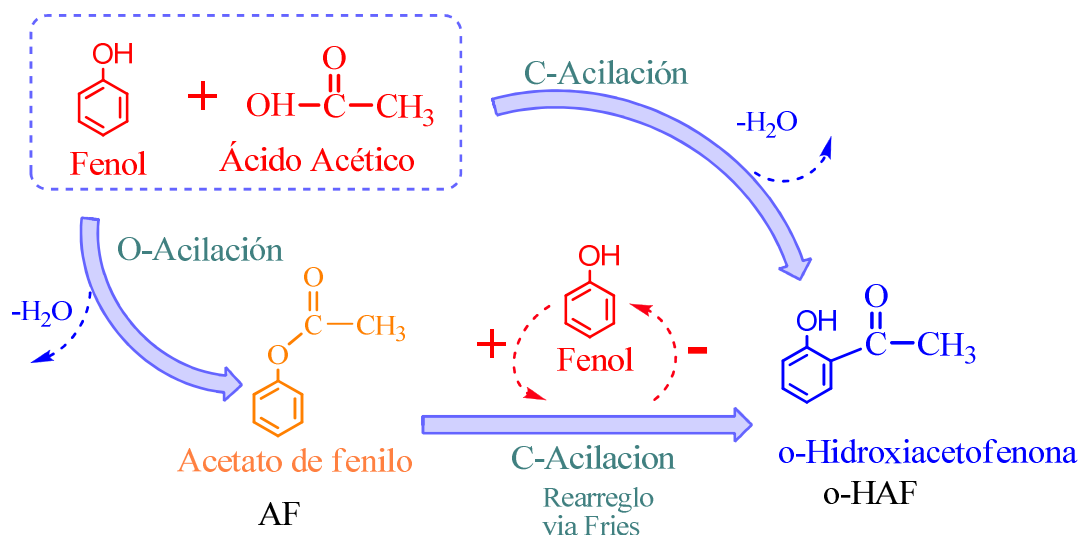


Figura II-3: Esquema general de reacción en acilación de fenol con metanol

oxígeno del fenol. El AF puede transformarse en o-HAF mediante el rearrreglo de Fries, aunque existen evidencias de que la principal vía de obtención de la cetona a partir del AF es la acilación del fenol donde el AF actúa como agente acilante. La p-HAF se formaría por hidrólisis de la p-acetoxiacetofenona, que es producto de la autoacilación del AF.

Tal como se muestra en la Figura II-3, el rearrreglo de Fries representa una importante etapa en el mecanismo de síntesis de hidroxiacetofenonas. Se ha señalado que el camino de reacción del acetato de fenilo hacia o-HAF vía el rearrreglo de Fries es catalizado de manera eficiente por ácido metanosulfónico, un ácido fuerte y biodegradable [21]. En general, el rearrreglo de Fries del acetato de fenilo en fase líquida (Figura II-4) forma principalmente relaciones de p-HAF/o-HAF de 2, pero también

produce cantidades significativas de subproductos. Sólidos ácidos fuertes como zeolitas de intercambio iónico, Nafion, y heteropoliácidos presentan una moderada conversión del acetato de fenilo en HAF, pero producen cantidades significantes de fenol y, en general, se desactivan rápidamente debido a la formación de subproductos relacionados con cetenas, que son intermediarios altamente reactivos para formar depósitos de coque [22-27].

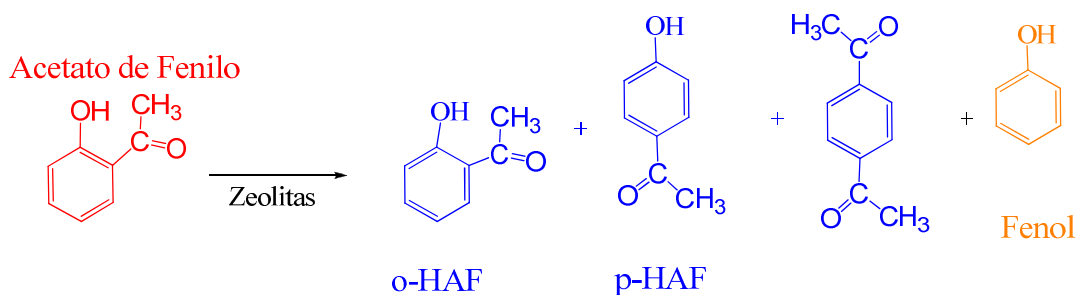


Figura II-4: Rearreglo de Fries para el acetato de fenilo

Los primeros estudios del rearreglo de Fries para el fenil acetato sobre sitios ácidos en zeolitas fue realizado por Pouilloux et al. [28,29], quienes estudiaron la reacción a 420°C en fase gas, en un reactor continuo a presión atmosférica. Utilizando alúmina y zeolitas (BEA, MFI, FAU), la reacción formó grandes cantidades de fenol y poco *p*- u *o*- HAF. Se reportó una rápida desactivación catalítica debida a la formación de depósitos de coque. Trabajos posteriores de estos autores mostraron que la adición de agua o ácido acético [30] mejoraba la estabilidad del catalizador y la selectividad hacia *o*- y *p*-HAF.

En 1995, Vogt et al. [31] estudiaron el rearreglo de Fries para el acetato de fenilo utilizando zeolitas (BEA, MOR, FAU, MFI) en reactores continuos, tanto en fase líquida como en fase gas, entre 250 y 420°C. Encontraron que la distribución de productos dependía significativamente del tipo de estructura zeolítica utilizada.

También reportaron que la desactivación de los sitios ácidos externos de la zeolita incrementaba el rendimiento en las posiciones *para*, aumentando la selectividad hacia p-HAF de las zeolitas MFI estudiadas.

La síntesis de hidroxiacetofenonas por acilación de fenol se ha llevado a cabo utilizando haluros de ácidos o anhídridos ácidos como agentes acilantes. En fase líquida, la reacción es catalizada por catalizadores Friedel-Crafts y produce principalmente p-HAF, aunque la selectividad de la reacción puede ser cambiada modificando la polaridad del solvente. En fase gas, la acilación de fenol con ácido acético ha sido estudiada sobre Al-MCM41 y zeolita ZSM5 a temperaturas comprendidas entre 250-300°C, a presión atmosférica. Estos sólidos produjeron predominantemente o-HAF, dando relaciones o-HAF/p-HAF mayores de 80 [32,33]. Sin embargo, se obtuvieron rendimientos moderados hacia p-HAF, particularmente por la elevada formación de acetato de fenilo [34,35].

Padró et al. [36] informaron que sólidos ácidos conteniendo sólo sitios Lewis, tal como la zeolita NaY, promueven la formación selectiva de o-HAP pero rápidamente se desactivan en reacción. Mientras que muestras que contienen sitios fuertes de Lewis y Brønsted, como las zeolitas ZSM5 y HY, producen o-HAP con elevado rendimiento debido a que catalizan los dos caminos de conversión del fenol hacia o-HAP, es decir la C-acilación directa del fenol y la O-acilación del fenol que forma el intermediario PA, el cual por rearrreglo de Fries se transforma en o-HAP por interacción intermolecular de otra molécula de fenol (ver Figura II-3). Estos autores también estudiaron la desactivación de zeolitas ZSM5, HY y BEA durante la acilación en fase gas de fenol con ácido acético [37]. Encontraron que mientras las zeolitas BEA y HY se desactivaban rápidamente, la conversión de fenol sobre la zeolita HZM5 permanecía constante durante la reacción, probablemente porque la estructura microporosa de esta

zeolita impide la formación de o-acetoxiacetofenona, el principal intermediario en la formación de coque.

El mecanismo de reacción fue inicialmente estudiado por Neves et al. [38], pero se requieren aún estudios más detallados para establecer los requerimientos exactos de densidad y fuerza de los sitios ácidos para promover eficientemente la formación selectiva de o-HAF. En esta tesis se ahonda esta investigación, con el propósito de mejorar la síntesis de o-HAF a partir de la acilación del fenol con el metanol modificando y regulando las propiedades acidas superficiales de las zeolitas. Específicamente se estudia la reacción con zeolitas NaY y ZSM5 intercambiadas con cantidades crecientes de cationes Zn^{2+} de manera que se modifican de manera creciente la densidad y fortaleza de los sitios de Lewis.

II.4 Deshidratación del ácido láctico

El desarrollo de una industria química sustentable implica la sustitución de materias primas agotables (generalmente provenientes de fuentes fósiles), por fuentes renovables, tal como la biomasa. La naturaleza produce alrededor de 170 billones de toneladas métricas de biomasa por fotosíntesis al año, de la cual 75% son carbohidratos; a su vez tan solo el 4% de esta cantidad es usada para consumo humano. Para dar un ejemplo de la cantidad de biomasa disponible hoy en día, la producción anual de biodiesel está alrededor de 52 M ton a nivel mundial; este número es pequeño comparado con la producción anual de carbohidratos en la biosfera que es de alrededor de 135.000 M ton [39]. La biomasa tiene un alto nivel de complejidad en su estructura molecular y en la funcionalidad de sus moléculas, por lo cual se deben adoptar estrategias selectivas para separar las moléculas deseadas. La tecnología desarrollada para la transformación del petróleo en los productos químicos que usamos a diario es muy diferente a la necesaria

para la transformación de la biomasa. Básicamente porque los carbohidratos de la biomasa son sólidos mayoritariamente, lo cual requiere un proceso de solubilización, la mayoría de los casos en agua. Pero también porque los carbohidratos no toleran las temperaturas elevadas empleadas en la refinación del petróleo, de modo tal que las herramientas utilizadas para la valorización del petróleo no se pueden utilizar con la biomasa. Entonces los catalizadores específicos y diseñados para refinar y dar valor agregado a la biomasa son clave y tienen un rol protagónico en el avance de la calidad de vida, haciendo los procesos eficientes, selectivos y amigables ambientalmente.

En años recientes, se ha incrementado significativamente el número de investigaciones relacionadas con la aplicación de la catálisis en la síntesis de compuestos químicos valiosos a partir de biomasa. Deben desatacarse, por ejemplo, los trabajos de revisión bibliográfica en este tema realizados por Corma et al. [40] y Christensen et al [41]. También se señala el detallado informe realizado por Werpy et al. [42] al Departamento de Energía de los Estados Unidos, proponiendo los 12 bloques moleculares que constituirían las bases futuras en el desarrollo de las bio-refinerías. Uno de estos bloques moleculares es el ácido láctico. El ácido láctico (AL) se obtiene por fermentación de carbohidratos, tales como la glucosa (almidón), maltosa (producida por enzimas selectivas del almidón), sucrosa (de jugos dulces), lactosa (suero de leche) [43,44]. Actualmente la producción mundial de ácido láctico (principalmente a partir de la glucosa) está cerca de 350000 toneladas anuales con un crecimiento del 15% por año [45].

La química del ácido láctico ha sido revisada y utilizada en la industria alimenticia, química, farmacéutica y cosmética. El AL es una molécula muy reactiva, que contiene un grupo hidroxilo y un grupo ácido, lo cual posibilita numerosas reacciones de conversión química. En la Figura II-5 se presenta el esquema de reacción

con los principales caminos en la conversión de ácido láctico. Se obtiene ácido propanoico (AP) por reducción, 2,3-pentanodiona (PD) y CO_2 por condensación, acetaldehído (AD) y CO_x por decarbonilación o decarboxilación [46] y ácido acrílico (AA) por deshidratación [47-49]. También el ácido láctico se polimeriza fácilmente formando polímero poliláctico (PLA), presente en la industria farmacéutica y medicina,

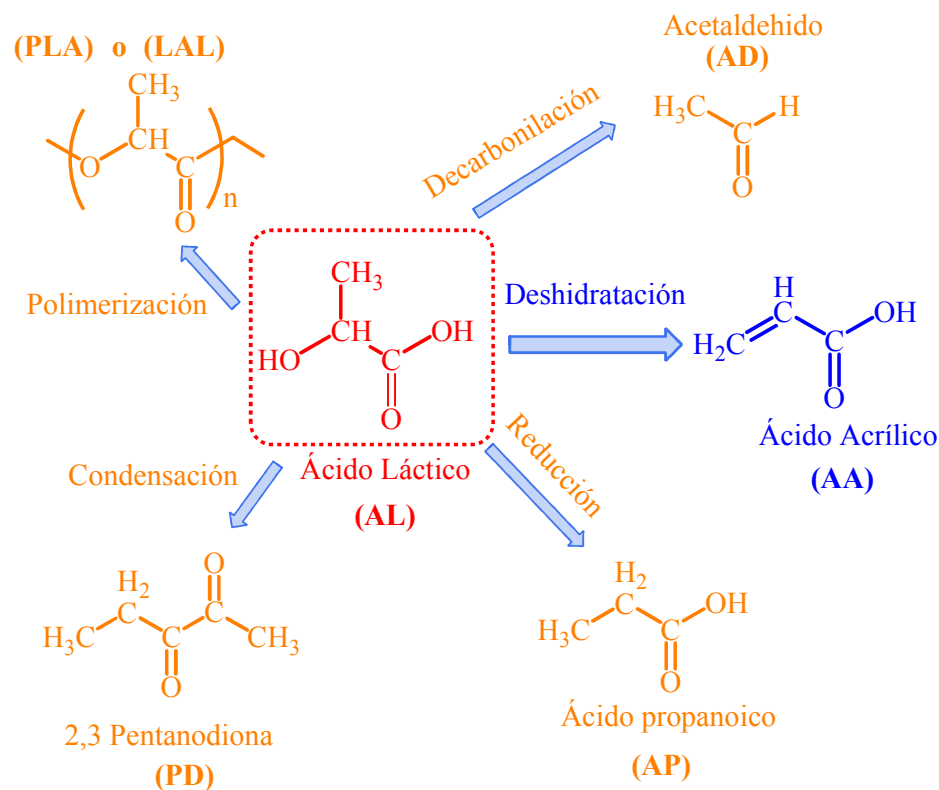


Figura II-5: Esquema de reacción del ácido láctico

y usado en la industria como polímero biodegradable de importante valor agregado [50].

Actualmente el 100% del ácido acrílico se produce por medio de la oxidación directa de propileno hacia acroleína y luego hacia ácido acrílico [51]. En la tabla II-1 se presentan los rendimientos de los catalizadores utilizados comercialmente, cabe señalar que este proceso proviene de recursos fósiles no renovables. La producción mundial de ácido acrílico (AA) se estima en alrededor de 2.8 millones de toneladas por año (2009), incrementándose aproximadamente un 4% cada año. Sus usos son diversos, siendo el

componente principal de absorbentes, usados en pañales y la materia prima en la producción de esteres de acrílico, para la formación del polímero del ácido acrílico, el polimetilmetacrilato, comúnmente conocido como “acrílico”. El AA es producido

Tabla II-1 Catalizadores utilizados comercialmente para la obtención de acrílico.

| Compañía | Átomos en el catalizador | Reacción | Temp. (°C) | Rendimiento (%) |
|----------------|--------------------------|--------------------------|------------|-----------------|
| NipponShokubai | Mo-Bi-Fe-W-Co-K-Si-O | Propileno→acroleína | 320 | 90.2 |
| Industrias Ube | Mo-Bi-Fe-Co-V-K-O | Propileno→acroleína | 330 | 90.3 |
| NipponKayaku | Mo-V-Cu-Fe-Mn-Mg-P-O | Acroleína→ácido acrílico | 210 | 97.5 |
| NipponShokubai | Mo-V-W-Cu-Sr-Al-O | Acroleína→ácido acrílico | 255 | 97.5 |

industrialmente a partir del propileno, un derivado del petróleo, usando dos etapas de reacción en fase gas con acroleína. Se utilizan catalizadores que contienen óxidos de molibdeno (la fórmula de los catalizadores hacen parte del secreto industrial “know-how”). Con este proceso, se logran conversiones de hasta el 90% de propileno en AA. Las condiciones varían dependiendo del catalizador, tecnología y condiciones de reacción. Un proceso típico de reacción con conversión del 90% produciría 1.5 ton de AA por tonelada de propileno, El proceso se lleva a cabo por oxidación del propileno con el aire presente en la corriente gaseosa, y está limitado por la vida útil de los catalizadores. La primera etapa de reacción consiste en la oxidación del propileno hacia acroleína utilizando el molibdato de bismuto en una reacción exotérmica 370°C. En la segunda etapa, el gas de acroleína es pasado sobre un lecho catalítico de oxido de vanadio-molibdeno, siendo una reacción exotérmica (270°C). El AA es entonces enfriado a 80°C absorbido en agua (30 a 60% en peso) y luego es extraído con solventes

orgánicos. El AA es luego separado utilizando columnas de destilación con la incorporación de inhibidores para evitar la polimerización. Un AA grado técnico puede ser producido por medio de una destilación simple. Procesos que requieren ésteres de acrílico necesitan un AA más puro el cual se logra por doble destilado [52].

A finales de los 80 aparecen los primeros estudios referidos a la obtención de ácido acrílico por deshidratación de ácido láctico empleando catalizadores sólidos [53, 54]. No obstante, sólo recientemente se ha comenzado a investigar con mayor intensidad este proceso con el objetivo de desarrollar una ruta tecnológica alternativa que utilice materia prima renovable (ver Figura II-5).

En 1958, Holmen [55] estudió por primera vez conversión de ácido láctico a ácido acrílico, en fase vapor, utilizando como catalizadores sulfatos de Na, y Ca; lograron rendimientos en ácido acrílico de 68% sobre $\text{CaSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ a 400°C . Más tarde, Papparizos et al. [56] reportaron un 43% producción de ácido acrílico a 340°C con AlPO_4 tratado con amoníaco. Mientras que Sawicki et al. [53] utilizaron Na_2HPO_4 soportado sobre sílice-alúmina a 350°C y obtuvieron 58% de rendimiento y 65% de selectividad a ácido acrílico a 350°C .

Las sales y los ésteres del ácido láctico se deshidratan más fácilmente que el ácido. Por lo tanto, utilizando aluminofosfatos tratados con NH_3 como catalizador, Papparizos et al. [56] informó un rendimiento del 61% de ácido acrílico a partir de lactato de amonio, mientras que a partir del ácido láctico el rendimiento fue de sólo el 43%. Walkup et al. [57] desarrollaron un proceso para la conversión de ésteres de lactato a acrilatos utilizando como catalizador CaSO_4 en un reactor de lecho fijo, alcanzando el 61% del rendimiento teórico. Takafumi et al. [58] utilizaron zeolitas (tipos NaX y NaY) para producir lactato de metilo en fase gas a partir metanol y ácido láctico trabajando entre 200°C y 350°C . Lograron rendimientos de acrilato de metilo del 93%.

La pirólisis de los ésteres de lactato de metilo con ácido acético ha sido utilizada para convertir ácido láctico en acrilatos [59]. El proceso consiste en el tratamiento de lactato de etilo con anhídrido acético, dando acetoxipropionato de metilo. El éster se descompone por craqueo térmico a 500°C hacia acrilato de metilo y ácido acético. Es necesario el uso de un reactor que contiene un lecho inerte (carbón, cuarzo, o pyrex) para obtener rendimientos de acrilato de metilo mayores del 90% a 530°C [60]. Los mismo autores encontraron que utilizando sílice-gel, γ -Al₂O u óxidos con metales de transición se obtienen bajos rendimientos de craqueo, hacia acrilatos [61].

La formación anaeróbica de ácido acrílico utilizando la ruta biotecnológica de la deshidratación directa del ácido láctico ha sido estudiada empleando la lactil-CoA, una enzima que se obtiene a partir de *Clostridiumpropionicum* [62]. Este microorganismo utiliza el ácido láctico como fuente de energía, produciendo ácido propiónico y productos metabólicos del ácido acético. Sin embargo, la vía de reducción directa que lleva a ácido propiónico puede ser bloqueado con ácido butanoico. Pero se obtiene una escasa producción de acrilatos [63].

Recientemente, investigadores de la universidad de *Nanjing* en China, estudiaron la deshidratación de ácido láctico utilizando zeolitas del tipo FAU, modificadas con cationes Na, sales de tierras raras y fosfatos alcalinos, en fase gas y a 320-360°C [64-66]. Encontraron que catalizadores de 14 % Na₂HPO₄/NaY producían rendimientos de 58.4% de ácido acrílico a 340°C. Sin embargo, el problema fundamental de esta reacción, según lo reportado por Gunter et al. [46] es la reproducibilidad del sistema, dado que el ácido láctico por su reactividad puede formar polímeros que se adhieren a las paredes. Además, el ácido láctico en fase gas a temperaturas mayores a 180°C puede formar coque a expensas de los otros subproductos y contaminar el catalizador. Todo

esto puede provocar problemas de interpretación de resultados sino se realizan los análisis cromatográficos en términos de balances de carbono.

El mecanismo de reacción de deshidratación de ácido láctico a ácido acrílico en fase gas la reacción ha sido escasamente estudiado. Gunter et al [67, 68] estudiaron la reacción de obtención de PD y AA promoviendo la reacción de condensación del AL utilizando catalizadores sales de fosfatos de sodio soportados sobre sílice a 5 atm, y rango de temperaturas entre 280 y 320°C. En dicho trabajo se expone la complejidad experimental de la reacción, donde la selectividad es sensible a las variables de operación y las reacciones de carbonilación hacia AD compiten con las reacciones de condensación y deshidratación, denotando la reactividad del acero inoxidable hacia AP. También propone el mecanismo de formación de AA a partir del AL, vía eliminación del lactato cíclico (lacturo) medio del ion fosfato para formar AA. Estas conjeturas están respaldadas por cálculos teóricos realizados en 1994 y prometen resultados futuros que definirían el mecanismo de reacción; sin embargo hasta la fecha esto aun no ha sido comprobado. Se necesitan más estudios orientados a establecer el mecanismo de reacción y los requerimientos de sitios activos necesarios para promover eficientemente la reacción de deshidratación del ácido láctico.

II.5 Bibliografía

- [1] Sheldon, R. A.: Chem. Ind. 1992 p. 903-906.
- [2] Tanabe, K., Hölderich, W.F.: Appl. Catal. A: Gen (181) 1999 p. 399-434.
- [3] Sad, M.E.; Tesis doctoral en Ing. Qca Tesis: “Síntesis catalítica de productos de química fina mediante alquilación para-selectiva”. (FIQ, UNL, Agosto de 2007).
- [4] Weissermel, K., Arpe, H.J., en libro Industrial organic chemistry, Wiley-Vch, 1997.pag. 337 (1-431)

-
- [5] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed en CD rom, (2004).
- [6] Santacesaria, E., Di Serio, M., Ciambelli, P., Gelosa, D., Carrá, S.; Appl. Catal. (64) 1990 p.101-117.
- [7] Beltrame, P., Beltrame, P.L., Carniti, P., Castelli, A., Forni, L.: Appl. Catal. (29) 1987 p. 327-334.
- [8] Beltrame, P., Beltrame, P.L., Carniti, P., Castelli, A., Forni, L.: Gazz. Chim. Ital. (116) 1986 473-477.
- [9] Namba, S., Yashima, T., Itaba, Y., Hara, N.; Catalysis by Zeolites, Stud. Surf. Sci. Catal. (5) 1980 p. 105-109.
- [10] Balsama, S., Beltrame, P., Beltrame, P.L., Carniti, P. Forni, L., Zuretti, G.; Appl. Catal. (13) 1984 p.161-170.
- [11] Marczewski, M., Bodibo, J.P., Perot, G., Guisnet, M.; J. Molec. Catal. (50) 1989 p. 211-218.
- [12] Yashima, T., Ahmad, H., Yashima, K., Katsuta, M., Hara, N.: J. Catal. (16) 1970 p. 273-280.
- [13] Yashima, T., Ahmad, H., Yashima, K., Katsuta, M., Hara, N.: J. Catal. (17) 1970 p.151-156.
- [14] García, L., Giannetto, G., Goldwasser, M., Guisnet, M., Magnoux, P.; Catal. Lett. (37) 1996 p.121-123.
- [15] Sinitsyna, O.A., Romanovskii, B.V.; Kinetica i Kataliz, Vol. 33, Nº 5-6 1992 p.1154-1157.
- [16] Vasiliev, A.N., Galich, P.N.; React. Kinet. Catal. Lett. 49 (1) 1993 p. 61-63.
- [17] Bhattacharyya, K.G., Talukdar, A.K., Das, P., Sivasanker, S.: J. Molec. Catal. A: Chem. (197) 2003 p. 255-262.
- [18] Moon, G., Böhringer, W., O'Connor, C.T.: Catal. Today (97) 2004 p.291-295.

-
- [19] Chester, A.W., Fung, A.S., Kresge, C.T., Roth, W.J.; 1998 patente US 5,779,882
- [20] Bregolato, M., Bolis, V., Busco, C., Ugliengo, P., Bordiga, S., Cavani, F., Ballarini, N., Maselli, L., Passeri, S., Rossetti, I., Forni, L.; *J. Catal.* (245) 2007 p.285-300.
- [21] Commarieu, A., Hölderich, W., Laffitee, J.A.: *M. Dupont, J. Mol. Catal. A: Chem.* (182:183) 2002 p.137-141.
- [22] Cundy, C.S., Higgins, R., Kibby S.A., Lowe, B.M., Paton, R.M., *Tetrahedron Lett.* (30) 1989 p. 2281-2286.
- [23] Vogt, A. Kouwenhoven, H. Prins, R. ; *Appl. Catal.* (123) 1995 p.37-49.
- [24] Jayat, F., Sabater, M., Picot, J., Guisnet, M., *Catal. Lett.* (41) 1996 p.181-187.
- [25] Heidekum, A., Harmer, M.A., Hölderich, W.F; *J. Catal.* (176) 1998 p.260-263.
- [26] Kozhevnikova, E.F., Quartararo, J., Kozhevnikov, I.V.; *Appl. Catal. A: (245) 2003* p. 69-78.
- [27] Mueller, J., Wiersdorff, W., Kirschenlohr, W., Schwantje, G.; 1985 US patent 4508924, BASF
- [28] Pouilloux, Y., Gnep, N.S., Magnoux, P., Perot, G.J.; *J. Mol. Catal.*, (40) 2 1987 p. 231-233
- [29] Pouilloux, Y., Bobido, J.P., Neves, I., Gubelmann, M., Perot, G.J.; *Stud, Surf. Sci. Catal.*, (59) 1990 p. 513-522.
- [30] Neves, I., Ribeiro, F.R., Bodibo, J.P., Pouilloux, Y., Gubelmann, M., Magnoux, P., Perot, G. en *Proc. 9th International. Zeolite Conference. Montreal, 1992,* Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1993, p. 1-543.
- [31] Vogt, A., Kouwenhoven, H., Prins, R.; *Appl. Catal. A.* (123) 1995 p. 37-49.
- [32] Guisnet, M., Lukyanov, D.B., Jayat, F., Magnoux, P., Neves, I.; *Ind. Eng. Chem. Res.* (34) 1995 p.1624–1629

- [33] Bhattacharyya, K.G., Talukdar, A.K., DAS, P., Sivasanker, S.; Catal. Commun. (2) 2001 p. 105-111
- [34] Jayat, F., Guisnet, M., Goldwasser, M., Giannetto, G.; Stud. Surf. Sci. Catal. (105) 1997 p. 1149-1156.
- [35] Subba, Y.V., Kulkarni, S.J., Subrahmanyam, M., Rama Rao, A.V.; Appl. Catal. A: General (133) 1995 p. L1-L6.
- [36] Padró, C.L., Apesteguía, C.R.: J. Catal. (226) 2004 p. 308-320.
- [37] Padró, C.L., Apesteguía, C.R.: Catal. Today (107–108) 2005 p.258–265
- [38] Neves, I., Jayat, F., P. Magnoux, G. Perot, F.R. Ribeiro, M.Gubelman, M. Guisnet, J. Molec. Catal. (93) 1994 p. 169-179.
- [39] Datos adquiridos de *BP Statistical Review of World Energy June 2011*. Ultima actualizacion 2011; Disponible en: www.bp.com/statisticalreview. Consultado el día 14/12/2011
- [40] Corma, A., Iborra, S., Velty, A.; Chem. Rev. 107 (6) 2007: p. 2411-2502.
- [41] Christensen, C.H., Rass-Hansen, J., Marsden, C., Taarning, E., Egeblad, K.; ChemSusChem 1 (4) 2008: p. 283-289.
- [42] Werpy, T.A., Holladay, J.E., White, J.F.; Datos adquiridos de *Top Value Added Chemicals From Biomass: I. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. Consultado en 2004; Disponible en: <http://www.osti.gov/bridge/>. Consultado el día 10/12/2011
- [43] Timmer, J.M.K., Kromkamp, J., Robbertsen, T.; J. Membr. Sci. 92 (2) 1994: p. 185-197.
- [44] Narayanan, N., Roychoudhury, P., Srivastava, A.; Electronic J. Biotechnol. 7 2004: p. 167-178.

- [45] Wasewar, K., Yawalkar, A.; J. Moulijn, V. Pangarkar; Ind. Eng. Chem. Res. 43 (19) 2004: p. 5969-5982.
- [46] Gunter, G., Miller, D., Jackson, J.; J. Catal. 148 (1) 1994: p. 252-260.
- [47] Papparizos, C.W., Serge, R., Dolhyj, P.; 1984. Patente 4786756.: US. p. 4.
- [48] Cortright, R., Sanchez-Castillo, M., Dumesic, J.A.; Appl. Catal. B: Environmental 39 (4) 2002: p. 353-359.
- [49] Wadley, D., Tam, C., Man, S., Kokitkar, P., Jackson, J., James, E., Miller, D.; J. Catal. 165 (2) 1997: p. 162-171.
- [50] Motoyama, T., Tsukegi, T., Shirai, Y., Nishida, H., Endo, T.; Polym. Degrad. Stab. 92 (7) 2007: p. 1350-1358.
- [51] Bauer, W.; Acrylic Acid and Derivatives, en la encyclopedia de tecnologia quimica Kirk-Othmer, John Wiley & Sons, Inc., (1) 2000. p.287-314.
- [52] Manhua, L., Mandy L.; Appl. Catal. A: General, (207) 2001 p.1-16.
- [53] Robert, A., Sawicki, S.; N.Y., 1987 Patente 4.729.978. USA.
- [54] Miller, J., Dennis, M., Perry, S., Paul-Fanson, T., Stockbridge, Jackson, J., James, E.: 1988 Patente 5.831.130. USA
- [55] Editores Holmen, R.E., *PRODUCTION OF ACRYLATES BY CATALYTIC 1958* Patente 2,859,240, US A1958
- [56] Editores Papparizos, C., Dolhyj, S.R., Shaw, W.G.; *Catalytic conversion of lactic acid and ammonium lactate to acrylic acid 1988* Patente 4.786.756 USA
- [57] Editores Walkup, P.C., Rohrmann, C., Hallen, T., Eakin, D.; *Production of esters of lactic acid, esters of acrylic acid, lactic acid, and acrylic acid 1993*. Patente 5.071.754 USA
- [58] Editores Shima, Y., Abe, T., Higuchi, H.; *Process for producing methyl methacrylate 1994*. Patente 5.087.737 USA

-
- [59] Ratchford, W.P., Fisher, C.H.; *Ind. Eng. Chem.* 37 (4) 1945: p. 382-387.
- [60] Smith, L.T., Fisher, C.H., Ratchford, W.P., Fein, M.; *Ind. Eng. Chem.* 34 (4) 1942: p. 473-479.
- [61] Fisher, C.H., Ratchford, W.P., Smith, L., Lee, T.; *Ind. Eng. Chem.* 36 (3) 1944: p. 229-234.
- [62] Schweiger, G., Buckel, W.; *FEBS letters* 185 (2) 1985: p. 253-256.
- [63] Danner, H., Ürmös, M., Gartner, M., Braun, R.; *Appl. Biochem. Biotech.* 70 (1) 1998: p. 887-894.
- [64] Wang, H., Yu, D., Sun, P., Yan, J., Wang, Y., Huang, H.; *Catal. Commu.*; (9) 2008 p. 1799-1803.
- [65] Sun, P., Yu, D., Tang, Z., Zhenchen, L., Heng, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (19) 2010: p. 9082-9087.
- [66] Zhang, J., Zhao, Y., Pan, M., Feng, X., Ji, W., Chak-Tong Au.; *ACS Catal.*; (1) 2011, p. 32-41
- [67] Gunter, G.C., Langford, R.H., Jackson, J.E., Miller, D.J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 1995 p. 974-980.
- [68] Gunter, G.C., Miller, D.J., Jackson, J.E.; *J. Catal.* 148;1994 p. 252-260.

Capítulo III: De la caracterización fisicoquímica

III.1. Propiedades Físicas**III.1.1. Difracción de rayos X**

III.1.1.2 De la técnica de difracción de rayos X

III.1.1.3 Condiciones experimentales

III.1.2. Determinación de área superficial específica

III.1.2.1 Fundamentos del método BET

III.1.2.2 Condiciones experimentales

III.1.3. Espectroscopia de absorción atómica

III.1.3.1 Condiciones experimentales

III.1.4. Espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo

III.1.4.1 Condiciones experimentales para el ICP-MS

III.1.5. Microscopia de barrido electrónico

III.1.5.1 Condiciones experimentales

III.2. Propiedades físico-químicas**III.2.1. Desorción de NH_3 a temperatura programada**

III.2.1.1 Pretratamiento de la muestra a analizar

III.2.1.2 Adsorción y barrido del NH_3

III.2.1.3 Desorción a temperatura programada

III.2.1.4 Determinación de la cantidad y fuerza de los sitios ácidos

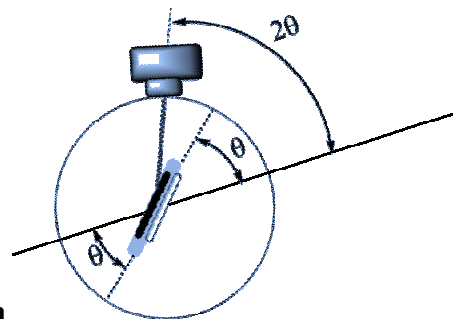
III.2.2. Espectroscopia de IR

III.2.2.1 Piridina como molécula sonda

III.2.2.2 Condiciones experimentales

III.2.3. Oxidación de carbón residual a temperatura programada

III.2.3.1 Condiciones experimentales

III.3 Bibliografía

III.1. Propiedades Físicas

III.1.1. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para caracterizar las fases presentes en los catalizadores sólidos brindando información sobre el ordenamiento y el espaciado de los átomos en materiales cristalinos.

III.1.1.2 De la técnica de difracción de rayos X

El fundamento del método de difracción de rayos X, está basado en la distribución regular, repetitiva y organizada de los átomos, iones o moléculas que conforman un sólido. Donde sus constituyentes y la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X incidente, entonces de acuerdo a las leyes ópticas, se producen fenómenos de difracción de la radiación incidente.

Cuando se genera un haz de rayos X dirigido hacia una muestra plana colocada con un determinado ángulo, la intensidad de la radiación difractada, resultante de la interacción del haz con el sólido, es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ .

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

Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de *Bragg* dada por la ecuación III-1.

Ecuación III-1

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$$

Donde θ corresponde al ángulo de difracción (grados), d_{hkl} : distancia entre los planos cristalinos (Å), λ : longitud de onda de la fuente de rayos X utilizada (Å) y n: número entero que representa el orden de reflexión [1].

Los átomos que están localizados exactamente sobre los planos de un cristal contribuyen a la intensidad del haz difractado, mientras que los átomos dispuestos exactamente en la parte media entre los planos ejercen una interferencia destructiva máxima. Los localizados en posiciones intermedias pueden interferir constructiva o destructivamente. La fuente de emisión de rayos X es por lo general el CuK_α debido a su pequeña longitud de onda. En la Tabla III-I están expuestos los valores de diferentes longitudes de onda para los emisores de rayos X más utilizados [2].

Tabla III-I. Distancias máximas y mínimas de planos medibles con sus respectivas radiaciones emisoras.

| Radiación | Longitud de Onda | Máximo d(nm) | Mínimo d(nm) |
|---------------------|------------------|--------------|--------------|
| CrK_α | 0.2291 | 6.56 | 0.116 |
| CoK_α | 0.1790 | 5.13 | 0.091 |
| CuK_α | 0.1542 | 4.42 | 0.078 |
| MoK_α | 0.0709 | 2.03 | 0.036 |

La capacidad de dispersión de un átomo para radiación X está directamente relacionada con el número de electrones que posee. La posición de los haces difractados por un cristal depende tanto de la unidad repetitiva del cristal como de la longitud de onda del haz incidente. La intensidad de los haces difractados por un cristal están relacionados con el tipo de átomo contenido en el cristal y su localización en la celda unitaria. Estas condiciones de singularidad hacen del espectro de difracción de rayos X (DRX) una técnica de análisis que permite identificar cristales, es decir, no existen dos sustancias diferentes que tengan patrones de difracción idénticos, cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados. Los difractogramas analizados de sustancias con cristalinidad conocida han sido recopilados por la *International Centre for Diffraction Data*(ICDD), son guardados como

powderdiffraction file (pdf), y pueden utilizarse como patrones para comparar, cuando es necesario conocer el grado de cristalinidad de un sólido[3].

III.1.1.3 Condiciones experimentales

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X marca *Shimadzu XD-D1*. La muestra (0.30g aproximadamente) se secó en estufa a 80°C, luego se colocó sobre un portamuestra y se hizo incidir sobre ella una radiación monocromática CuK_α con una longitud de onda de 1.54 Å y filtro de Ni. Se adquirió el espectro de los ángulos de barrido entre 5 y 50 grados. La radiación difractada se colecta por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados.

III.1.2. **Determinación de área superficial específica**

La superficie específica se determinó por el método *BET* para todos los catalizadores empleados.

III.1.2.1 Fundamentos del método *BET*

En 1938, *Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller* desarrollaron el método que más tarde sería conocido como el método *BET* [4] para determinar la superficie específica de un sólido, a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte usualmente N_2 a la temperatura de ebullición del gas, -196°C en el caso del N_2 .

La teoría de *BET* es una generalización a adsorción en multicapas de la teoría de *Langmuir*[5] para adsorción en monocapa y se basa en las siguientes suposiciones:

1. La adsorción se produce en capas superpuestas de moléculas
2. No hay adsorción preferente sobre ningún punto de la superficie.

3. Las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí.
4. Se supone un mecanismo determinado para la primera capa y otro distinto para las demás, siendo igual el mecanismo para las segundas capas en adelante.

Para el desarrollo de la ecuación de BET se plantea el mismo tipo de equilibrio dinámico utilizado por *Langmuir*[6], sólo que se generaliza para infinitas capas. Luego se plantean sumatorias donde se supone, que los calores desarrollados por el fenómeno desde la segunda capa en adelante, son iguales entre sí e iguales al calor de condensación, mientras que la primera capa desarrolla un calor distinto a los de las demás. Esto es equivalente a deducir que las propiedades de evaporación-condensación de las moléculas desde la segunda capa en adelante del gas adsorbido son similares al estado líquido.

El cálculo se basa en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Se emplea la representación gráfica de la isoterma BET en su forma lineal, la cual se presenta a continuación mediante la ecuación III-2, ver Figura III-1

Ecuación III-2

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right] \cdot \frac{P}{P_0}$$

donde:

V: volumen de gas adsorbido en condiciones normales (1 atm y 0°C) a una presión parcial P de adsorbato.

P₀: presión de saturación del adsorbato a condiciones experimentales (760 mmHg para N₂ a -196°C).

V_m: volumen de gas requerido para formar una monocapa.

P/P₀: presión relativa

C: constante relacionada con la energía de adsorción neta según la Ecuación III-3:

Ecuación III-3

$$C = e^{\left(\frac{E_1 - E_2}{R \cdot T}\right)}.$$

Donde

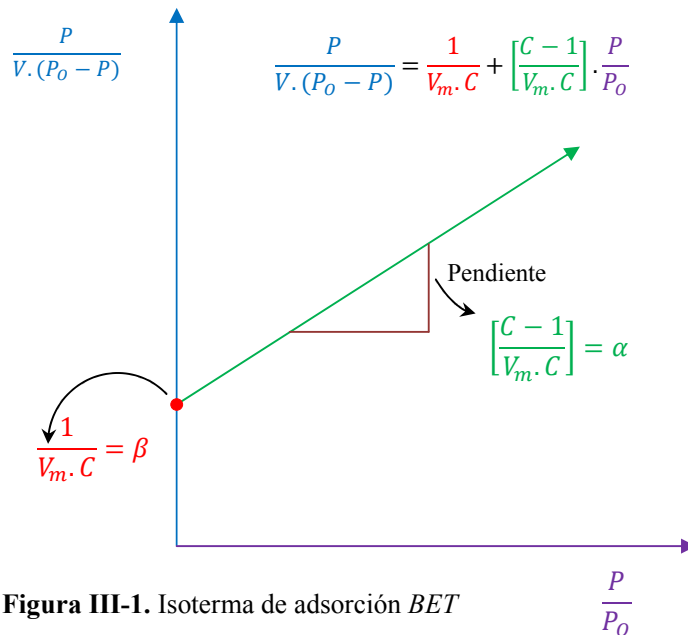
E_1 : calor de adsorción de la primera capa

E_2 : calor de condensación

R: constante de los gases ideales

T: temperatura absoluta

La representación gráfica de la ecuación III-2 se presenta en la Figura III-1



Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato (N_2) comprendido entre 0.05 y 0.3. Graficando $P/V \cdot (P_0 - P)$ frente a P/P_0 y teniendo en cuenta la Ecuación III-2 se obtiene una recta cuya pendiente es $(C-1)/V_m \cdot C$ y la ordenada al origen es $1/V_m \cdot C$, de manera tal que definiendo α y β como se muestra en la ecuación III-4:

Ecuación III-4

$$\alpha = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{1}{V_m \cdot C}$$

Se determina entonces V_m por la ecuación III-5:

Ecuación III-5

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

Conociendo V_m se puede determinar ahora el valor de C haciendo uso de las ecuaciones anteriores.

Ecuación III-6

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_0 \cdot \sigma}{v_m \cdot W}$$

La superficie específica se calculó utilizando la ecuación III-6 donde:

S_g : superficie específica (m^2/g)

V_m : volumen de gas requerido para formar una monocapa (ml)

v_m : volumen molar = 22400 ml/gmol

N_0 : número de Avogadro = $6.03 \cdot 10^{23}$ moléculas/gmol

W : masa de muestra (g)

σ : área ocupada por cada molécula de adsorbato adsorbido para N_2 : 16.2 \AA^2 a -196°C

Sustituyendo los valores de N_0 , v_m y σ en la ecuación III-6 se obtiene finalmente la

Ecuación III-7 que permite determinar la superficie específica por el método BET

utilizando N_2 como adsorbato:

Ecuación III-7

$$S_g = \frac{V_m \cdot 4,35}{W}$$

III.1.2.2 Condiciones experimentales

La determinación de isothermas de adsorción de N₂ a -196°C mediante un método volumétrico se realizó en un sortómetro *Quantochrome Nova 1000*. Las muestras fueron desgasadas durante 2 horas previamente a 350°C en vacío.

Luego se introdujeron sucesivas cargas de gas (N₂) a presiones crecientes en un recipiente que contiene la muestra, dejando pasar el tiempo suficiente (30 s) 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. Mediante la ecuación de *BET* linealizada se determinó la superficie específica requerida.

III.1.3. Espectroscopia de Absorción Atómica

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica de análisis cuantitativo y cualitativo, basado en la capacidad de absorción de emisión electromagnética de una sustancia. Esta capacidad de absorción, es directamente proporcional a la cantidad de átomos que contienen electrones emisores con la misma longitud de onda. Los átomos del analito cuyos electrones emiten la misma longitud de onda del haz incidente, son identificados al ser vaporizado el analito que los contiene, por medio de una llama, un haz de fotones con determinada emisión electromagnética incide sobre el vapor del analito y pasa luego a un detector. Este mecanismo es la base de la absorción atómica de llama. La cantidad de luz absorbida por una solución está asociada por la ley de *Beer-Lambert* mostrada en la ecuación III-15, siendo una función exponencial de la concentración de la sustancia absorbente presente y de la longitud de la trayectoria a través de la muestra. La relación matemática de la ley es la siguiente:

Ecuación III-15

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Donde:

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

b = espesor de la celda.

c = concentración de la muestra o analito.

En sentido estricto la ley de *Beer-Lambert* es aplicable únicamente a energía radiante monocromática. [7]. La espectroscopía de absorción atómica, se basa en hacer pasar por

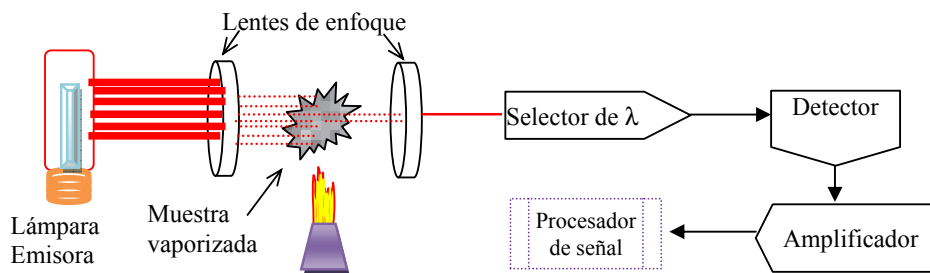


Figura III-2. Equipo de absorción atómica

la llama la radiación de una fuente externa de luz que tiene una longitud de onda (λ) asociada a un tipo único de átomo, que emite la línea o las líneas espectrales correspondientes a la energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado. Luego este tipo de radiación emitida por la lámpara monocromática, es absorbido por los átomos que pertenecen al mismo elemento de la lámpara y que vibran con la misma longitud de onda (λ), los cuales han sido expuestos a la llama. Ver Figura III-2.

Los gases de la llama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento investigado de un estado electrónico normal a un estado mayor de excitación. La radiación que no es absorbida pasa al monocromador, el que aísla la línea espectral

excitante de la fuente de luz y se envía hacia el detector. La absorción de radiación de la fuente de luz depende de la población del estado normal, la cual es proporcional a la concentración de la solución rociada en la llama. La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento analizado, para este análisis se debe hacer una curva de calibración con soluciones que contienen concentraciones conocidas del elemento a analizar.

III.1.3.1 Condiciones experimentales

Para la determinación de la composición química de las zeolitas la muestra debe ser sometida a un tratamiento a manera de lograr la total disolución de la misma.

Para el análisis cuantitativo, la muestra sólida se disolvió en una solución de H_2SO_4 concentrado calentada mediante una plancha calefactora a 150°C . Luego se enraso a un volumen previamente establecido para determinación cuantitativa y cualitativa.

III.1.4. Espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo

La técnica de espectroscopía de masa con plasma de acoplamiento inductivo (*ICP-MS*, del nombre en inglés *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas convencionales. Entre sus ventajas principales radica la alta precisión y bajos límites de detección, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en tiempos cortos ($< 2\text{min}$). Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis del contenido elemental de sólidos. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado M^+ . El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar. Esto es posible mediante una zona de interface capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio en un cono, por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente

dentro del filtro cuadrupolar de masa (*Skimmer*) para ser analizado [11].

Ver Figura III-3. El análisis por ICP comienza con la dilución a trazas de la muestra a analizar, luego una alícuota es sometida a atomización al pasar por un orificio

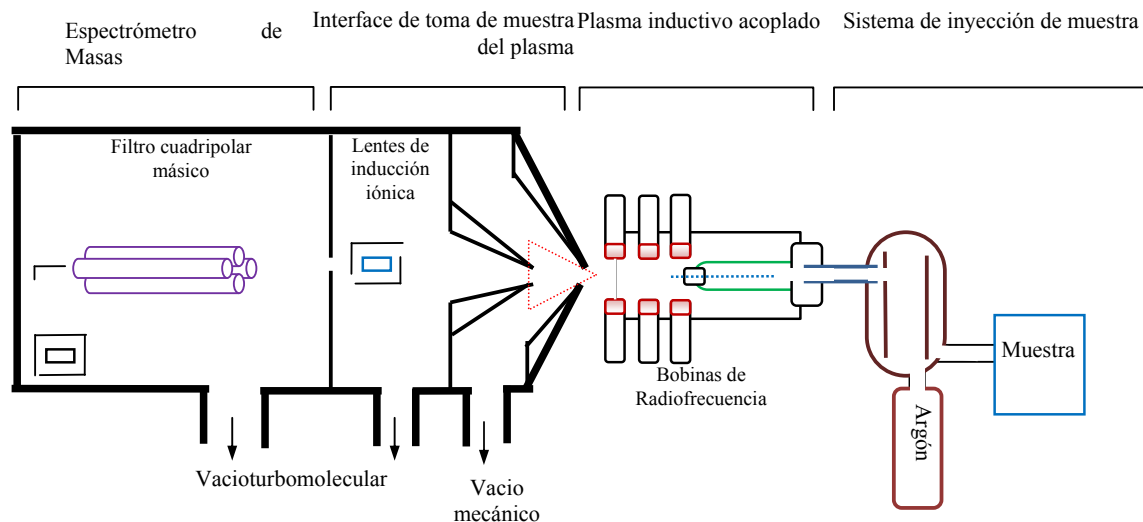


Figura III-3. Equipo de espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo.

estrecho. La inyección de la muestra líquida se realiza mediante un sistema nebulizador, donde se consigue la atomización, por efecto *Venturi*, de la vena líquida que entra en el dispositivo por medio de una bomba peristáltica.

El plasma es un volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados, coexistiendo a alta temperatura (8.000°C) en una mezcla de iones, electrones, átomos neutros o átomos excitados. Tradicionalmente se suele decir que hay cuatro estados de la materia: líquido, sólido, gaseoso y plasma. La generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (*Ar usualmente*), a la acción de un campo magnético oscilante, el cual es inducido debido a corriente que oscila a alta frecuencia. En el proceso de generación del plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes son acelerados siguiendo trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético presente generado por el generador de radiofrecuencia [10,8] ver Figura III-4.

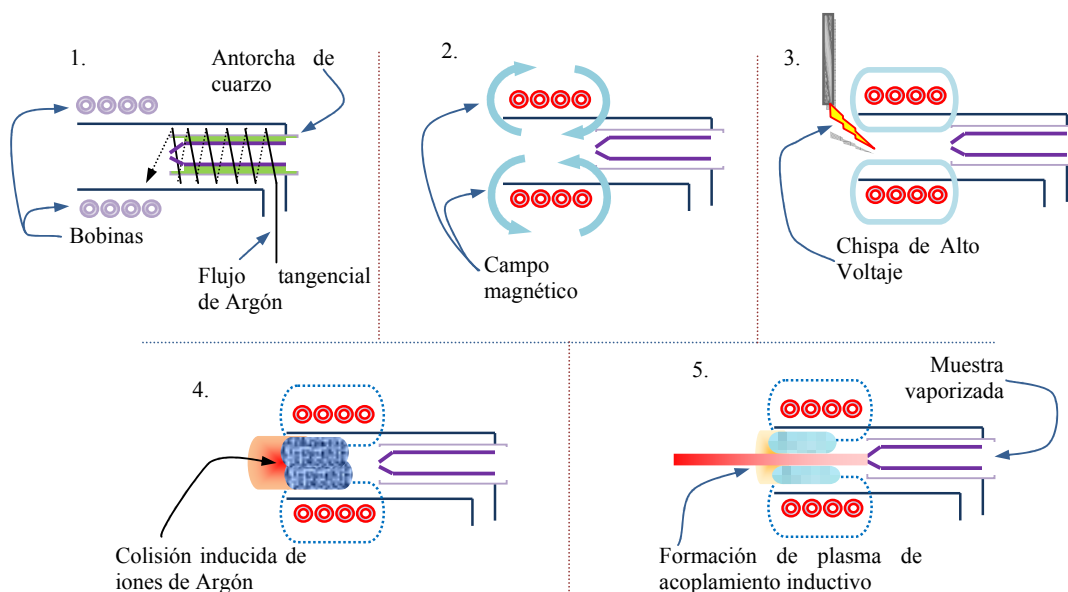


Figura III- 4. Procesos de generación del plasma.

Por efecto Joule, que involucran fricción iónica y electrónica, se consiguen energías elevadas, llegando a obtener temperaturas de hasta 8.000 °C en las zonas de máxima intensidad del campo. Coexistiendo con el plasma encontramos al menos las siguientes especies iónicas: electrones (e^-), iones de argón (Ar^+), átomos de argón en estado fundamental (Ar^0), átomos de argón excitados (Ar^*), moléculas de argón ionizadas (Ar_2^+) y neutras (Ar_2^0), con este conjunto de especies atómicas, se explica el hecho de que el plasma aparente ser una llama, cuando en realidad no lo es, no existe ningún proceso de combustión química convencional en el proceso de generación del plasma, evitando oxidaciones y otras reacciones químicas. Por lo general la antorcha donde se genera el plasma consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo. A los dos tubos más externos les llega Ar en forma tangencialmente, mientras que al más interno le llega un flujo laminar ver Figura III-5.

En el núcleo del plasma se alcanzan temperaturas de hasta 10.000°C. La muestra es calentada por conducción y radiación cuando atraviesa el plasma. En el centro del canal se alcanzan temperaturas de 5.000 a 7.000°C.

El plasma de Ar excita los átomos presentes en la muestra a un estado M^+ . Conociendo la temperatura en el canal central y los valores de las primeras energías de ionización, se sabe que la mayoría de los elementos se ionizarán y aquellos átomos con valores inferiores a 10 eV lo harán en más de un 50%. Es decir el Ar es una fuente de ionización eficiente. Luego tanto el plasma como los iones de la muestra deben pasar desde condiciones atmosféricas a alto vacío en el hacia el espectrómetro de masas (MS).

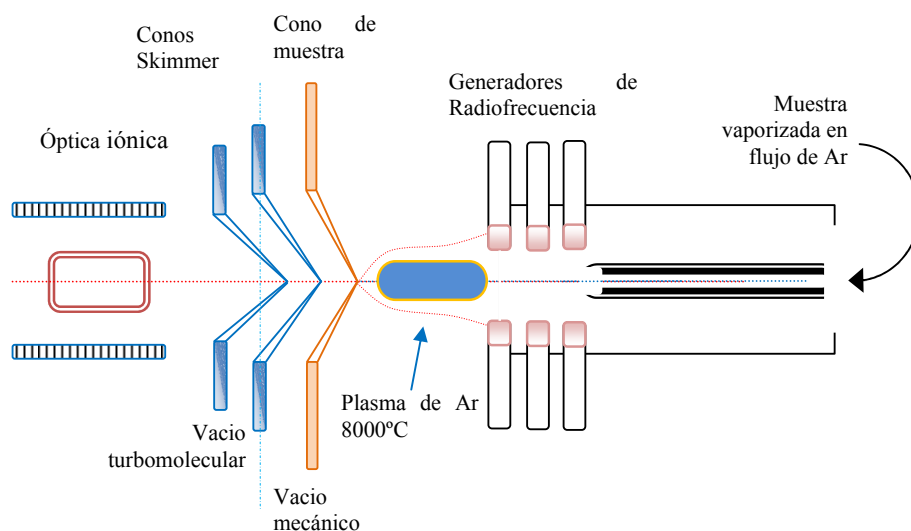


Figura III-5. Flama, fuente de iones y conos de muestreo en un equipo ICP

La interfase de extracción de iones consiste en dos conos de metal (Ni o Pt) con un orificio central de 1 mm, a través de los cuales el plasma y los iones son extraídos al MS a través de un nivel de vacío creciente. Al primer cono se le denomina cono de muestra y a través de él se accede a una cámara con un vacío de 10mbar generado por una bomba rotatoria. El segundo cono es el “skimmer” y a través de él se llega a una cámara con una presión de 10^{-3} mbar generado por una bomba Turbo-molecular. Una vez dentro de la cámara principal, el gas es separado de los iones + y bombeado hacia fuera. Los iones remanentes son extraídos y enfocados en el cuadrupolo (donde la presión es de 10^{-6} mbar) a través de las lentes iónicas. Las lentes iónicas tienen como misión enfocar el haz de iones que entrará en el cuadrupolo. Las lentes tienen forma cilíndrica o de plato y son cuatro. Junto con las lentes también existe una barrera de fotones, el cual

impide que la luz emitida por los procesos de desexcitación en el plasma pase a través del analizador de masas y llegue al detector.

III.1.4.1. Condiciones experimentales para el ICP-MS

Se pesó una determinada cantidad de muestra, se agregó 20 ml de H_2SO_4 (49% v/v), luego se colocó sobre una plancha calefactora a 250°C durante 2 horas a reflujo para evitar la evaporación del agua, con el fin de asegurar la completa disociación de los cationes metálicos en la muestra. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se diluyó para lograr una concentración determinada. Luego se colocó una alícuota en el nebulizador del *ICP* y se midió la cantidad de átomos del catión *M* por volumen de muestra, por lo tanto se puede determinar la cantidad porcentual en peso del catión *M* en la muestra sólida inicial.

III.1.5. Microscopia de barrido electrónico

La microscopia de barrido electrónico (*SEM* por sus siglas en inglés), es una técnica de análisis cualitativo que a diferencia de la microscopia óptica usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. La resolución es proporcional a la longitud de onda λ de la descarga incidente. Así cuanto menor es λ , menor es el tamaño que se puede analizar y diferenciar en el microscopio, lo que significa una mayor resolución. Su desarrollo comienza alrededor de 1950, ha tenido renombrada

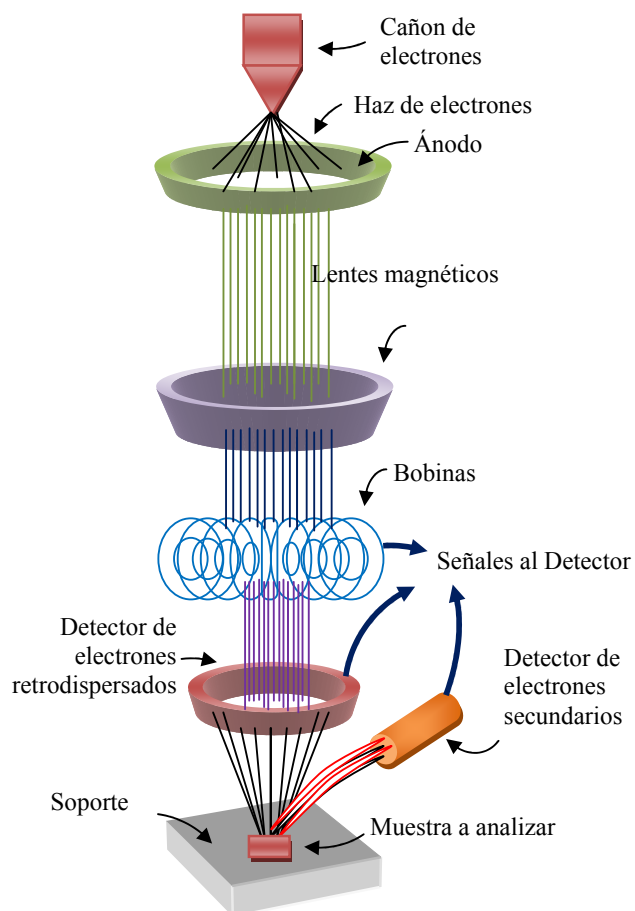


Figura III-6 Esquema del *SEM*

importancia en el área de la medicina, física y materiales. Permite examinar en mayor escala una variedad de muestras.

Generalmente, estos microscopios emplean cañones termoiónicos convencionales que operan entre 5 y 50 keV, correspondiendo esta energía a electrones con una longitud de onda entre 0.17 y 0.05 Å.

Su funcionamiento comienza con el bombardeo de electrones hacia la muestra. Figura III-6, los cuales se originan por medio de un cañón de electrones que contiene un filamento, el cual se somete a voltaje elevado que aumenta la temperatura hasta permitir el desprendimiento de electrones, los electrones se concentran formando un haz por medio de un ánodo, este haz de electrones viaja a través del microscopio en un camino directo hacia la muestra, a su paso se encuentran bobinas y lentes magnéticos que concentran el haz de electrones, cuando el haz de electrones impacta en la muestra se desprenden electrones primarios, secundarios, electrones Auger y rayos X. Todo este procedimiento se hace en vacío. En el caso de las muestras no conductoras se efectúa una preparación de la muestra haciendo conductora su superficie, donde se usa un campo eléctrico y gas de argón. La muestra se coloca en vacío con presencia del argón y el campo eléctrico hace que el Ar desprenda un electrón dejando átomos de Ar cargados positivamente. Los iones de Ar golpean la superficie laminar del Au desalojando átomos de la superficie, estos átomos de Au caen entonces sobre la superficie de la muestra, formando un recubrimiento conductor áureo de mínimo espesor sobre la muestra.

Mediante la utilización del SEM se puede obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre diferentes fases, el tamaño del

cristal en sólidos zeolíticos, lo cual es relevante al momento de analizar el desarrollo de una reacción catalítica heterogénea [9, 10].

III.1.5. 1 Condiciones experimentales

La muestra se colocó sobre un porta muestra utilizando una capa de doble adhesión de grafito. Después se realizó un recubrimiento con Au sobre toda la superficie para evitar que se produzcan sobrecargas. La muestra así preparada se sometió al bombardeo del haz de electrones para obtener la microfotografía.

Las micrografías y observaciones se realizaron con un microscopio *JEOL JSM-35C*, la medición del tamaño de partículas se realizó operando con un voltaje de 20 kV , utilizando un sistema de adquisición de imágenes digitales, el programa *SemAfore*[®][11] para realizar los histogramas.

III.2. Propiedades físico-químicas

Se denominaron propiedades fisicoquímicas a la medición de las propiedades en las cuales intervienen de manera directa o indirecta moléculas foráneas al sólido ácido, y por la interacción de las mismas se pueden inferir resultados inherentes a su comportamiento como catalizadores ácidos.

III.2.1. Desorción de NH₃ a temperatura programada

La desorción de a temperatura programada de una base previamente adsorbida es una técnica utilizada para evaluar la densidad y fuerza de sitios ácidos de un sólido. En principio la técnica utiliza la capacidad de adsorción hasta la saturación de una base por parte del sólido, que posteriormente con un aumento progresivo y controlado de temperatura es desorbida. Durante esta etapa se determina la cantidad de base desorbida

por el sólido que es arrastrada por un gas inerte utilizando un espectrómetro de masa o un detector de ionización de llama (FID)[12].

Dentro del grupo de investigación GICIC se cuenta con un equipo para medición de densidad ácida por medio de la desorción a temperatura programada (DTP) utilizando como base el gas de amoníaco (NH_3) a una concentración de 1% en Helio (He). Ver Figura III-7.

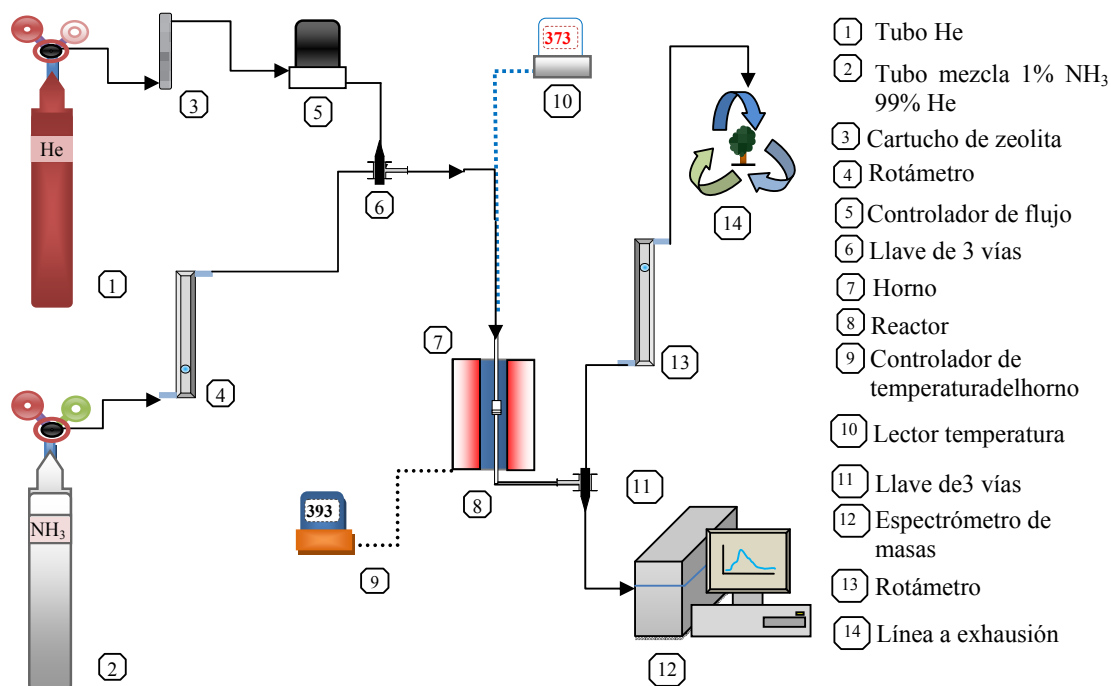


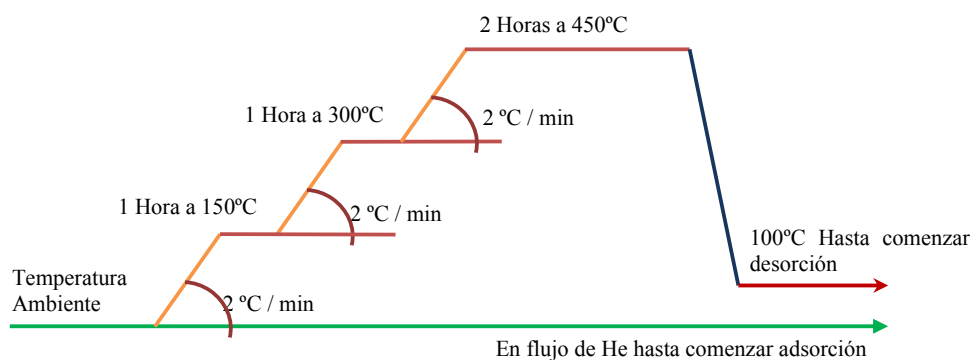
Figura III-7. Equipo de desorción de NH_3 a temperatura programada

El tratamiento de los sólidos ácidos para las mediciones de DTP de NH_3 contiene cuatro pasos, a saber:

1. Pretratamiento de la muestra a analizar
2. Adsorción de NH_3 y barrido del NH_3 adsorbido físicamente
3. Desorción a temperatura programada
4. Determinación de la cantidad y fuerza de los sitios ácidos

III.2.1.1 Pretratamiento de la muestra a analizar

Para la medición de la densidad de sitios ácidos se utilizaron 0.150 g de cada sólido, con tamaño de partícula entre 0.72-0.31mm (tamiz 35-80 *mesh*), Las muestras fueron secadas durante 12 horas en estufa a temperatura de 100 °C, con el fin de evacuar la mayor cantidad de agua adsorbida por el sólido. Los catalizadores fueron pretratados a 450°C durante dos horas en atmósfera de He. Para asegurar la eliminación en la superficie de cualquier impureza que podría estar adsorbida. La rampa de temperatura utilizada en este pretratamiento fue la siguiente:



El pretratamiento en He se realizó con caudal de 60 ml/min el cual ingresó al reactor mediante la llave de tres vías (6) previo paso por un controlador de flujo másico (5). La llave de tres vías (11) a la salida del reactor permitió que la salida del reactor fuera enviada a la línea de disposición de gases. El caudal de He fue verificado mediante el rotámetro (13). La temperatura fue controlada por un controlador y programador de temperatura (9). Finalizado el pretratamiento de la muestra, se enfrió el reactor hasta 100°C sin modificar el caudal de He.

III.2.1.2 Adsorción y barrido del NH₃

Luego del tratamiento térmico se da inicio al análisis de la señal del gas de arrastre utilizando el espectrómetro de masas marca Balzers (*OmniStar GSD 300*) que en esta experiencia se utilizó como detector y se siguió la evolución de las señales de interés.

Con la llave a la salida del reactor (11) se permitió el ingreso del gas de arrastre He al espectrómetro de masas. Se abrieron las válvulas y se encendió el filamento del

Tabla III-2. Señales analizadas por el espectrómetro

| Relación (m/e) | Moléculas Asociadas | Relación (m/e) | Moléculas Asociadas |
|----------------|------------------------------------|----------------|---------------------|
| 4 | He | 18 | H ₂ O |
| 14 | N ₂ - NH ₃ | 28 | N ₂ |
| 15 | NH ₃ | 32 | O ₂ |
| 16 | NH ₃ | 44 | CO ₂ |
| 17 | NH ₃ - H ₂ O | | |

espectrómetro de masas. Mediante el sistema de adquisición de datos (12) se realizó un registro de las señales de los fragmentos más importantes a seguir durante las etapas de adsorción y desorción de NH₃. Las señales de los fragmentos seguidos (relaciónmasa/carga (m/e)) están en la Tabla III-2:

Se analizó la señal con relación (carga/masa) 16 debido a que la señal 17 corresponde también a fragmentos del agua como se muestra en la figura III-8 [13].

La adsorción de NH₃ se realizó a una temperatura de 100°C (10) haciendo pasar una

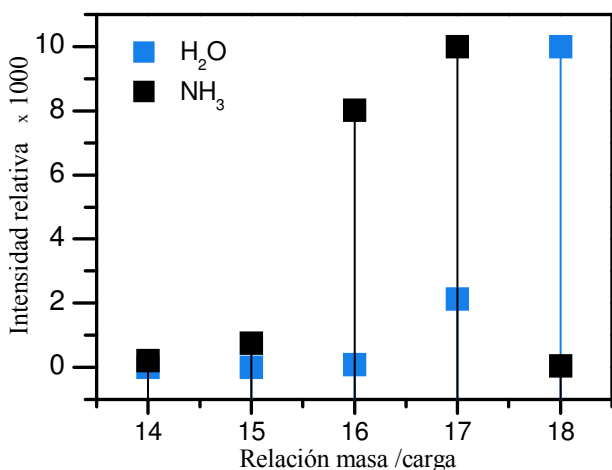


Figura III-8. Señales de ionización electrónica para H₂O y NH₃

mezcla al 1% en volumen del gas de mezcla NH₃/He (2). El caudal de la mezcla fue de 100 ml/min, el cual se verificó mediante el rotámetro (4). La adsorción de NH₃ sobre la

muestra se realizó hasta completar la saturación de la superficie del sólido (un valor constante en la señal de m/e: 16 correspondiente al NH_3), en los valores obtenidos del espectrómetro de masa. Un valor usual del tiempo transcurrido hasta lograr la completa saturación de la superficie osciló entre 50 min y 60 min. Cumplida esta etapa, se prosiguió con barrido de gas He (60 ml/min) durante 90 min para eliminar el NH_3 adsorbido físicamente a la superficie logrando una constancia en la señal indicadora de NH_3 (señal del fragmento de relación m/c: 16).

III.2.1.3 Desorción a temperatura programada

La desorción del NH_3 se realizó haciendo pasar He por el reactor (60 ml/min) y aumentando la temperatura desde 100°C (temperatura de adsorción y barrido) hasta los 500°C ó 700°C dependiendo del sólido, a una razón de 10°C/min. Durante este período se registraron las señales correspondientes en el espectrómetro de masa y la temperatura en función del tiempo.

Los datos de intensidad de las señales de los distintos fragmentos fueron tratados para graficar $\mu\text{moles de NH}_3/\text{gr}\cdot\text{min}$ en función del tiempo y de la temperatura con lo cual se obtuvieron los perfiles de desorción a temperatura programada (DTP) del NH_3 adsorbido al sólido.

III.2.1.4 Determinación de la cantidad y fuerza de los sitios ácidos

La señal del fragmento de relación m/e: 16 asociada al NH_3 en función del tiempo es recopilada y almacenada por el espectrómetro en unidades de Amperes, para convertirla señal en unidades de masa de NH_3 adsorbido por gramode sólido·tiempo ($\mu\text{mol de NH}_3/\text{g}\cdot\text{min}$), es necesario realizar una calibración de la señal. Para ello se calcula el factor de calibración por medio de la ecuación III-17.

Ecuación III-17

$$F_{Cal} = \frac{(0.0101 - 0)}{(I_1 - I_2)} \cdot (Flujo_{Total} \cdot 10^6)$$

Donde, F_{cal} : es el factor de calibración ($\mu\text{mol NH}_3/\text{min.Amper}$).

I_1 : corresponde a la intensidad de la señal 16 (Amper) a una composición molar de NH_3 de 0.0101 mol NH_3/mol total al final de la adsorción (tiempo de adsorción con NH_3/He 60 min).

I_2 : es la intensidad de la señal 16 (Amper) correspondiente a una composición molar de NH_3 de 0 mol NH_3/mol total al final del barrido con He (tiempo de barrido He 90 min).

F_{Total} : es el caudal molar total (moles totales/min) y el 10^6 es el factor utilizado para pasar de moles de NH_3 a μmoles de NH_3 .

La velocidad de desorción de NH_3 expresada como $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}\cdot\text{min}$, se calculó mediante la ecuación III-18:

Ecuación III-18

$$\Gamma_{\text{des NH}_3} = \frac{I_{\text{NH}_3} * F_{Cal}}{W}$$

Donde, Γ_{desNH_3} corresponde a la velocidad de desorción de NH_3 ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}\cdot\text{min}$)

I_{NH_3} : corresponde a la intensidad (Amper) de la señal correspondiente al NH_3

F_{Cal} : es el factor de calibración hallado en la ecuación III-17 expresado en ($\mu\text{mol NH}_3/\text{min.Amper}$)

W : masa del catalizador expresada en gramos (g).

A modo de ejemplo se muestra el perfil de TPD de NH_3 correspondiente al catalizador Na (4.9)HY en la Figura III-9.

El área bajo la curva nos indica los μmoles de NH_3 desorbidos/g de catalizador y permite cuantificar la cantidad de sitios ácidos. Por deconvolución de la curva de desorción se pueden hallar las curvas correspondientes a los picos asociados a sitios, débiles medios o fuertes, dependiendo de la temperatura de desorción. Otra manera de expresar el resultado de densidad de sitios ácidos es como μmoles de NH_3 desorbidos/ m^2 de catalizador, utilizando la superficie específica para pasar de un valor a otro.

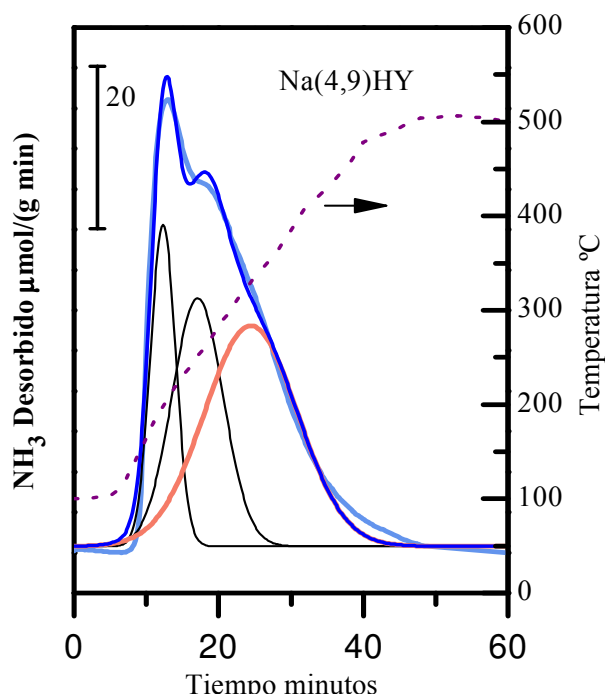


Figura III-9 Perfil de desorción de NH_3 con rampa de temperatura $10^\circ\text{C}/\text{min}$, perfiles deconvolución débiles y fuertes para el catalizador $\text{Na}(4,9)\text{HY}$

III.2.2. Espectroscopia de IR

Toda luz es considerada como radiación electromagnética y consiste en la alternación de campos eléctricos y magnéticos descritos como ondas sinusoidales perpendiculares entre sí, para el caso de la radiación infrarroja solo se tiene en cuenta el campo eléctrico dejando de lado la componente asociada al campo magnético.

Los parámetros de significancia en una onda son, la longitud de onda (λ) la frecuencia (f), y el número de onda (ν) y están relacionadas unas a otras por la expresión $\nu=1/\lambda$, ver Figura III-10.

En la teoría cuántica la radiación es emitida por una fuente discreta de unidades llamadas fotones, donde su frecuencia está relacionada por la formula $E_p = h\nu$ y h corresponde a la constante de *planck* (6.62×10^{-27} erg.seg), Los fotones tienen una energía específica que puede ser absorbida (o emitida) por una molécula producto una transferencia de energía. En espectroscopia esta absorción de energía resultará en el aumento de energía de la molécula de un estado basal a un estado excitado.

La zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético abarca las longitudes de onda (λ) comprendidas entre 0.8 y 200 μm y está limitada por las regiones del espectro visible y del microondas. Se distinguen tres zonas: infrarrojo cercano ($\lambda = 0.8$ a 2.5 μm), infrarrojo medio ($\lambda = 2.5$ a 15.15 μm) e infrarrojo lejano ($\lambda = 15.15$ a 200 μm), se utiliza

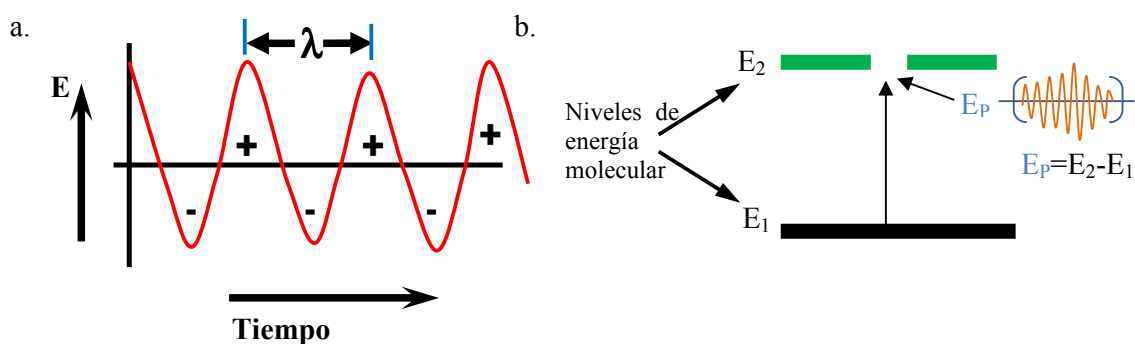


Figura III-10a) Amplitud del número de onda con una energía determinada en función del tiempo.
b) Energía de absorción al pasar de un estado basal a uno de mayor energía.

con mayor frecuencia como técnica de análisis la zona comprendida por el mediano. La radiación electromagnética infrarroja proporciona energía que no es suficiente para producir transiciones electrónicas; sin embargo, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz

infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para la formación de una transición vibracional de la molécula ver Figura III-10. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula[14].

En moléculas sencillas es posible definir el tipo de vibraciones que tienen lugar entre los distintos átomos enlazados e identificar la radiación electromagnética que es absorbida para modificar su estado vibracional. En moléculas complejas esta posibilidad es más difícil tanto por el elevado número de vibraciones como por las interacciones entre los distintos centros vibratoriales que se producen. Se han identificado dos clases de vibraciones básicas, de tensión o alargamiento y de deformación o flexión. Las vibraciones de alargamiento producen un cambio continuo de la distancia entre los átomos sin abandonar el eje de enlace mientras que las vibraciones de deformación o flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces.

Una molécula con varios átomos presenta un número de vibraciones fundamentales equivalente a $(3n-6)$ si la molécula es no lineal y $(3n-5)$ si es lineal donde n es el número de átomos en la molécula. No todas las vibraciones fundamentales de una molécula proporcionan bandas de absorción de radiación electromagnética en el espectro, para la absorción del espectro es necesario presentar un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración, sólo en estas circunstancias el campo eléctrico de la radiación puede interactuar con la molécula, además el momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de cargas y por la distancia entre ambos centros de cargas. Las moléculas diatómicas en las que los dos átomos son iguales (O_2 ,

N₂) solo producen vibraciones simétricas y por tanto no son activas en el IR. Del mismo modo moléculas simétricas como CH₄, CCl₄, C₆H₆, etc. No tienen momento dipolar permanente, pero se puede desarrollar durante la vibración y son capaces de absorber radiación infrarroja. También se debe tener en cuenta que no deben coincidir en la misma frecuencia varias vibraciones fundamentales para evitar el solapamiento, la banda debe ser suficientemente intensa y la energía vibracional debe corresponder a una longitud de onda que esté dentro del intervalo de trabajo del instrumento.

III.2.2.1 Piridina como molécula sonda

La utilización de piridina previamente adsorbida sobre una muestra se empleó para determinar el tipo de sitios ácidos presentes en la superficie de cada catalizador, esta técnica permite discriminar entre sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. La piridina actúa como una base de Lewis fuerte a través del par de electrones de su átomo de nitrógeno interaccionando así con los sitios ácidos [15]. Se eligió piridina ($pK_b = 9$) en lugar de amoníaco ($pK_b = 5$) debido a su menor basicidad lo cual permitirá que se adsorba sólo en sitios ácidos de determinada fuerza [15]. En el espectro de IR sobre piridina adsorbida, la zona entre los 3000 y 4000 cm^{-1} (región del estiramiento de los grupos OH) permite inferir qué tipo de sitios OH están presentes en el sólido y cuáles están involucrados en la adsorción de piridina. La región de vibración comprendida entre los 1400 y 1700 cm^{-1} provee información acerca del tipo de sitios ácidos (Lewis o Brønsted) presentes en la superficie del sólido. El número de vibraciones esperado para la piridina, que es una molécula no lineal, corresponde a 27 por ser $n = 3$, luego $(3 \cdot n - 6) = 27$, por lo tanto, deberían esperarse 27 vibraciones para la piridina, sin embargo, las vibraciones que se ven en IR y son útiles para estudiar la naturaleza de los sitios ácidos son la 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[16]. En la Tabla III-3 se muestran los valores correspondientes a estas vibraciones según el tipo de interacción entre la piridina y el sólido.

| Especie | Configuración | vCCN/cm ⁻¹ | |
|--|---------------|-----------------------|------------------|
| | | v _{8a} | v _{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 |

Tabla III-3 Vibraciones de la molécula de piridina interaccionando con un sólido

A partir de la Tabla III-3 se observa que en la zona del espectro entre 1700-1400cm⁻¹ existen bandas características que permiten discriminar entre sitios Lewis (banda a 1450 cm⁻¹ atribuida a la piridina enlazada a un sitio Lewis) y sitios Brønsted (banda a 1540

cm^{-1} debida al ion piridinio)[17]. Además puede observarse en los espectros obtenidos a bajas temperaturas de evacuación, la presencia de piridina fisisorbida (banda de vibración aproximadamente en 1440cm^{-1}) pero la cual desaparece al evacuar a mayores temperaturas.

III.2.2.2 Condiciones experimentales

Con la muestra , previamente calcinada se formó una delgada pastilla la cual se colocó dentro de una celda (Figura III-11) y fue tratada en vacío (aproximadamente 10^{-4}Torr) y a 450°C durante 6 h.

Luego se enfrió la celda hasta temperatura ambiente y se obtuvo un espectro IR de la matriz. Posteriormente se inyectaron en la celda $5\mu\text{l}$ de piridina por medio de la llave tipo aguja y se evacuó hasta presiones del orden de 10^{-4}Torr . Por último, se obtuvieron los espectros IR a temperatura ambiente, luego de evacuar a temperaturas de 150, 300 y 450°C respectivamente. Los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro IR con transformada de *Fourier Shimadzu FTIR-8101M*. El análisis de los datos se realizó con el programa *Origin8*.

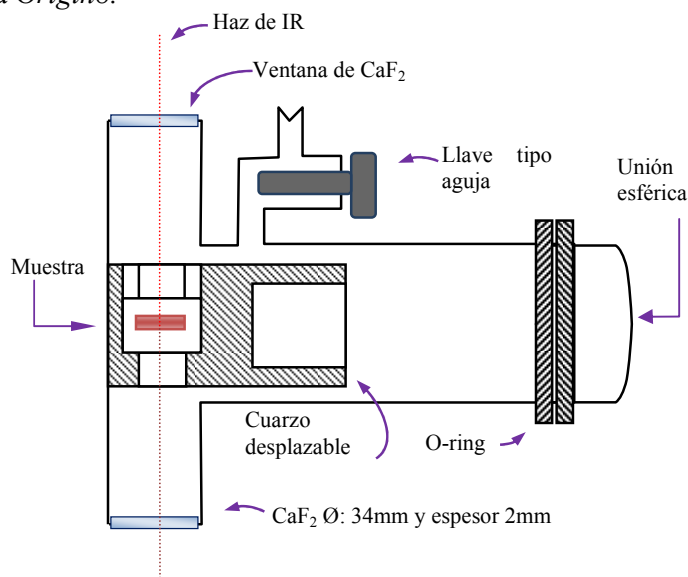


Figura III-11 Celda empleada en la espectroscopia de IR de piridina

III.2.3. Oxidación de carbón residual a temperatura programada

Es una técnica utilizada para medir la cantidad y tipo de residuos carbonosos formados durante la reacción. Se basa en la oxidación completa del carbono depositado sobre el catalizador a CO_2 por medio de una corriente de O_2 diluido en presencia de una rampa de temperatura programada. La medición del carbón contenido en el catalizador es una medida indirecta, el carbón depositado sobre el sólido es oxidado a CO_2 , luego es transformado en metano utilizando un catalizador de Ni/Kieselguhr y una corriente de H_2 .

III.2.3.1 Condiciones experimentales

Se colocaron 0.050 g aproximadamente del catalizador utilizado en la reacción en un reactor de cuarzo.

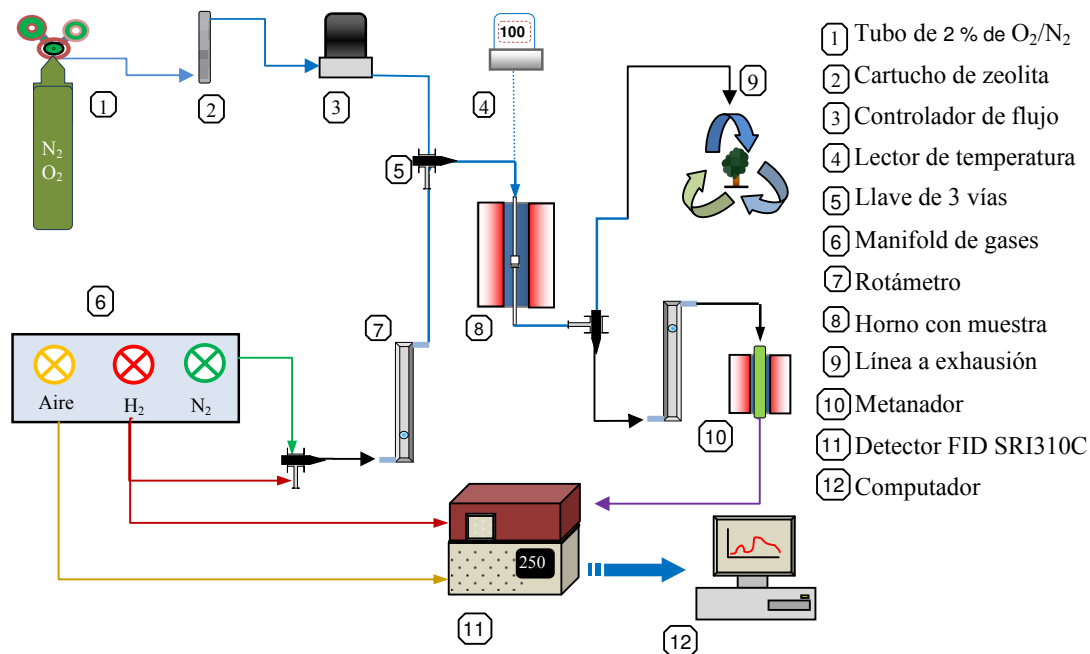


Figura III-12 Equipo de oxidación de carbón depositado en sólidos a temperatura programada

Una corriente diluida de O_2 al 2% en N_2 se hizo circular por el reactor mientras se aumentó la temperatura a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 750°C . El CO_2 producido se transformó en metano por medio del metanador. Los gases

se analizaron por medio del detector de ionización de llama (FID), obteniéndose una señal en función mediante el programa de adquisición de datos del SRI 310C.

El esquema del equipo utilizado para la medición del coque en un catalizador utilizado en reacción se muestra en la Figura III-12.

III.3 Bibliografía

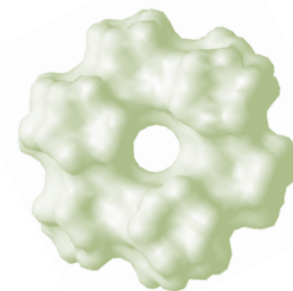
- [1] Libro *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Editores Pecharsky, V., Zavalij, P. Springer: New York. 2009: p.1-751.
- [2] Libro *Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Editores, Yang, L. John Wiley & Sons, Asia: Singapore 2008: p. 1-337.
- [3] Datos adquiridos de *International Centre for Diffraction Data*. Última actualización 2010; Disponible en: <http://www.icdd.com>.
- [4] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E.; J. Am. Chem. Soc. 60 (2) 1938: p. 309-319.
- [5] Libro *Adsorption, surface area, and porosity*. Editores Gregg, S.J., Sing, K.S.W., New York. 1982: p. 1-313.
- [6] Langmuir, I.; J. Am. Chem. Soc. 38 (11) 1916: p. 2221-2295.
- [7] Libro *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasma*. Editores Broekaert, J. A.; Wiley-VCH: New York. 2005 p. 1-432.
- [8] Thomas, R.; spectroscopy 2 (18) 2003: p. 42.
- [9] Landau, M., Vradman, L., Valtchev V., Lezervant J., Liubich E., Talianker M.; Ind. Eng. Chem. Res. 42 (12) 2003: p. 2773-2782.
- [10] Cambor, M. A., Corma, A., Martínez, A., Martínez-Soria, V., Valencia, S.; J. Catal 179 (2) 1998: p. 537-547.
- [11] Programa JEOL (Skandinaviska) AB, *SemAfore digitizer* JEOL (Skandinaviska): Sweden (2003); Consultado Dic 2011, Disponible en <http://www.jeol-germany.de>

- [12] Libro *Characterization and Design of Zeolite Catalysts* Editores Niwa, M., Katada N., Okumura K.; Springer-Verlag: New York. 2010 p. 1-184
- [13] Libro virtual Chemistry WebBook Linstrom, P.J., Mallard, W.G., Eds., NIST, NIST *National Institute of Standards and Technology*; Consultado 12-12-11, Disponible en <http://webbook.nist.gov>
- [14] Libro *Infrared and Raman spectroscopy principles and spectral interpretation* Editores Larkin, P., Elsevier: Amsterdam. 2011: p. 1-230
- [15] Lercher, J., Gründling, C., Eder-Mirth, G.; *Catal. Today* 27 (3-4) 1996: p. 353-376.
- [16] Ward, J. W.; *J. Colloid Interface Sci.* 28 (2) 1968: p. 269-278.
- [17] Parry, E. P.; *J. Catal* 2 (5) 1963: p. 371-379.

Capítulo IV: Preparación y caracterización de catalizadores

IV.1. De los catalizadores

- IV.1.1. Zeolita Y
- IV.1.2. Zeolita ZSM5
- IV.1.3. Zeolita BEA
- IV.1.4. Zeolita KL



IV.2. Modificación de la composición química de las zeolitas comerciales

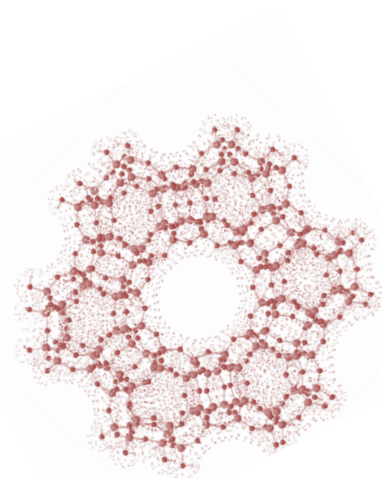
- IV.2.1. Dealuminización
- IV.2.2. Intercambio Iónico

IV.3. Preparación de los catalizadores

- IV.3.1 Serie de zeolitas preparadas a partir de zeolitas comerciales
 - IV.3.1.1. Preparación de la serie de zeolitas $Zn(x)NaY$ por intercambio iónico
 - IV.3.1.2. Preparación de la serie de zeolitas $Na(x)HY$ por intercambio iónico
 - IV.3.1.3. Preparación de la serie de zeolitas $Zn(x)ZSM5$ por intercambio iónico
 - IV.3.1.4. Preparación de la serie de zeolitas $Al(x)BEA$ por dealuminización
- IV.3.2. Síntesis de zeolitas
 - IV.3.2.1. Síntesis de la zeolita SnBEA: Preparación de la semilla.
 - IV.3.2.2. Síntesis de la zeolita SnBEA.

IV.4. Caracterización de los catalizadores

- IV.4.1. Análisis Químico
- IV.4.2. Análisis de superficie de los catalizadores, BET
- IV.4.3. Difracción de rayos X (DRX)
 - IV.4.3.1. DRX de zeolitas tipo FAU
 - IV.4.3.2. DRX de zeolitas tipo BEA
 - IV.4.3.3. DRX de zeolitas tipo IMF
 - IV.4.3.4. DRX de zeolitas tipo LTL
- IV.4.4. Densidad de sitios ácidos (DTP NH_3)
 - IV.4.4.1. Densidad de sitios ácidos en zeolitas $Zn(x)NaY$
 - IV.4.4.2. Densidad de sitios ácidos en zeolitas $Na(x)HY$
 - IV.4.4.3. Densidad de sitios ácidos en zeolitas ZSM5
 - IV.4.4.4. Densidad de sitios ácidos en zeolitas $Al(x)BEA$
- IV.4.5. Naturaleza de sitios ácidos (IR de piridina)
 - IV.4.5.1. Naturaleza de sitios ácidos en zeolitas $Zn(x)NaY$
 - IV.4.5.2. Naturaleza de sitios ácidos en zeolitas $Na(x)HY$
 - IV.4.5.3. Naturaleza de sitios ácidos en zeolitas ZSM5
 - IV.4.5.4. Naturaleza de sitios ácidos en zeolitas $Al(x)BEA$



IV.5. Resumen del capítulo

IV.6. Bibliografía

IV.1. De los catalizadores

En esta tesis se utilizaron zeolitas como catalizadores. Se hicieron pruebas catalíticas con zeolitas comerciales, zeolitas sintetizadas en el laboratorio y zeolitas obtenidas modificando las propiedades fisicoquímicas de zeolitas comerciales. Las zeolitas comerciales utilizadas fueron:

- Zeolita NaY (UOP-Y 54, relación Si/Al=2.4)
- Zeolita ZSM5 (Zeocatpentasil PZ-2/54, relación Si/Al = 20)
- Zeolita NaZSM5 (Zeocat Pentasil PZ-2/25, relación Si/Al = 12.5)
- Zeolita BEA (Zeocat PB, relación Si/Al = 12.5)
- Zeolita KL (K-LTL TSZ-500, Tosoh Company, Si/Al= 12)


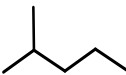
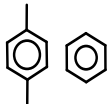
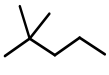


No existe una nomenclatura científica desarrollada para los materiales aluminosilicatos zeolíticos. Se han asignado nombres triviales a partir del descubrimiento de especies sintéticas y su clasificación, teniendo en cuenta la composición química y espectros de difracción de rayos X. Las primeras zeolitas sintéticas obtenidas por Milton, Breck y colaboradores en la *Union Carbide* fueron denominadas usando el alfabeto latino, por ejemplo zeolitas A, B, X, Y, L. Investigadores de la *Mobil* utilizaron posteriormente el alfabeto griego, para denominarlas por ejemplo zeolitas alfa, beta, omega. La clasificación de las zeolitas realizada por la *asociación internacional de las zeolitas* (IZA por sus siglas en inglés) utiliza un código de tres letras, las cuales se asignan a cada grupo de zeolitas con patrones característicos de topología e independientes de su composición [1].

Las zeolitas son ampliamente utilizadas como catalizadores debido a sus propiedades ácidas y a su estructura cristalina organizada que contiene poros unidimensionales. Precisamente, su estructura porosa definida permite en muchos casos

modificar la selectividad de reacciones químicas por control difusional, en lo que se denomina selectividad de forma. También puede modificarse la acidez superficial de las zeolitas, de acuerdo a los requerimientos de una reacción determinada, variando la relación Si/Al de la muestra. En la Tabla IV-1 se presentan, a modo de resumen, las características estructurales de algunas zeolitas y las características difusionales considerando hidrocarburos típicos [2].

Cuando se habla de la difusión de reactivos en la estructura porosa de las zeolitas se debe tener en cuenta el tamaño del anillo por el cual pasarán las moléculas hacia los sitios T. En estos sitios, los átomos de Si o Al están rodeados en conformación

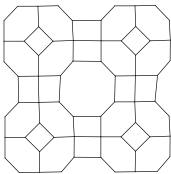
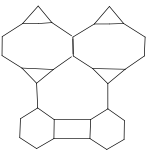
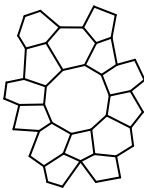
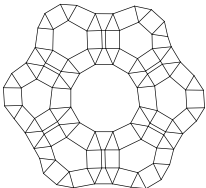
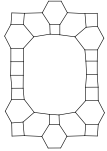
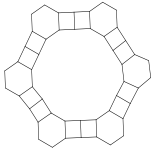
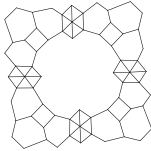
Tabla IV-1 Propiedades estructurales y difusión de hidrocarburos en zeolitas.

| Tipo | Átomos por canal | Dirección canal | tamaño tamaño Å |  |  |  |  |  |  |
|------|------------------|-----------------|-----------------|---|--|---|--|--|--|
| FAU | 6 | PH | 2.7 x 2.7 | D | D | D | D | D | D |
| | 6 | J | 2.7 x 2.7 | D | D | D | D | D | D |
| | 12 | 111 | 7.4 x 7.4 | F | F | F | F | F | F |
| MFI | 10 | 100 S | 5.1 x 5.5 | F | F | F | D | D | D |
| | 10 | 010 | 5.3 x 5.6 | F | F | F | D | D | D |
| BEA | 12 | 001 | 5.6 X 5.6 | F | F | F | D | D | D |
| | 12 | 100 | 6.6 X 6.7 | F | F | F | F | F | D |

PH: Perímetro hexagonal, J: Jaula, S: Sinusoidal. D: Difícil F: Fácil.

tetraédrica por 4 átomos de O; los sitios T definen la reactividad de la zeolita. Las zeolitas se han clasificado por la cantidad de sitios T presentes en el poro [3]. En la Tabla IV-2 se presenta una clasificación general de las zeolitas por el tipo de poro de mayor amplitud en su estructura. Las zeolitas resaltadas en rojo son las que se estudian en esta tesis.

Tabla IV-2 Clasificación de las estructuras en su mayor apertura.

| 8 sitios T | | | 9 Sitios T | 10 Sitios T | 12 Sitios T | | |
|---|-----|-----|---|---|---|------------|------------|
|  | | |  |  |  | | |
| ABW | CAS | MER | CHI | AEL | MFS | AFI | EMT |
| AEI | CHA | MON | LOV | AFO | MTT | AFR | FAU |
| AFT | DDR | NAT | RSN | AHT | MWW | AFS | GME |
| AFX | EAB | PAU | VSV | CGF | NES | AFY | LTL |
| APC | EDI | PHI | | DAC | PAR | ATO | MAZ |
| APD | ERI | RHO | | EPI | STI | ATS | MEI |
| ATN | GIS | RTE | | EUO | TER | BEA | MOR |
| ATT | GOO | RTH | | FER | TON | BOG | MTW |
| ATV | JBW | THO | | HEU | WEI | BPH | OFF |
| AWW | KFI | VNI | | LAU | WEN | CAN | OSI |
| BIK | LEV | YUG | | MEL | | CON | RON |
| BRE | LTA | ZON | | MFI | | CZP | SAO |
| | | | | | | DFO | VET |
| 14 Sitios T | | | 18 Sitios T | 20 Sitios | | | |
|  | | |  |  | | | |
| AET | | | VFI | CLO | | | |

V.1.1. Zeolita Y

Dentro de la clasificación de la *IZA* se encuentran las zeolitas Y, que pertenecen al grupo de las faujasitas (FAU). Las zeolitas Y poseen poros de dimensiones $7.4\text{\AA} \times 7.4\text{\AA}$; la celda unidad conformada por 192 tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos por átomos de oxígeno tiene un volumen aproximado de 25\AA^3 . En la Fig. IV-1 se observa la celda unidad con 8 cavidades de 13\AA de diámetro; estas cavidades son accesibles a través de 4 ventanas circulares de 12 sitios T con una apertura cristalográfica de 7.4\AA en dirección (1,1,1) y un diámetro de 9\AA para los poros en la dirección (0,1,1) [1]. Posee

un sistema de poros tridimensional que resulta de gran utilidad en catálisis y adsorción [4].

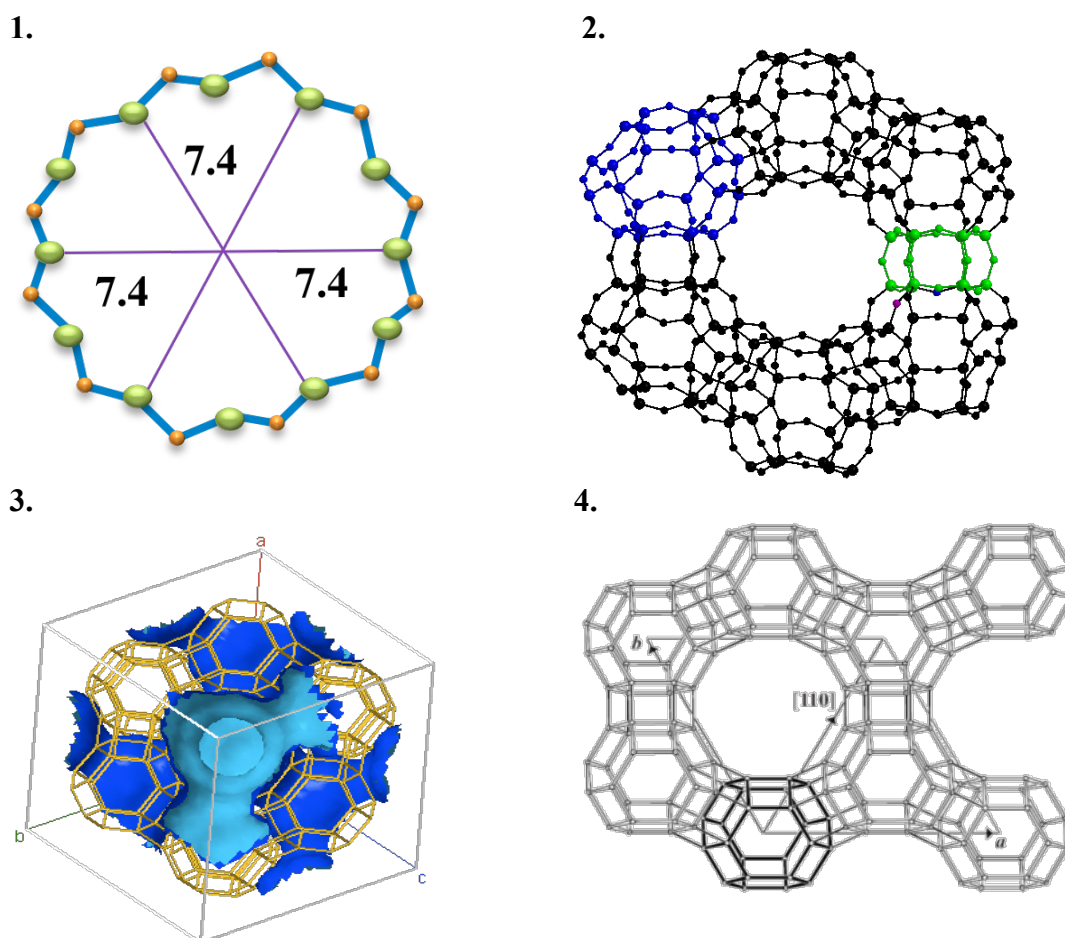


Figura IV-1. Estructura de zeolita Y. Poros de 10 miembros (1); Jaula en azul, prisma hexagonal en verde (2); canales difusión en azul claro paredes internas azul oscuro (3); celda unitaria (4).

IV.1.2. Zeolita ZSM5

La zeolita ZSM5 pertenece a la familia de las zeolitas MFI (*mordenite inverted framework*). Tiene una estructura de canales tridimensionales, con cavidades elípticas de $5.1\text{Å} \times 5.5\text{Å}$ conectadas por canales en zigzag de sección circular de $5.3\text{Å} \times 5.6\text{Å}$ [1]. Debido a esta singular estructura, la ZSM5 es de amplia utilización en procesos en los cuales se desea controlar la distribución de productos mediante selectividad de forma. La combinación de canales tridimensionales en zigzag (ver Fig. IV-2), permite sólo la

difusión de moléculas pequeñas hacia los centros activos superficiales. La zeolita ZSM5 carece de grandes cavidades como las que posee la zeolita Y. No obstante, contiene intersecciones en las cuales pueden formarse moléculas algo más voluminosas que las permitidas por las dimensiones de sus estrechos canales.

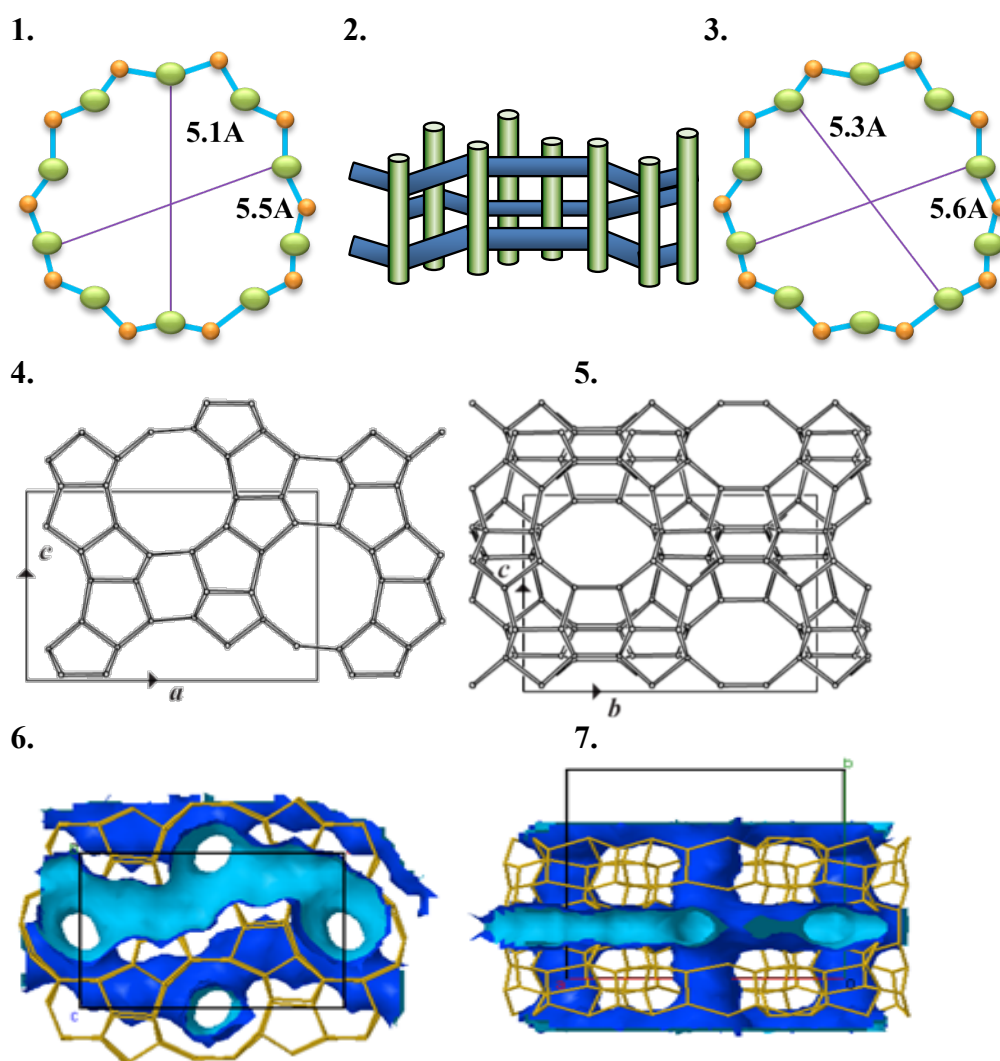


Figura IV-2. Estructura zeolita ZSM5, poros de 10 miembros (1), canales estructurales (2), poros laterales de 10 miembros (3), celda unitaria vista desde arriba (4), celda unitaria vista lateral (5), canales de difusión en azul claro (6 ,7).

IV.1.3. Zeolita BEA

También llamada zeolita *BETA*, pertenece al grupo estructural clasificado por IZA que lleva el mismo nombre BEA. En 1988 se identificó su identidad estructural, la cual

presenta dos sistemas de canales tridimensionales con poros de 12 sitios T. Comprende dos sistemas de canales perpendiculares derechos en dirección X e Y, con diámetro de poro $7.7\text{\AA} \times 7.3\text{\AA}$ y canales sinusoidales en dirección Z, con diámetro de poro de $5.6\text{\AA} \times 5.6\text{\AA}$ (Fig. IV-3). Con una distribución aleatoria compleja formada por dos estructuras denominadas polimorfos A y B, la zeolita BEA presenta grandes canales que por el tamaño de sus poros y los defectos en la unión de sus polimorfos generan sitios ácidos y aluminio fuera de la red (AFR) [1, 5].

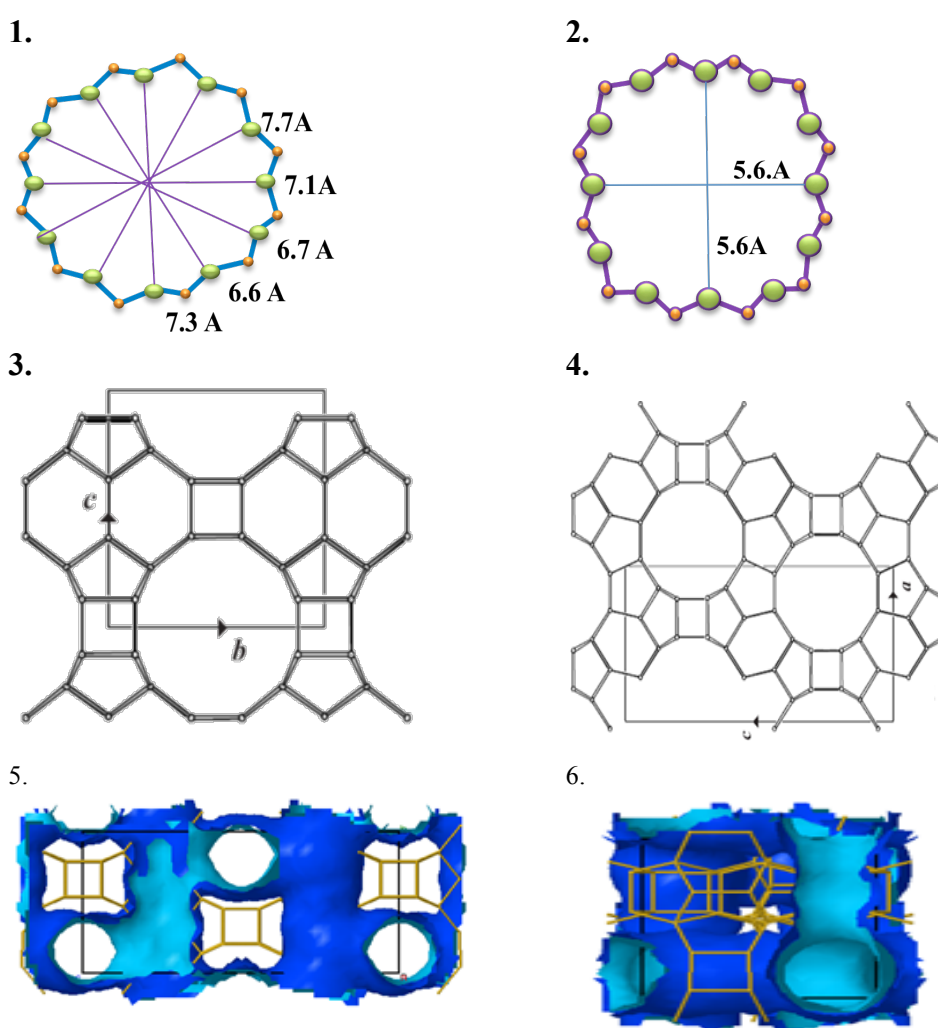


Figura IV-3. Estructura BEA de zeolita BEA. Tamaños de los poros (1,2); Vista de la celda unidad (3,4); vista de canales de difusión en azul claro paredes internas azul oscuro (5,6).

Los polimorfos mantienen una misma unidad periódica, compartiendo la misma identidad cristalina; se organizan de manera aleatoria y en capas sucesivas sin modificar el tamaño de los poros o tapar los canales [5, 6, 7, 8]. La estructura cristalina comprende

tetraedros formados por 4 átomos de O alrededor del Al y octaedros formados por 6 átomos de O rodeando el Al. La deslocalización del Al en un tetraedro perfecto origina gradientes de carga: a mayor deslocalización mayor el gradiente. Esta deslocalización del Al, sumada a la existencia de defectos cristalinos, producen la interconversión de tetraedros a octaedros. Para las zeolitas BEA la interconversión de tetraedros a octaedros y viceversa ocurre con tratamientos a bajas temperaturas (200°C) [9]. Los octaedros que forman el Al con el O están asociados a sitios ácidos de Lewis que pueden estar enlazados a la estructura zeolítica por medio de un oxígeno; esta estructura de Al se conoce como Al en la red [10]. Debido a sus grandes cavidades la zeolita BEA ha sido utilizada en importantes procesos industriales [11, 12], de manera particular en reacciones de alquilación aromática [13], alquilación de n-buteno [14], alquilación de cumeno [15], reducción de MPV (*Meendey-Ponndorf-Verley*) actuando como catalizador ácido de Lewis [11, 16] y en la industria de la química fina [11].

IV.1.4. Zeolita KL

La zeolita KL pertenece a la familia de las estructuras tipo LTL. El cristal es hexagonal, dispuesto a lo largo del eje C mostrados en azul en Fig.IV-4(2), el cual corresponde a una dirección del sistema de poros de 12 anillos. La mayoría de los estudios para la síntesis de zeolita KL se enfocan en las propiedades de la zeolita intercambiada con diferentes iones o como soporte de metales. Por ejemplo, se han empleado catalizadores de Pt/Ru-Sr en zeolita KL para hidrogenación de aldehídos hacia sus respectivos alcoholes [17]. Platino soportado sobre zeolita KL presenta alta selectividad hacia benceno a partir de n-hexano [18], mientras que modificando este sistema catalítico mediante la incorporación de Ba y tierras raras se obtienen excelentes rendimientos en la deshidrociclización del n-heptano [19, 20].

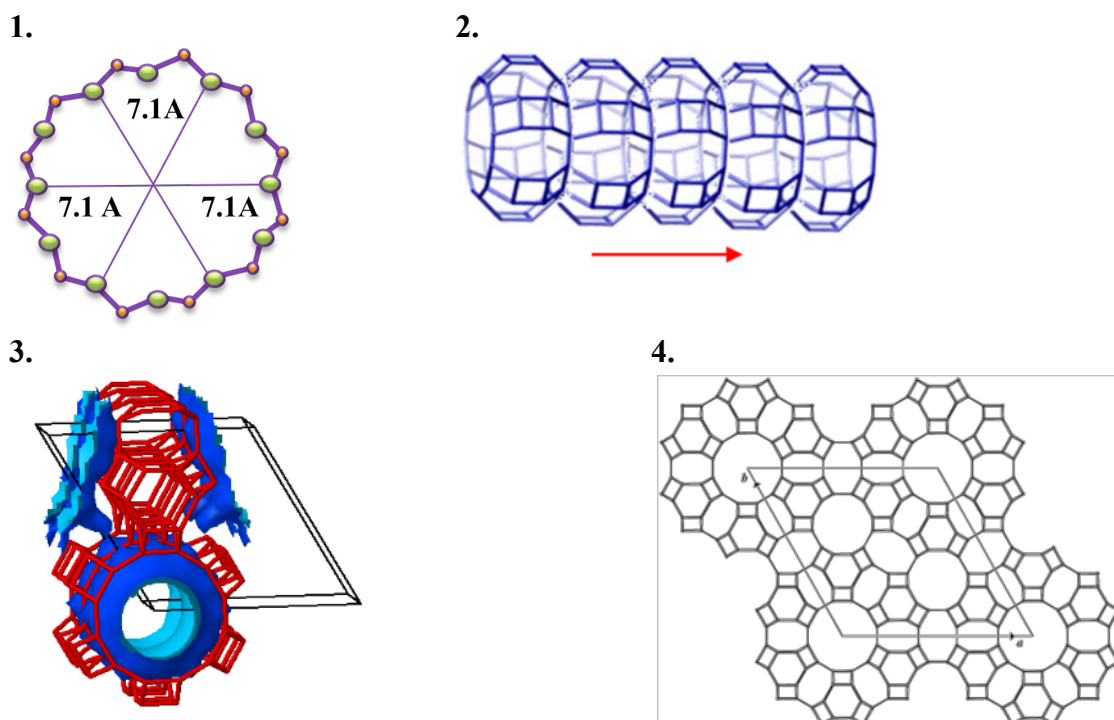
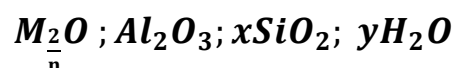


Figura IV-4. Estructura LTL de zeolita KL. Anillo de 12 sitios (1), vista lateral del canal principal de flujo (2), celda unidad con canales de difusión en azul (3), proyección en sentido (001) de canales (4).

IV.2. Modificación de la composición química de las zeolitas comerciales

La composición química de las zeolitas está definida en general definida por la fórmula:



donde M corresponde a un catión metálico de valencia n, $x > 2$ e $y > 1$ [21].

La naturaleza, densidad y fuerza de los sitios ácidos superficiales en las zeolitas dependen de la identidad del catión metálico M , la composición química y la relación SiO_2/Al_2O_3 (el valor de x en la fórmula química anterior corresponde a la relación SiO_2/Al_2O_3). En esta tesis, se prepararon zeolitas de distintas propiedades ácidas, modificando los contenidos porcentuales del catión M y variando la relación SiO_2/Al_2O_3 mediante el empleo de distintos procedimientos fisicoquímicos. Específicamente, la

modificación de la composición química de las zeolitas comerciales se llevó a cabo utilizando dos procedimientos, la dealuminización y el intercambio iónico, los cuales se describen a continuación.

IV.2.1. Dealuminización

Importantes reacciones en la industria catalítica requieren sitios ácidos de Lewis [16,22-27]. La disposición de los sitios ácidos en el poro de la zeolita, junto con la naturaleza Brønsted y Lewis de los mismos a lo largo del canal y en la superficie externa, son aún temas de discusión. La cantidad de sitios Brønsted (Si-(OH)-Al) está directamente relacionada con la cantidad de átomos de Al en la celda unitaria. Mediante los procesos de dealuminización, tales como tratamientos con vapor y ácidos, se busca disminuir el contenido de aluminio de la zeolita sin alterar su estructura cristalina [28]. Usualmente, la dealuminización modifica paralelamente la hidrofiliidad de la zeolita. El grado de hidrofiliidad de la zeolita es un parámetro importante, ya que el agua se adsorbe sobre el sólido previniendo la interacción de moléculas orgánicas no polares. Las moléculas de agua están adsorbidas en la superficie de SiO₂ sobre grupos de silanoles (Si-OH) pero no sobre grupos Si-O-Si, debido al carácter hidrofóbico del SiO₂ [29]. Sin embargo, cuando átomos de Si⁺⁴ son sustituidos parcialmente por átomos de Al⁺³ en la estructura del sólido, se crea una carga negativa en el oxígeno del AlO₄, generando afinidad por moléculas de agua que serán adsorbidas, favorecidas por este desbalance electrostático. Por ejemplo, se ha informado que las zeolitas FAU y MFI adsorben hasta 9 y 4 moléculas de agua, respectivamente, por átomo de Al [30,31].

En las zeolitas BEA, dependiendo del tratamiento de dealuminizado, se encuentran hasta 13 moléculas de agua por átomo de Al para las tratadas por tratamiento de vapor de agua, y 5 para las tratadas con ácidos [32]. Esto permite diseñar

catalizadores con un rol específico de afinidad hacia la reacción de estudio. Por su compleja estructura cristalina, las zeolitas BEA presentan defectos que contienen Al octaédrico fuera de la estructura de la zeolita (AFR), formando clusters de tetraedros y octaedros de aluminio-silicatos [33,34]. La dealuminización modifica la relación Si/Al del sistema cristalino y, como consecuencia, también las propiedades fisicoquímicas de la zeolita. Existen diferentes métodos para llevar a cabo la dealuminización, siendo los más utilizados el tratamiento con vapor de agua y el uso de ácidos minerales, tales como HCl o HNO₃. En la Tabla IV-3 se resumen distintos procedimientos utilizados para dealuminizar zeolitas. Estos incluyen el uso de agentes quelantes, diferentes ácidos, así como los tratamientos térmicos en presencia de vapor de agua (estabilización con vapor).

Tabla IV-3. Procesos de dealuminización de zeolitas. Resumen de patentes.

| Patente | Fecha | Descripción de la dealuminización | Referencia |
|---------|-------|---|------------|
| 3257310 | 1966 | Estabilización con vapor | [35] |
| 5200168 | 1993 | Por medio de agentes orgánicos quelantes | [36] |
| 4654454 | 1987 | Empleando Sales de amonio | [37] |
| 5242676 | 1993 | Usando ácidos carboxílicos | [38] |
| 5508019 | 1996 | Utilizando ácidos minerales HCl, H ₂ NO ₃ | [39] |

La dealuminización por medio de vapor de agua es la más usada a escala industrial, debido a sus ventajas en la seguridad del proceso, rentabilidad, etc. Sin embargo, a fines de obtener catalizadores que sean más específicos frente a una determinada reacción se hace importante encontrar otros métodos que mejoren propiedades específicas. La dealuminización con ácidos comparada con la

dealuminización por medio de vapor, convierte a la zeolita BEA dealuminizada en un material con menos afinidad hacia moléculas de agua por átomo de Al en la red, es decir más hidrofóbica. En contraste, la dealuminización por tratamiento ácido conduce a una dealuminización preferencial del Al que es accesible, es decir el Al fuera de la red cristalina. Comparado con los tratamientos con vapor, es mayor su rol dealuminizador hacia sitios AFR.

En general, todos los métodos de dealuminización permiten modificar la acidez de las zeolitas con una pérdida mínima de cristalinidad. La modificación de la acidez se produce por el cambio del contenido de Al en los sitios T, sea por extracción de la estructura o por generación de adiciones de Al fuera de la red a la misma. También dependiendo del tratamiento se promueve la formación de estructuras dendríticas dentro de los poros [29, 33, 34, 40-42].

IV.2.2. Intercambio Iónico

Mediante este procedimiento el catión M de la zeolita puede reemplazarse por elementos alcalinos metálicos, tierras raras o elementos de transición. La mayoría de los intercambios iónicos se realizan en fase líquido-sólido, dado que de esta manera se facilitan los procesos de separación y se minimizan las pérdidas de metales costosos [43,44,45]. Básicamente, el procedimiento general de intercambio iónico consiste en colocar la zeolita en contacto con la solución de la sal conteniendo el metal a intercambiar, durante un tiempo determinado y a una temperatura que varía entre 40°C a 130°C, con agitación constante, para asegurar la homogenización de la muestra. Luego, la muestra se lava, seca y calcina. El grado de intercambio que se logra (cantidad intercambiada del catión M), se puede regular modificando distintas variables operativas, tales como el tiempo de agitación, la temperatura de intercambio, el tipo de

ción, la concentración de la solución y la relación peso de zeolita sobre peso de solución.

IV.3. Preparación de los catalizadores

IV.3.1 Serie de zeolitas preparadas a partir de zeolitas comerciales

Todas las muestras preparadas por dealuminización y por intercambio iónico fueron calcinadas en aire desde temperatura ambiente hasta 450°C siguiendo el procedimiento de calentamiento que se detalla en la Fig. IV-5

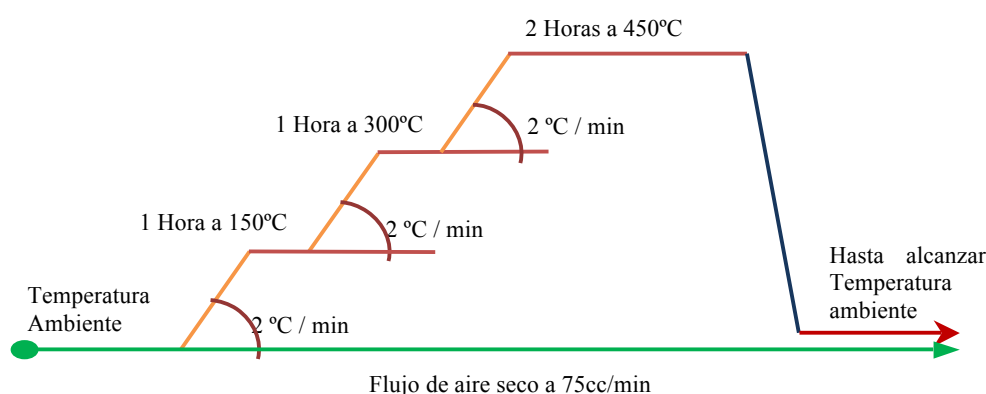


Figura IV-5. Rampa de tratamiento térmico.

IV.3.1.1 Preparación de la serie de zeolitas Zn(x)NaY por intercambio iónico

Se partió de la zeolita comercial NaY (UOP-Y, Si/Al=2.4), la cual se calcinó en flujo de aire (60cc/min; presión atmosférica) a 450°C durante 4 h siguiendo la rampa de la Figura IV-5. Se modificó la composición química de esta zeolita por intercambio iónico del Na⁺ con Zn²⁺, el cual estaría dispuesto de la forma indicada en la Figura IV-6 [46,47,48]. Para ello, se prepararon tres soluciones acuosas con concentraciones de 0.05 M, 0.2 M y 0.5 M de Zn(NO₃)₂·6H₂O (*Riedel de Haën*, 98%). Se colocó 10 g de la zeolita calcinada en el balón del rotavapor y luego se adicionó 200 ml de solución acuosa del nitrato de zinc correspondiente en una relación en peso líquido/sólido de

20:1. Se dejó el rotavapor girando a 60 rpm por 6 h, a una temperatura de 75°C en baño

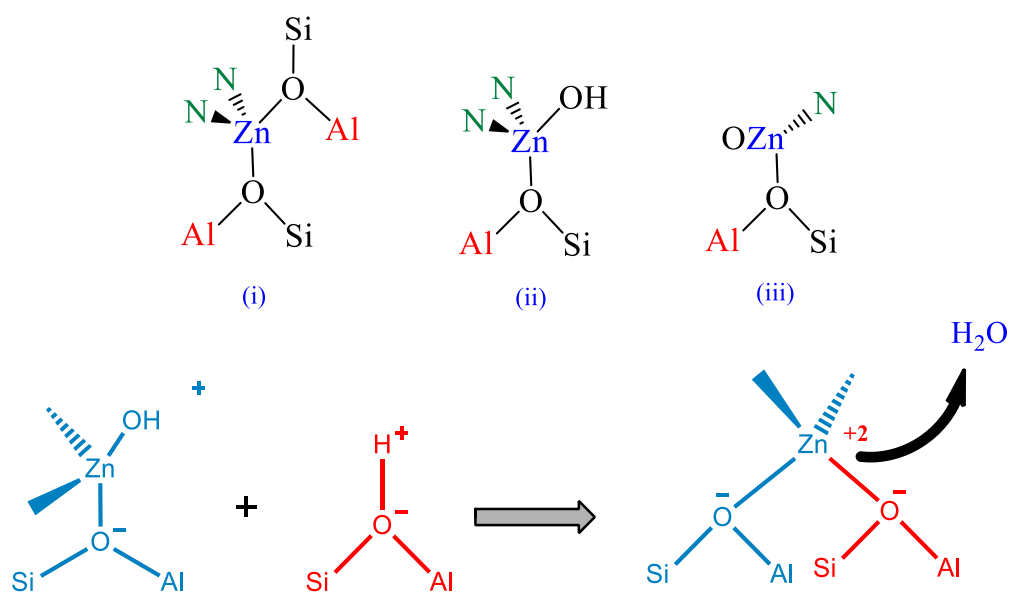


Figura IV-6. Reacciones involucradas en el proceso de intercambio iónico para zeolitas Zn(x)NaY.

de agua caliente. Al cabo de 6 h, se filtró el sólido utilizando papel filtro sobre un embudo *Büchner* en vacío; la torta sólida húmeda se lavó con agua a 80°C y posteriormente se secó en estufa por 24 h a 100°C.

Siguiendo la metodología anterior se prepararon los catalizadores ZnNaY con

Tabla IV-4. Preparación de la serie de zeolitas Zn(x)NaY.

| Muestra | Preparación | Na (%) | Zn(%) |
|-------------------------|----------------------------|--------|-------|
| NaY | Comercial | 7.5 | -- |
| Zn(2.4)NaY | 1 Intercambio conc. 0.05 M | 5.6 | 2.4 |
| Zn(5.2)NaY | 1 Intercambio conc. 0.2 M | 2.9 | 5.2 |
| Zn(9.3)NaY ^a | 3 Intercambio conc. 0.5 M | 0.4 | 9.3 |

^aEsta zeolita en particular tuvo calcinación entre cada intercambio.

tres concentraciones en sales de Zn 0.05 M, 0.2 M y 0.5 M. El sólido fue luego calcinado en flujo de aire, a 60 cc/min, utilizando la rampa de calentamiento mostrada

en la Figura IV-5. La composición química de las zeolitas intercambiadas se muestra en la Tabla IV-4. La nomenclatura de cada catalizador indica la cantidad porcentual en peso del catión encerrada entre paréntesis, Zn(2.4)NaY, Zn(5.2)NaY y Zn(9.3)NaY respectivamente (ver Tabla IV-4).

IV.3.1.2 Preparación de la serie de zeolitas Na(x)HY por intercambio iónico.

La zeolita comercial NaY (UOP-Y, Si/Al=2.4) se calcinó durante 4 h a 450°C en aire (60 cc/min) siguiendo la rampa de calcinación mostrada en la Figura IV-5. Para la incorporación de H⁺ a la estructura de la zeolita NaY se tuvo en cuenta la reacción involucrada en el intercambio, según se muestra en la Figura IV-8.

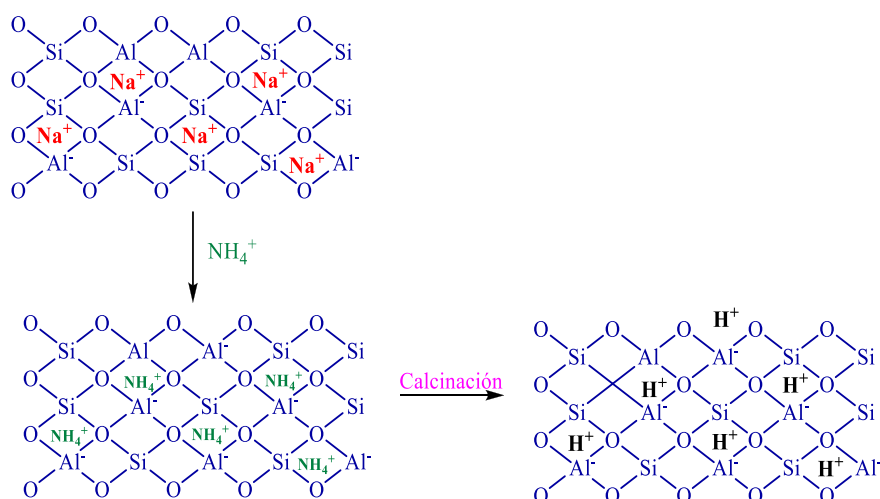


Figura IV-8 Reacciones involucradas en el proceso de intercambio iónico para zeolitas Na(x)HY.

Se preparó una serie de soluciones acuosas de NH₄Cl (Merck 99%) de concentraciones molares de 0.055 M, 0.11 M y 1 M con el fin de obtener una relación ion amonio sobre ion sodio (NH₄⁺/Na⁺) de 0.4, 0.8 y 1.5, respectivamente. Se colocaron 10 g de zeolita NaY calcinada en flujo de aire (60 cc/min) en el balón del rotavapor, luego se adicionó 200ml de solución acuosa de sal de NH₄Cl, con relación en peso líquido:sólido de 20:1. Se dejó el rotavapor girando por 6 h a 60 rpm, a una temperatura

de 70°C en baño caliente de agua, de manera similar a lo señalado para la serie de zeolitas Zn(x)NaY. A continuación, el contenido del rotavapor se filtró en vacío en un embudo *Büchner* y el sólido filtrado fue lavado repetidamente utilizando 2 l de agua caliente para eliminar los iones NH_4^+ retenidos por adsorción física. Luego la torta húmeda se secó en estufa por 24 h a 100°C. Finalmente, el sólido se calcinó en flujo de aire a 60 cc/min y presión atmosférica siguiendo la rampa de calentamiento mostrada en la Figura IV-5.

Fueron intercambiadas 3 grupos de zeolitas NaY con soluciones de NH_4Cl de 0.055 M, 0.11 M y 1 M, siendo rotuladas Na(6.0)HY, Na(4.9)HY y Na(0.3)HY, respectivamente. El contenido en paréntesis corresponde a la cantidad porcentual en peso de Na (Tabla IV-5).

Tabla IV-5. Preparación de la serie de zeolitas Na(x)HY

| Muestra | Preparación | Na(%) |
|-----------|---|-------|
| NaY | Comercial | 7.5 |
| Na(6.0)HY | 1 Int. $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Na}=0.4$ | 6.0 |
| Na(4.9)HY | 1 Int. $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Na}=0.8$ | 4.9 |
| Na(0.3)HY | 3 Int. $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Na}=1.5$ | 0.3 |

IV.3.1.3 Preparación de la serie de zeolitas Zn(x)ZSM5 por intercambio iónico.

En esta serie, se incorporó Zn^{2+} en la estructura de zeolita ZSM5 comercial. Como se ha señalado en bibliografía [49], la incorporación de cationes metálicos a la zeolita puede modificar la fuerza y naturaleza sus sitios ácidos superficiales. La zeolita comercial ZSM5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54, Si/Al = 20,% Na=0.43) se calcinó en aire a 450°C durante 4 h siguiendo la rampa de la Figura IV-5. Se prepararon soluciones acuosas de 0.05 M y 0.5 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Riedel de Haën 98%*). Se colocaron 10 g de la

zeolita calcinada en el balón del rotavapor y luego se adicionó 200 ml de solución acuosa de la sal de Zn con una relación en peso líquido:sólido de 20/1. El rotavapor se dejó rotando por 6 h a 60 rpm, a una temperatura de 75°C en baño de agua caliente. Luego, el sólido se filtró en vacío utilizando papel filtro sobre un embudo Büchner y se lavó la torta con abundante agua destilada a 80°C. Finalmente, el sólido se secó en estufa por 24 h a 100°C y se calcinó en flujo de aire (60 cc/min) y presión atmosférica, utilizando la rampa de calentamiento mostrada en la Figura IV-5. El resumen de las muestras obtenidas se encuentra en la Tabla IV-6.

Tabla IV-6. Preparación de la serie de zeolitas Zn(x)ZSM5.

| Muestra | Preparación | Zn(%) |
|--------------|---------------|-------|
| ZSM5 | Comercial | 0.00 |
| Zn(0.82)ZSM5 | 1 Int. 0.05 M | 0.82 |
| Zn(1.19)ZSM5 | 3 Int. 0.5 M | 1.19 |

IV.3.1.4 Preparación de la serie de zeolitas Al(x)BEA por dealuminización

La zeolita comercial BEA (Zeocat PB, Si/Al=12.5) fue calcinada utilizando la rampa de calentamiento de la Figura IV-5. Con el tratamiento ácido se busca disminuir el contenido de aluminio de la zeolita sin modificar significativamente su estructura cristalina (ver Figura IV-9). La zeolita BEA se trató con soluciones de ácido clorhídrico de distinta concentración a los fines de obtener diferentes grados de dealuminización. La relación de peso entre la solución ácida con el sólido se mantuvo en 60. Se pesó 12 g de zeolita BEA y se agregó junto con 720 ml de solución ácida al balón de vidrio, manteniendo una temperatura de 80°C, en baño sumergido de agua, utilizando el rotavapor a 60 rpm durante 8 h. La zeolita se filtró utilizando papel de filtro y vacío por medio del embudo *Buchner*. Una vez separada, la torta húmeda se lavó exhaustivamente con agua destilada a 80°C hasta aumentar su pH a un valor de 7. La torta húmeda en el

papel filtro se secó a 100°C durante 24 h en estufa eléctrica. Luego se calcinó en flujo de aire (60 cc/min) a presión atmosférica utilizando la rampa de la Figura IV-5.

La composición química de las zeolitas de la serie Al(x)BEA fue analizada utilizando la técnica de emisión atómica con plasma inductivo (*ICP-OPTIMA 2100 Perkin Elmer*). Se utilizaron disoluciones del analito y ácido fluorhídrico con

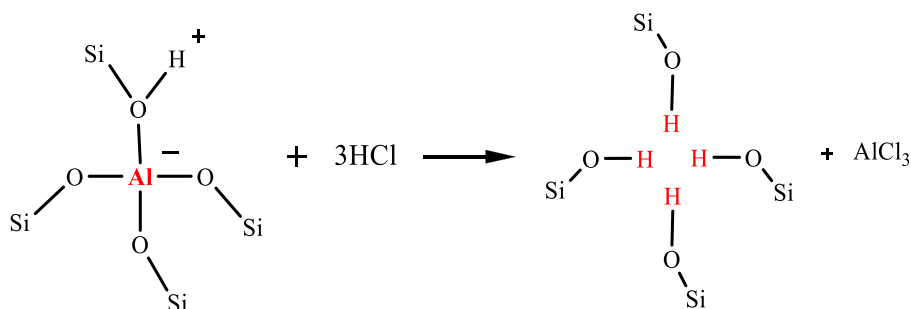


Figura IV-9 Reacción del HCl en la dealuminización de zeolitas Al(x)BEA

incremento de la temperatura en la bomba digestora del equipo para analizar la relación sílice/aluminio. La composición obtenida y el resumen de las muestras obtenidas tipo Al(x)BEA están tabuladas en la Tabla IV-7.

Tabla IV-7: Concentración de ácido y análisis de composición atómica de Al y Si

| Nomenclatura | Tratamiento | Composición química | | |
|--------------|-------------|---------------------|--------|-------|
| | | Al (%) | Si (%) | Si/Al |
| Al(2.9)BEA | Comercial | 2.92 | 39.5 | 13.53 |
| Al(2.8)BEA | 0.0072 N | 2.81 | 38.7 | 13.82 |
| Al(2.7)BEA | 0.005 N | 2.72 | 38.5 | 14.15 |
| Al(2.4)BEA | 0.018 N | 2.41 | 37.6 | 15.60 |
| Al(2.3)BEA | 0.036 N | 2.33 | 36.7 | 15.75 |
| Al(2.2)BEA | 0.05 N | 2.21 | 38.9 | 17.60 |
| Al(2.1)BEA | 0.1 N | 2.03 | 36.5 | 17.98 |
| Al(0.9)BEA | 0.2 N | 0.94 | 39.1 | 41.60 |

IV.3.2. Síntesis de zeolitas

La incorporación de los iones metálicos directamente al momento de crear el cristal de la zeolita se denomina modificación en la síntesis. Bajo este procedimiento se sintetizó en laboratorio una zeolita del tipo de estructura BEA sin Al con átomos de Sn denominada SnBEA. Para la síntesis de SnBEA, fue necesario sintetizar previamente una zeolita BEA dealuminizada para emplearla como semilla de síntesis [50].

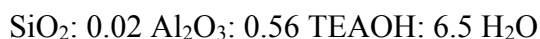
IV.3.2.1. Síntesis de la zeolita SnBEA: Preparación de la semilla.

La semilla de zeolita BEA se sintetizó teniendo en cuenta la bibliografía especializada [6, 51]. Se dispersaron 6 g de SiO_2 (*Aerosil 380. Degussa*) con 26 ml de agua y se



Figura IV-10 Estufa acondicionada para la rotación del reactor a 60 rpm y temperaturas entre 50°C y 300°C (Izq). Reactor de síntesis con camisa interior en teflón (Der).

mezcló con una solución formada por 0.1073 g de Al con 20.6 g de TEAOH (Hidróxido de tetraetilamonio en agua al 35%). La mezcla se dejó agitando a 60 rpm hasta evaporar completamente el etanol proveniente de la hidrólisis del TEOS y la cantidad de agua necesaria para alcanzar la siguiente composición molar final:



La síntesis se llevó a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en una estufa a 140°C dotada de un sistema de rotación de los mismos (60 rpm) (ver Figura IV-10).

Tras 7 días de calentamiento, se recuperó el sólido mediante centrifugación de la mezcla resultante durante 4 h a 3500 rpm. Durante al menos 6 días se efectuaron

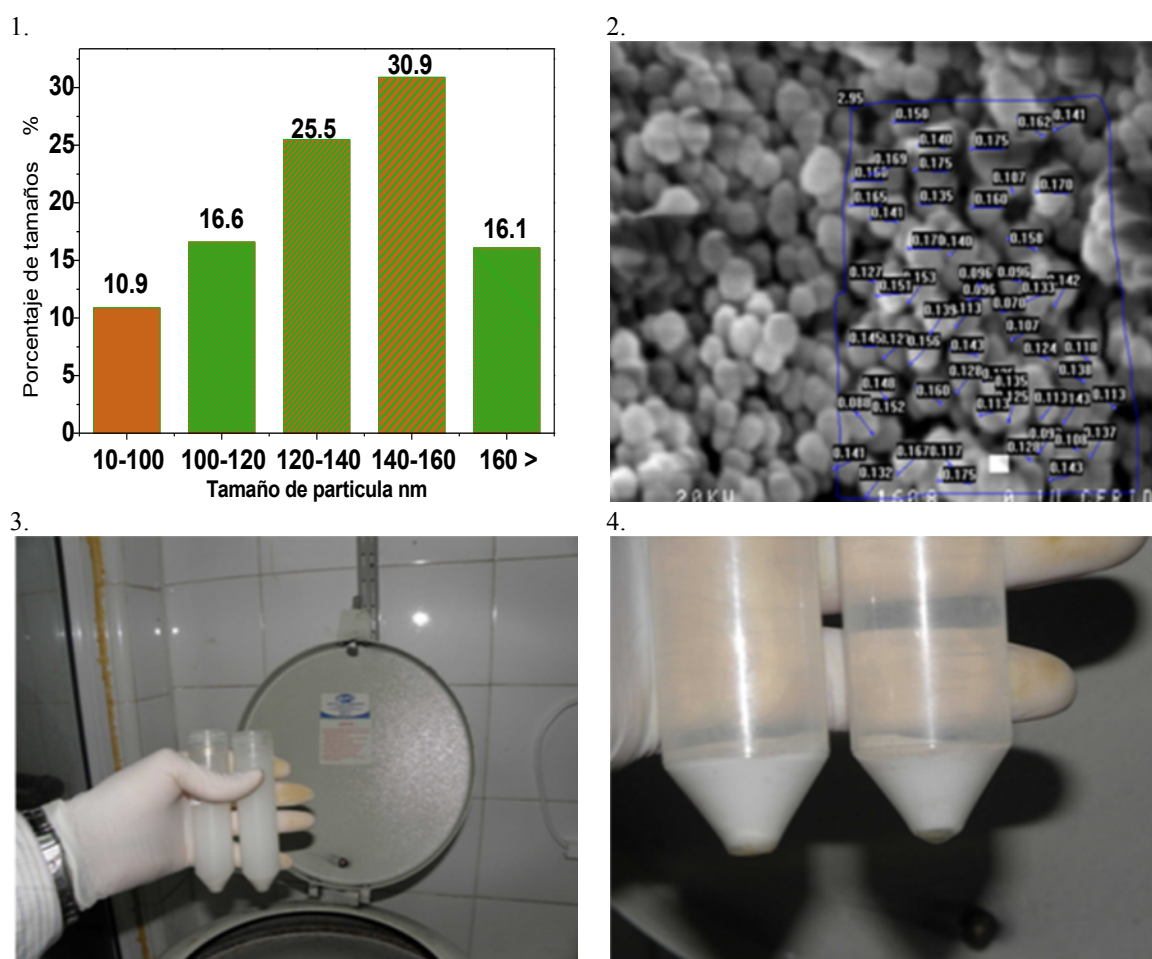


Figura IV-11 Histograma de distribución tamaño de partícula (1); Fotografía SEM de la zeolita (2); Zeolita BEA en suspensión (3); Zeolita BEA tras 9 días de lavados (4).

múltiples lavados con agua desionizada, debido a que el tamaño nanoscópico de la partícula la hacía permanecer en suspensión dentro de la solución [52] (ver Figura IV-11). Luego el sólido se secó a 100°C. La zeolita obtenida posee una relación Si/Al=25 y

se sometió a un proceso posterior de dealuminización para ser usada como siembra. Este proceso consistió en un tratamiento con HCl (11 M), en una relación líquido/sólido de 60 en peso, a una temperatura de 80°C durante 24 h.

Tras el tratamiento, la zeolita se lavó exhaustivamente con agua destilada y se secó a 100°C, obteniéndose finalmente 3 g de zeolita semilla del tipo BEA dealuminizada. La muestra de esta semilla fue caracterizada por *SEM (Microscopía electrónica de barrido)* para hacer un análisis del tamaño de partícula necesario para la síntesis de SnBEA [51]. La caracterización mostró (Figura IV-11) que se logró un tamaño de partícula del orden (20-120 nm) necesario para su utilización como iniciador de cristalización en la preparación de la SnBEA.

IV.3.2.2. Síntesis de la zeolita SnBEA.

La síntesis de la zeolita SnBEA involucra dos etapas: 1) la elaboración de la semilla beta (ítem IV.3.2.1), y 2) la síntesis en sí de la zeolita Beta con el Sn incorporado en la estructura, a partir de la semilla beta.

Para realizar la etapa 2, se hidrolizó 37.5 g de TEOS (*Tetraetilortosilicato Aldrich*) con 41 g de una solución acuosa de hidróxido de TEAOH (*Tetraetilamonio Aldrich, 35%*), con agitación y a temperatura ambiente. A continuación se añadió una disolución formada por 0.53 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*cloruro de estaño (IV) pentahidratado. Aldrich*) y 3.5 g de agua desionizada. La mezcla resultante se mantuvo en agitación magnética hasta evaporar completamente el etanol producido en la hidrólisis del TEOS y se adicionó la cantidad de agua necesaria para alcanzar la composición final deseada; se requirieron 32 h hasta la completa eliminación de etanol en la disolución. Después se adicionó 3.90 g de HF (*Aldrich 50%*) y se obtuvo una pasta muy densa que se homogenizó con espátula. Por último, se añadió una suspensión formada por 0.47 g de

semilla de zeolita beta dealuminizada en 3 g de agua. La composición molar final del gel es la siguiente:



La cristalización se llevó a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en una estufa a 140°C dotada de un sistema de rotación de los mismos (60 rpm). Tras 20 días de calentamiento, se sometió la mezcla resultante a filtración, lavado con agua desionizada y posterior secado a 100°C durante 24 h. El sólido se calcinó a 580°C durante 3 días en atmosfera controlada de aire y el análisis químico del mismo determinó que contiene un 0.5% de SnO₂, lo que corresponde a una relación molar Si/Sn de 30 [51].

IV.4. Caracterización de los catalizadores

Todos los catalizadores fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas:

- Análisis Químico
- Análisis de superficie de los catalizadores, BET.
- Difracción de rayos X
- Desorción a temperatura programada de amoníaco
- Espectroscopía de infrarrojo utilizando como molécula sonda la piridina

IV.4.1. Análisis Químico

El análisis químico de las muestras fue realizado por espectroscopía de absorción atómica (EAA) utilizando un espectrómetro *Perkin-Elmer* 3110; para el caso específico de la determinación de Al y Si, se empleó el EAA (*ICP-OPTIMA 2100 DV-Perkin Elmer*), utilizando básicamente las mismas técnica de preparación de las muestras. La composición química del catión de interés se muestra tabulado en porcentaje en peso en

la Tabla IV-8. El análisis de composición química al igual que el área superficial fueron realizados empleando muestras calcinadas.

Tabla IV-8. Composición química de los catalizadores. Análisis por EAA.

| Muestra | % Na | %Zn | Muestra | %Al | %Si |
|--------------|------|------|------------|------|------|
| NaY | 7.5 | --- | Al(2.9)BEA | 2.92 | 39.5 |
| Zn(2.4)NaY | 5.6 | 2.4 | Al(2.8)BEA | 2.81 | 38.7 |
| Zn(5.2)NaY | 2.9 | 5.2 | Al(2.7)BEA | 2.72 | 38.5 |
| Zn(9.3)NaY | 0.4 | 9.3 | Al(2.4)BEA | 2.41 | 37.6 |
| Na(6.0)HY | 6.0 | --- | Al(2.3)BEA | 2.33 | 36.7 |
| Na(4.9)HY | 4.9 | --- | Al(2.2)BEA | 2.21 | 38.9 |
| Na(0.3)HY | 0.3 | --- | Al(2.1)BEA | 2.03 | 36.5 |
| ZSM5 | 0.43 | --- | Al(0.9)BEA | 0.94 | 39.1 |
| Zn(0.82)ZSM5 | 0.04 | 0.82 | NaZSM5 | % Na | 2.7 |
| Zn(1.19)ZSM5 | 0.01 | 1.19 | SnBEA | % Sn | 0.5 |

IV.4.2. Análisis de superficie de los catalizadores

El área superficial de los catalizadores se determinó por la técnica desarrollada por Brunauer, Emmet, y Teller (BET). Las mediciones de área superficial se efectuaron por adsorción de N₂ a -196°C en un sortómetro Quantachrom Nova-1000. Las muestras fueron desgasadas a 300°C en vacío. Para la obtención de la isoterma de adsorción, se sometió la muestra encapsulada a presiones crecientes de N₂. Con los resultados obtenidos por regresión lineal de la ecuación de BET se determinó la superficie específica en m²/g y los resultados se muestran en la Tabla IV-9.

IV.4.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica muy utilizada para determinar la cristalinidad de las fases de los catalizadores [53]. En esta Tesis, la caracterización de

Tabla IV-9. Superficie de los catalizadores.

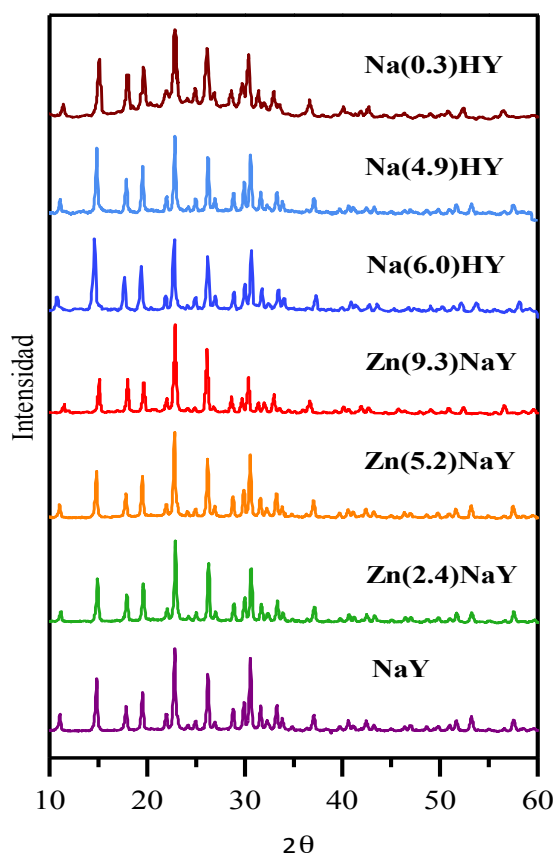
| Muestra | S _{BET} m ² /g | Muestra | S _{BET} m ² /g |
|--------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|
| NaY | 700 | Al(2.9)BEA | 575 |
| Zn(2.4)NaY | 673 | Al(2.8)BEA | 597 |
| Zn(5.2)NaY | 662 | Al(2.7)BEA | 607 |
| Zn(9.3)NaY | 612 | Al(2.4)BEA | 609 |
| Na(6.0)HY | 684 | Al(2.3)BEA | 661 |
| Na(4.9)HY | 670 | Al(2.2)BEA | 640 |
| Na(0.3)HY | 660 | Al(2.1)BEA | 632 |
| ZSM5 | 350 | Al(0.9)BEA | 624 |
| Zn(0.82)ZSM5 | 374 | NaZSM5 | 330 |
| Zn(1.19)ZSM5 | 317 | SnBEA | 514 |

las muestras por DRX es además útil para establecer la permanencia de la identidad estructural de las zeolitas luego de someterlas a los tratamientos de dealuminización o intercambios iónicos. El porcentaje de cristalinidad se obtuvo por comparación de las señales de intensidad relativas con las señales específicas de cada zeolita. Estas señales específicas y el método de obtención manual de la cristalinidad por comparación de intensidades se obtienen de la bibliografía [1, 3].

IV.4.3.1 DRX de zeolitas tipo FAU

Los espectros de DRX están agrupados por la identidad estructural de la zeolita. Los resultados obtenidos con las zeolitas tipo FAU se muestran en la Tabla IV-10 y Figura IV-11. El intercambio iónico del Na con Zn en las zeolitas del tipo FAU no modifica la estructura, ni la cristalinidad, observándose que el intercambio de iones Na⁺ por NH₄⁺

produce un ligero aumento de la cristalinidad manteniendo la identidad estructural FAU de la zeolita.



| Catalizador | Cristalinidad % |
|-------------|-----------------|
| Na(0.3)HY | 97.5 |
| Na(4.9)HY | 95.6 |
| Na(6.0)HY | 90.5 |
| Zn(9.3)NaY | 80.4 |
| Zn(5.2)NaY | 83.2 |
| Zn(2.4)NaY | 83.8 |
| NaY | 84.5 |

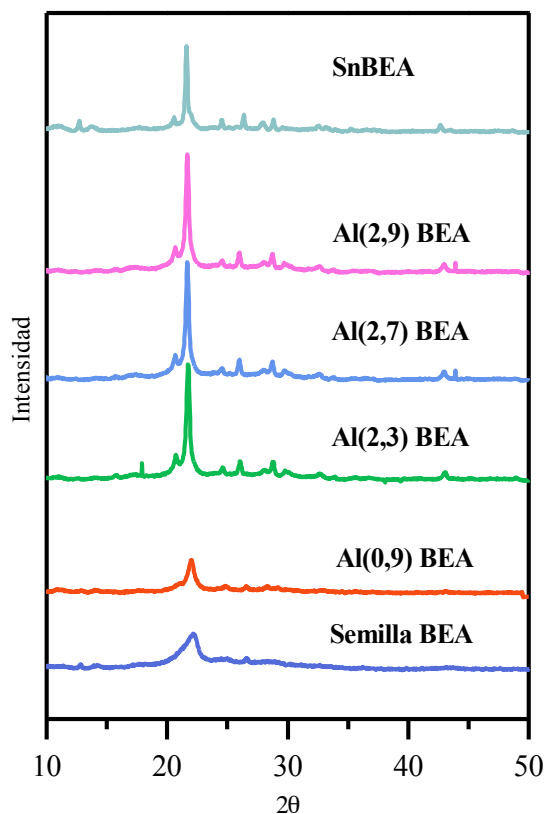
Figura IV-11: DRX del grupo estructural de zeolitas tipo FAU (Izq).

Tabla IV-10: Cristalinidad de las zeolitas tipo FAU. (Der).

IV.4.3.2. DRX de zeolitas tipo BEA

Los espectros de difracción de rayos X para las zeolitas del tipo BEA se presentan en la Figura IV-12, mientras que la cristalinidad de estas muestras está tabulada en la Tabla IV-11. La dealuminización provoca una pérdida de cristalinidad, manteniéndose sin embargo la identidad estructural BEA con señales de intensidad en 44° y en 22.4° , típicas de la estructura BEA [1]. Estas intensidades características se hacen menos visibles en la zeolita con menos contenido de aluminio y en el precursor de la zeolita SnBEA (semilla BEA); sin embargo, luego de la síntesis, la zeolita SnBEA presenta

estas señales con mayor intensidad incrementando su cristalinidad final en comparación con la zeolita comercial (Al(2.9)BEA)



| Catalizador | Cristalinidad % |
|----------------|-----------------|
| Al(2.9)BEA | 85 |
| Al(2.8)BEA | 76 |
| Al(2.7)BEA | 78 |
| Al(2.4)BEA | 75 |
| Al(2.3)BEA | 72 |
| Al(2.2)BEA | 70 |
| Al(2.1)BEA | 72 |
| Al(0.9)BEA | 58 |
| Semilla BEADEA | 64 |
| Sn BEA | 89 |

Figura IV-12: DRX del grupo estructural de zeolitas tipo BEA (Izq).

Tabla IV-11: Cristalinidad de las zeolitas tipo BEA. (Der).

IV.4.3.3. DRX de zeolitas tipo MFI

La incorporación de iones Zn^{2+} a la zeolita ZSM5 no afecta la estructura tipo MFI (Figura IV-13). La cristalinidad se mantiene sin presentar cambios significativos, como se muestra en Tabla IV-12.

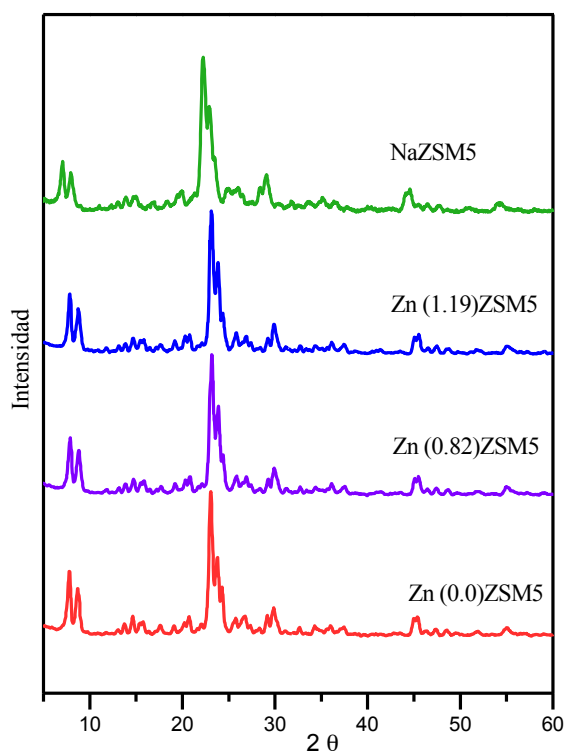


Tabla IV-12: Cristalinidad de zeolitas MFI.

| Catalizador | Cristalinidad % |
|--------------|-----------------|
| ZSM5 | 99.4 |
| Zn(0.82)ZSM5 | 99.6 |
| Zn(1.19)ZSM5 | 99.6 |
| NaZSM5 | 82.7 |

Figura IV-13: DRX del grupo estructural de zeolitas tipo MFI

IV.4.3.4. DRX de zeolitas tipo LTL

El espectro de DRX para zeolita comercial KL (*Tosoh*), y su cristalinidad se encuentra en la Figura IV-14 y Tabla IV-13 respectivamente.

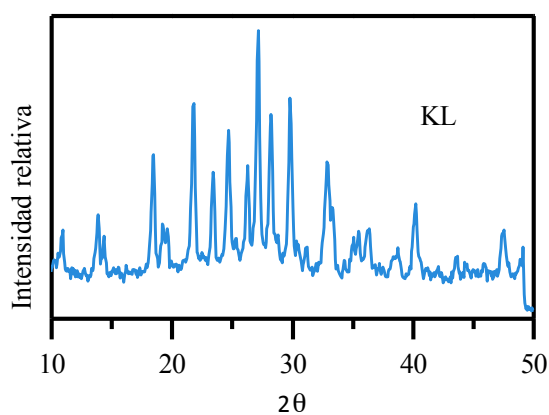


Tabla IV-13 Cristalinidad zeolita tipo KL.

| Catalizador | Cristalinidad % |
|-------------|-----------------|
| KL | 95 |

Figura IV-14 DRX del grupo estructural de zeolita tipo LTL

IV.4.4. Densidad de sitios ácidos (DTP NH_3)IV.4.4.1. Densidad de sitios ácidos en zeolitas $\text{Zn}(x)\text{NaY}$

La determinación de la densidad y fuerza de los sitios ácidos se realizó con la técnica de desorción a temperatura programada de amoníaco preadsorbido a 100°C (DTP de NH_3). Las curvas de DTP obtenidas para las zeolitas $\text{Zn}(x)\text{NaY}$ se muestran en la Figura IV-15.

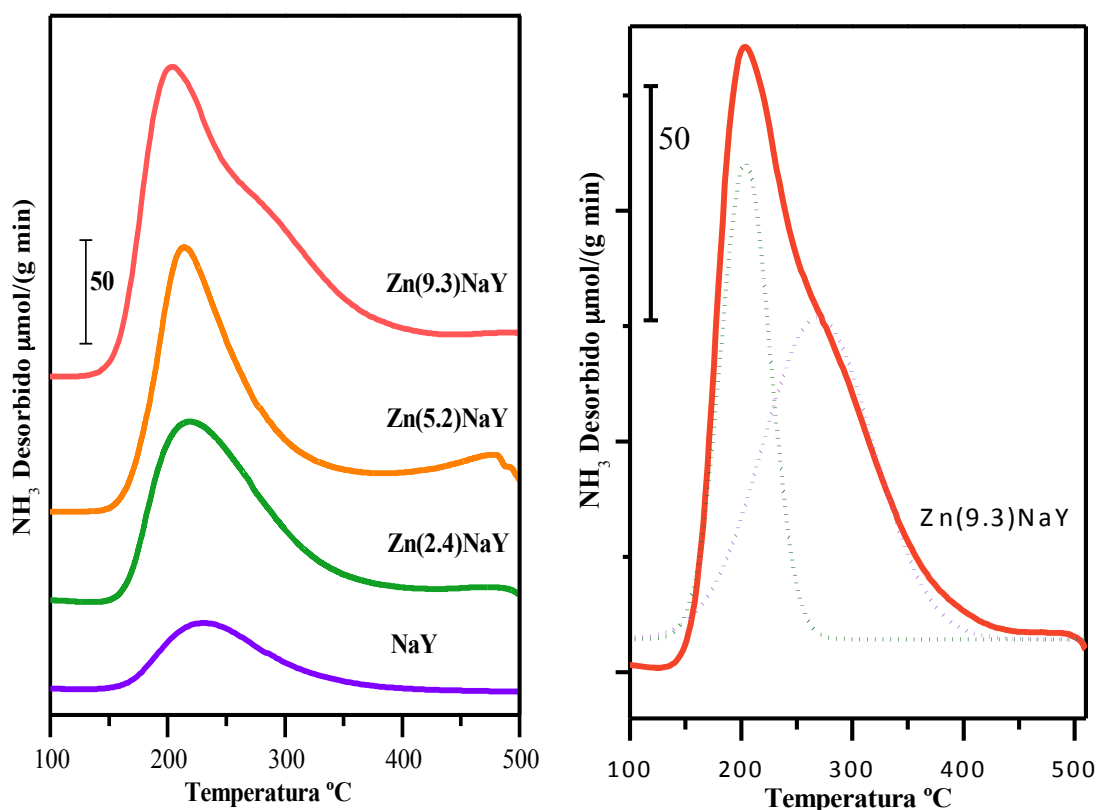


Figura IV-15: Perfiles de desorción de NH_3 para la serie de catalizadores $\text{Zn}(x)\text{NaY}$; Rampa: $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, (Izq). Ejemplo de deconvolución de un perfil de DTP (Der.) sitios fuertes $> 300^\circ\text{C}$ > sitios débiles.

La densidad de sitios ácidos se obtuvo por deconvolución e integración del área debajo de las curvas de DTP. La densidad de sitios de fuerza débil y media se determinó por el área a $T < 300^\circ\text{C}$, mientras que la correspondiente a los sitios fuertes se determinó por el área a $T > 300^\circ\text{C}$. Las áreas obtenidas se encuentran tabuladas en la Tabla IV-14.

Tabla IV-14. Densidad de sitios ácidos para zeolitas Zn(x)NaY

| Zeolita | $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ | | $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ | |
|------------|-------------------------------|-----------|---------------------------------|----------------|
| | T < 300°C | T > 300°C | Densidad total | Densidad total |
| NaY | 280 | ---- | 280 | 0.4 |
| Zn(2.4)NaY | 790 | 135 | 925 | 1.4 |
| Zn(5.2)NaY | 1000 | 492 | 1492 | 2.3 |
| Zn(9.3)NaY | 1470 | 651 | 2121 | 3.5 |

En la Figura IV-15 se observa que la zeolita NaY presenta un único pico de desorción de NH_3 , a alrededor de 200°C. Este pico aumenta significativamente al ir incorporando iones Zn^+ a la zeolita NaY, a la vez que se observa la aparición de un hombro a alrededor de 250°C, el cual se incrementa con el contenido de Zn en la muestra. Estos resultados muestran que la cantidad de sitios ácidos de fuerza media y débil aumenta con el nivel de intercambio de Zn^+ dentro de la zeolita. Específicamente, los datos en Tabla IV-14 señalan que la densidad de sitios ácidos de fuerza media y débil crece de 280 (NaY) a 1470 $\mu\text{molNH}_3/\text{g}$ (zeolita Zn(9.3)NaY). Por otra parte, el agregado de Zn provocó la aparición de una banda de desorción a alta temperatura, con un máximo a alrededor de 480°C (muestra Zn(2.4)NaY), indicando la formación de sitios de acidez fuerte en la zeolita. La densidad de sitios fuertes alcanzó 651 $\mu\text{molNH}_3/\text{g}$ en la zeolita Zn(9.3)NaY (Tabla IV-14).

IV.4.4.2. Densidad de sitios ácidos en zeolitas Na(x)HY

En la Figura IV-16, se grafican los perfiles de DTP de NH_3 obtenidos para las zeolitas Na(x)HY. También se muestra a modo de ejemplo el análisis de áreas efectuado a la Na(4.9)HY donde se analizan 2 picos que forman la curva del perfil de desorción, clasificando según la temperatura de desorción como débil-medio (T < 300°C) y fuerte (T > 300°C). La Figura IV-16 muestra que las zeolitas Na(x)HY exhiben el pico de

desorción a baja temperatura observado para la NaY y una banda adicional a alta temperatura que se desplaza hacia temperaturas mayores al aumentar el grado de intercambio.

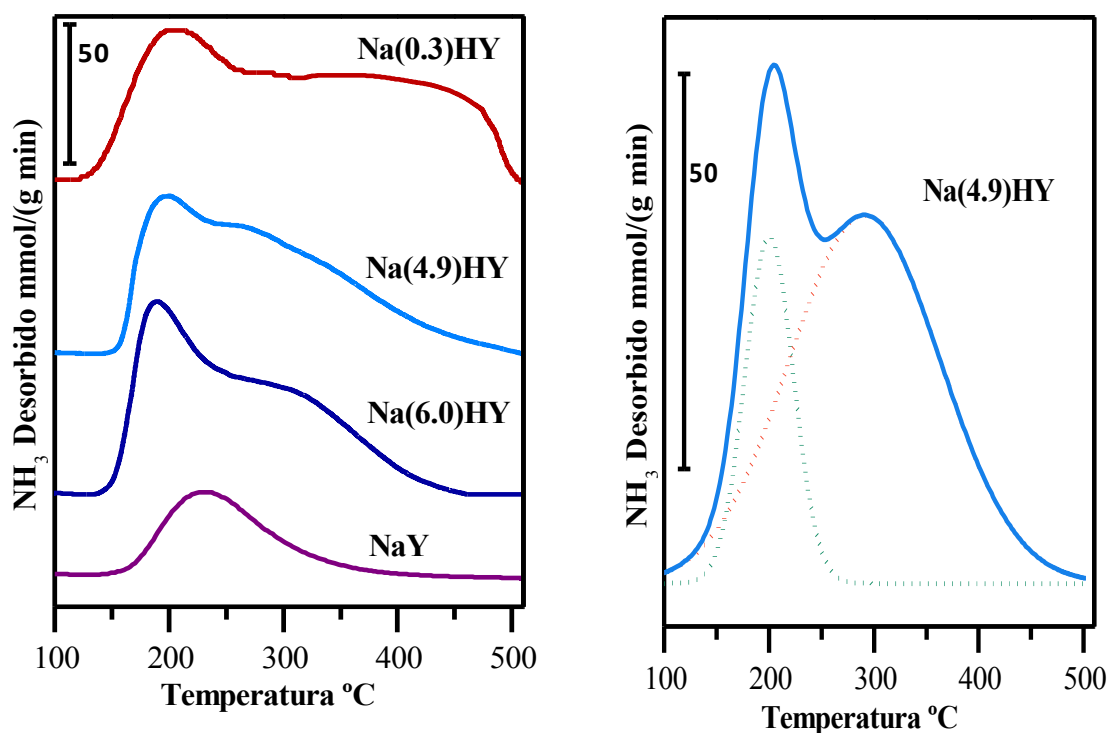


Figura IV-16: Perfil de desorción de NH_3 para serie de catalizadores $\text{Na}(x)\text{HY}$, (Izq). Rampa: $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Ejemplo de deconvolución de un perfil de DTP (Der.) sitios fuertes $> 300^\circ\text{C}$ $>$ sitios débiles.

Este resultado indica que el intercambio de cationes Na^+ por protones H^+ aumenta la densidad y la fuerza de los sitios ácidos de la zeolita. Los datos en Tabla IV-15 muestran, en efecto, que la densidad total de sitios ácidos aumentó de 280 (NaY) hasta $1430 \mu\text{mol}/\text{g}$ (Na(0.3)HY), reflejando el aumento de las áreas al aumentar el grado

Tabla IV-15. Densidad de sitios ácidos de las zeolitas $\text{Na}(x)\text{HY}$.

| Zeolita | $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ | | | $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ |
|-----------|-------------------------------|-------------------------|----------------|---------------------------------|
| | $T < 300^\circ\text{C}$ | $T > 300^\circ\text{C}$ | Densidad Total | Densidad Total |
| NaY | 280 | --- | 280 | 0.4 |
| Na(6.0)HY | 450 | 428 | 878 | 1.3 |
| Na(4.9)HY | 443 | 449 | 892 | 1.3 |
| Na(0.3)HY | 567 | 863 | 1430 | 2.2 |

de incorporación del catión en la zeolita.

IV.4.4.3. Densidad de sitios ácidos en zeolitas ZSM5

En la Figura IV-17, se grafican los perfiles de DTP de NH_3 obtenidos para las zeolitas $\text{Zn}(x)\text{ZSM5}$. También se muestra a modo de ejemplo el análisis de áreas efectuado a la $\text{Zn}(0.82)\text{ZSM5}$ donde se analizan 2 picos que forman la curva del perfil de desorción, clasificando según la temperatura de desorción como débil-medio ($T < 300^\circ\text{C}$) y fuerte

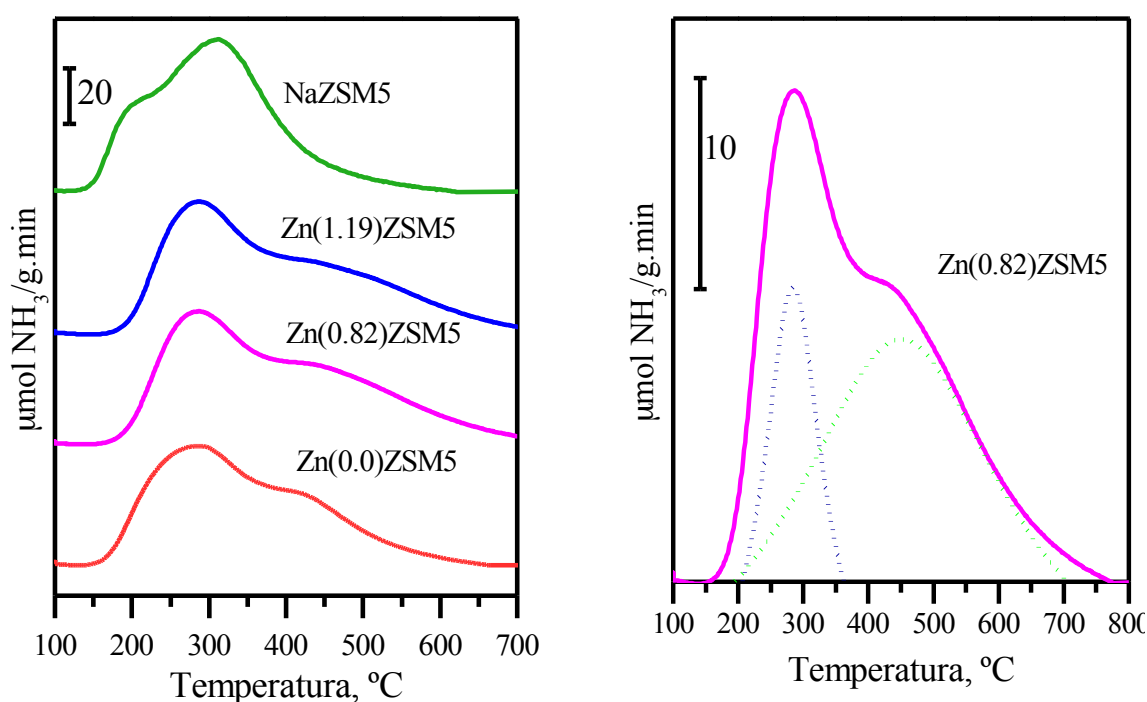


Figura IV-17: Perfil de desorción de NH_3 para serie de catalizadores $\text{Zn}(x)\text{ZSM5}$ Rampa: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, (Izq). Ejemplo de deconvolución de un perfil de DTP (Der.)

($T > 300^\circ\text{C}$). La Figura IV-17 muestra que las zeolitas $\text{Zn}(x)\text{ZSM5}$ exhiben un pico de desorción a baja temperatura ZSM5 (característico de sitios de acidez débil-media) y una segunda zona de desorción a temperaturas superiores a 350°C (que corresponde a NH_3 que desorbe de sitios de mayor fuerza ácida). El máximo de ésta banda de desorción a alta temperatura se desplaza a hacia mayores temperaturas cuando se

incrementa el contenido de Zn, indicando un incremento en la fuerza ácida. Por deconvolución e integración de los perfiles de desorción se estimó la concentración total de sitios ácidos y la contribución de los sitios fuertes y de acidez media-débil en las muestras intercambiadas. Los resultados se reunieron en la Tabla IV-16 y muestran que mientras la densidad de los sitios ácidos de acidez media-débil permaneció

Tabla IV-16. Densidad de sitios ácidos de las zeolitas Zn(x)ZSM5

| Zeolita | $\mu\text{mol NH}_3/\text{g min}$ | | | $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ |
|--------------|-----------------------------------|-----------|----------------|---------------------------------|
| | T < 300°C | T > 300°C | Densidad Total | Densidad Total |
| ZSM5 | 204 | 271 | 475 | 1.36 |
| Zn(0.82)ZSM5 | 201 | 394 | 595 | 1.47 |
| Zn(1.19)ZSM5 | 195 | 382 | 577 | 1.82 |
| NaZSM5 | 118 | 354 | 472 | 1.43 |

prácticamente constante con el % de Zn en la muestra, la densidad de los sitios ácidos fuertes aumentó significativamente. De esta manera, la densidad total de sitios ácidos por m^2 aumentó de $1.36 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ (ZSM5) hasta $1.82 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ (Zn(1.19)ZSM5). La zeolita NaZSM5 también mostró dos picos de desorción de NH_3 a temperaturas similares que los correspondientes a la muestra HZSM5. Pero en el caso de la muestra con Na, el pico de desorción a mayor temperatura (aproximadamente 350°C) presentó una mayor área que el pico de desorción a temperaturas más bajas (aproximadamente 220°C), a diferencia de lo obtenido con la muestra protónica.

IV.4.4.4. Densidad de sitios ácidos en zeolitas Al(x)BEA

La serie de zeolitas Al(x)BEA se preparó por dealuminización de la zeolita BEA comercial identificada acá como Al(2.9)BEA. Los perfiles de DTP de NH_3 obtenidos para las zeolitas Al(x)BEA se reúnen en la Figura IV-18. Se observa que las curvas DTP correspondientes a las zeolitas Al(2.8)BEA y Al(2.7)BEA son mayores que la de la zeolita de origen Al(2.9)BEA, indicando un aumento de la acidez total de la zeolita al

dealuminizar. Este fenómeno ha sido informado en la literatura y se atribuye a la eliminación parcial de aluminio extrared, lo cual origina grupos OH extra-red que aumentan la acidez [54]. Para muestras con menor contenido de Al que Al(2,7)BEA, los

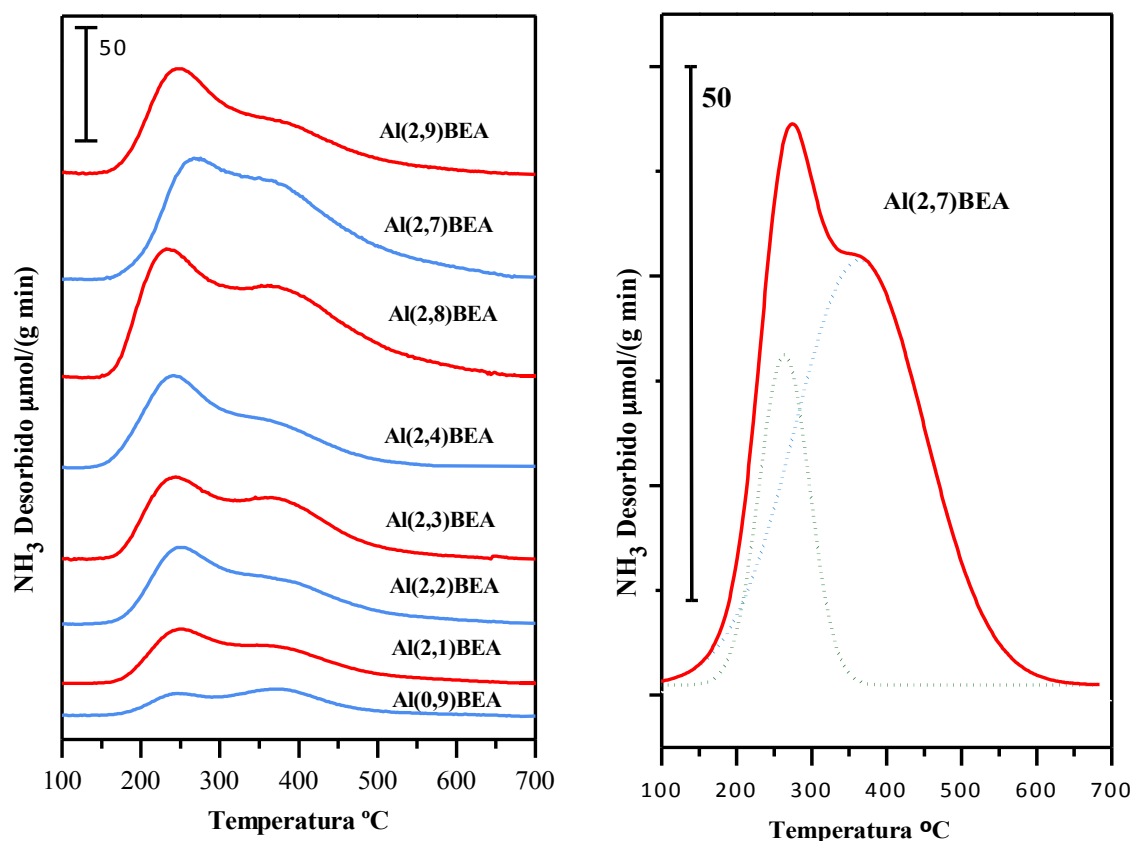


Figura IV-18: Perfil de desorción de NH_3 de las zeolitas $\text{Al}(x)\text{BEA}$ (rampa $10^\circ\text{C}/\text{min}$) (Izq). Ejemplo de deconvolución de un perfil de DTP (Der.); sitios fuertes $> 300^\circ\text{C}$ > sitios débiles.

perfiles DTP de la Figura IV-18 muestran una disminución del área (y por lo tanto del contenido de sitios ácidos) al incrementar la dealuminización.

De la deconvolución e integración de los perfiles de desorción de NH_3 se obtuvieron los datos de la Tabla IV-17. Se observa, para zeolitas con menor % de Al que Al(2,7)BEA, que la densidad de sitios ácidos totales disminuye al disminuir el % de Al, aunque la densidad de sitios ácidos débiles disminuye más rápidamente en comparación con los sitios fuertes

Tabla IV-17. Propiedades ácidas de zeolitas Al(x)BEA

| Nombre | $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ | | | $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ |
|------------|-------------------------------|-----------|----------------|---------------------------------|
| | T < 350°C | T > 350°C | Densidad total | Densidad total |
| Al(2.9)BEA | 501 | 341 | 842 | 1.46 |
| Al(2.8)BEA | 853 | 314 | 1167 | 1.95 |
| Al(2.7)BEA | 932 | 324 | 1256 | 2.07 |
| Al(2.4)BEA | 445 | 288 | 733 | 1.20 |
| Al(2.3)BEA | 478 | 232 | 710 | 1.07 |
| Al(2.2)BEA | 420 | 228 | 648 | 1.01 |
| Al(2.1)BEA | 326 | 150 | 476 | 0.75 |
| Al(0.9)BEA | 41 | 173 | 214 | 0.34 |

IV.4.5. Naturaleza de sitios ácidos (IR de piridina)

Se evaluó la naturaleza de sitios ácidos en las zeolitas mediante espectroscopía de infrarrojo (IR) utilizando piridina como molécula sonda. Se consideró naturaleza ácida del tipo Brønsted a las vibraciones características del ion piridinio, a frecuencias de 1540 cm^{-1} . Las vibraciones correspondientes al enlace coordinado de la piridina aparecen en el rango 1460-1440 cm^{-1} y están asociadas a la presencia de sitios ácidos de Lewis.

IV.4.5.1. Naturaleza de sitios ácidos en zeolitas Zn(x)NaY

En la zona comprendida entre 1700 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} se encuentran bandas propias de sitios Lewis (piridina enlazada a un sitio Lewis, 1440-1460 cm^{-1}) y sitios Brønsted (banda a 1540 cm^{-1}) [41]. En la Figura IV-19 se muestran los espectros IR de piridina adsorbida a T ambiente y evacuada a 150°C obtenidos en la zona 1400-1700 cm^{-1} para las muestras Zn(x)NaY. Se observa que la zeolita NaY contiene sólo acidez del tipo Lewis con bandas a 1445 y 1600 cm^{-1} , correspondientes a la adsorción de piridina sobre los sitios Na^+ . Al incorporar Zn^{+2} a la zeolita NaY aparece una nueva

banda de absorción a 1455 cm^{-1} debido a la adsorción de piridina sobre iones Zn^{2+} [28]; simultáneamente la banda a 1445 cm^{-1} disminuye revelando la eliminación parcial de

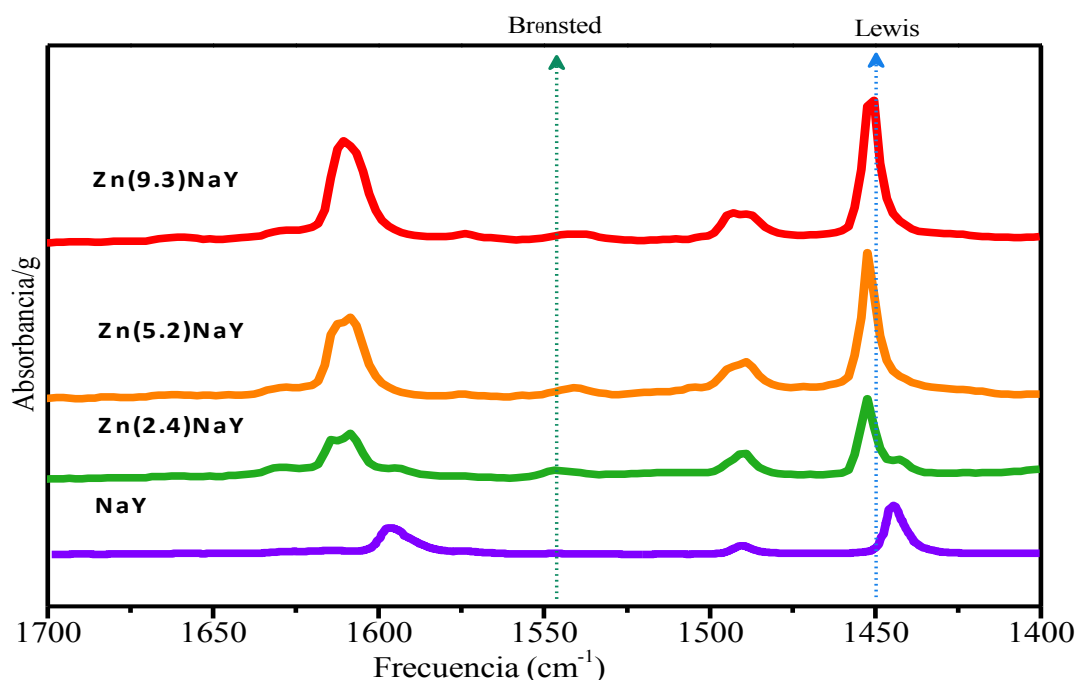


Figura IV-19 Espectros de IR piridina adsorbida a 20°C y evacuada a 150°C por 30 min los iones Na^+ . La intensidad de la banda a 1455 cm^{-1} aumentó con el contenido de Zn en la zeolita. Los espectros de la Figura IV-19 también muestran que la incorporación de Zn provocó la aparición de una pequeña banda de absorción a 1540 cm^{-1} , indicando la creación de sitios ácidos de Brønsted.

Las densidades de sitios Lewis y Brønsted se determinaron por deconvolución e integración de las bandas correspondientes en la Figura IV-19; los resultados se presentan en la Tabla IV-18. La incorporación de zinc aumenta la densidad de sitios ácidos de Lewis en la zeolita. De esta manera, el contenido de sitios ácidos de Lewis en la zeolita con mayor grado de intercambio ($\text{Zn}(9.3)\text{NaY}$) es el doble que en la NaY (Tabla IV-18).

La evaluación de la fuerza ácida de los sitios Lewis y Brønsted se realizó

Tabla IV-18. Densidad de sitios ácidos en zeolitas Zn(x)NaY (área/g)

| Zeolita | Brønsted | Lewis |
|------------|-----------------------|----------------------------|
| | 1540 cm ⁻¹ | 1460-1440 cm ⁻¹ |
| NaY | 0 | 526 |
| Zn(2.4)NaY | 10 | 633 |
| Zn(5.2)NaY | 18 | 965 |
| Zn(9.3)NaY | 27 | 1100 |

Temperatura de evacuación: 150°C.

mediante el análisis de los espectros IR obtenidos luego de evacuación a 150°C, 300°C y 450°C. Se realizaron las integraciones de las bandas obtenidas y los resultados se muestran en la Tabla IV-19. Se observa que los sitios ácidos de Lewis aportados por el

Tabla IV-19. Naturaleza ácida en zeolitas Zn(x)NaY a diferentes temperaturas de evacuación (área/g)

| Zeolita | 150°C | | 300°C | | 450°C | |
|------------|-------|------|-------|-----|-------|-----|
| | B | L | B | L | B | L |
| NaY | 0 | 526 | 0 | 181 | 0 | 164 |
| Zn(2.4)NaY | 10 | 633 | 8 | 210 | 12 | 12 |
| Zn(5.2)NaY | 18 | 965 | 9 | 550 | 3 | 34 |
| Zn(9.3)NaY | 27 | 1100 | 12 | 880 | 3 | 306 |

B; Brønsted: 1540 cm⁻¹, L; Lewis: 1460-1440 cm⁻¹.

intercambio con el catión bivalente de Zn⁺² son fuertes y se mantienen presentes aún a temperaturas elevadas (450°C). La generación de sitios Brønsted con la introducción de Zn⁺² es despreciable.

IV.4.5.2. Naturaleza de sitios ácidos en zeolitas Na(x)HY

El espectro de la zeolita NaY sólo presenta bandas a 1600 y 1445 cm⁻¹ atribuibles a la adsorción de piridina sobre iones Na⁺ (Figura IV-20). Luego de la incorporación de H⁺,

en la zeolita Na(6.0)HY se observa la aparición de una banda de vibración a 1540 cm^{-1} correspondiente a sitios de naturaleza Brønsted, y una nueva banda de vibración a 1456 cm^{-1}

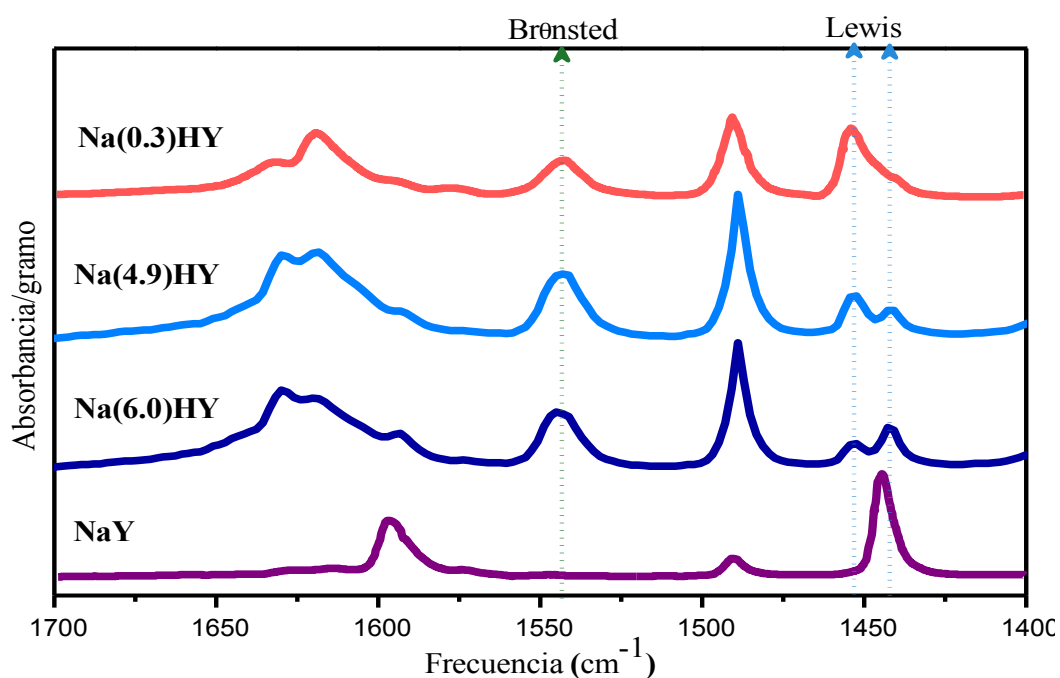


Figura IV-20: Espectros IR de piridina adsorbida a 20°C y evacuada a 150°C

cm^{-1} que refleja la adsorción de piridina en iones Al^{3+} [55]. La banda asociada al Na^{+} (1600 cm^{-1}) disminuye con el grado de intercambio, de manera que la zeolita con mayor grado de intercambio (zeolita (Na(0.3)HY), exhibe únicamente la banda de absorción asociada a sitios Al^{3+} (1456 cm^{-1}).

Los resultados obtenidos por integración de las bandas de piridina que

Tabla IV-20. Naturaleza ácida de las zeolitas Na(x)HY a diferentes temperaturas de evacuación (área/g)

| Zeolita | 150°C | | 300°C | | 450°C | |
|-----------|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| | B | L | B | L | B | L |
| NaY | 0 | 526 | 0 | 181 | 00 | 164 |
| Na(6.0)HY | 422 | 253 | 214 | 77 | 12 | 46 |
| Na(4.9)HY | 518 | 258 | 237 | 108 | 9 | 58 |
| Na(0.3)HY | 310 | 511 | 209 | 177 | 96 | 170 |

B; Brønsted: 1540 cm^{-1} , L; Lewis: $14460\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$.

permanece adsorbida luego de aumentar progresivamente la temperatura de evacuación se muestran en la Tabla IV-20. Se observa que en los catalizadores Na(x)HY los sitios de naturaleza Brønsted son fuertes y retienen piridina adsorbida a altas temperaturas. En particular, la muestra Na(0.3)HY presentó los sitios Brønsted más fuertes, reteniendo cantidades significativas de piridina adsorbida en estos sitios aún a 450°C.

A los fines de obtener información adicional sobre la acidez de las zeolitas Zn(x)NaY y Na(x)HY, se adquirieron los espectros IR en la región correspondiente a los OH ($3400\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$) antes de adsorber piridina; los espectros obtenidos se muestran en la Figura IV-21. Las muestras NaY y Zn(x)NaY no exhibieron bandas de absorción significativas, lo cual es consistente con la ausencia de acidez Brønsted en estas muestras, según se detalló precedentemente. En las zeolitas Na(x)HY se observaron bandas vibracionales asociadas a los tipos de OH posibles en las zeolitas

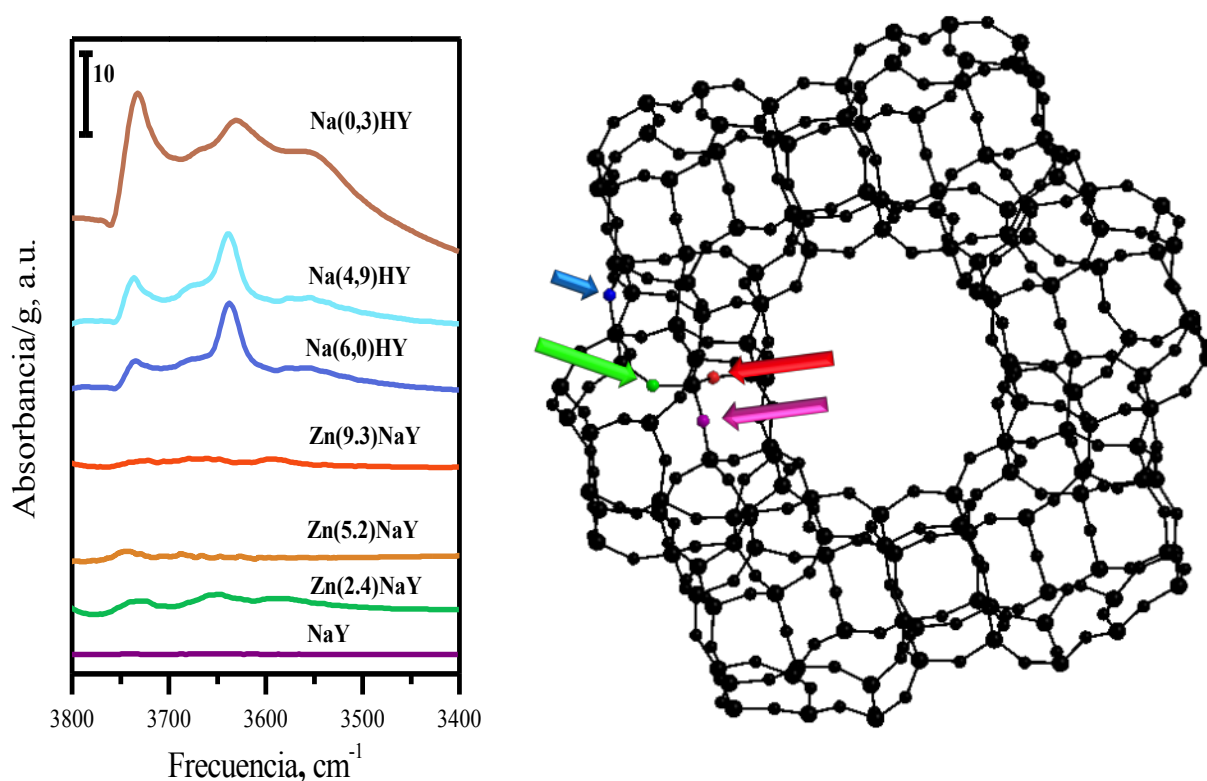


Figura IV-21: Espectros de las zeolitas Zn(x)NaY y Na(x)HY en la región de los OH ($3400\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$) (Izq). Tipos de enlaces OH presentes en las zeolitas FAU(Der).

FAU, los cuales están marcados en color en la Figura IV-21 que representa la zeolita [55,56]. En las zeolitas Na(6.0)HY y Na(4.9)HY se observan bandas de vibración a 3640 cm^{-1} atribuidas a OH de baja frecuencia vibracional (marcado como azul en la Figura IV-21) [57] y bandas de absorción a 3745 cm^{-1} correspondientes a grupos silanoles [56]. La zeolita Na(0.3)HY presenta una banda de adsorción a 3550 cm^{-1} característica de grupos OH de baja frecuencia vibracional dispuestos afuera de la unidad estructural de la zeolita (color verde en la Figura IV-21) [57].

IV.4.5.3. Naturaleza de sitios ácidos en zeolitas ZSM5

La Figura IV-22 muestra los espectros IR de la piridina adsorbida sobre zeolitas Zn(x)ZSM5, obtenidos luego de evacuación a 150°C . La zeolita ZSM5 presentó dos picos superpuestos a 1455 cm^{-1} (asociado a piridina adsorbida sobre cationes Al) y 1445 cm^{-1} (correspondiente a la piridina adsorbida sobre cationes Na). El intercambio iónico de la zeolita ZSM5 con cationes Zn^{+2} produjo la desaparición de la banda a 1445 cm^{-1} y

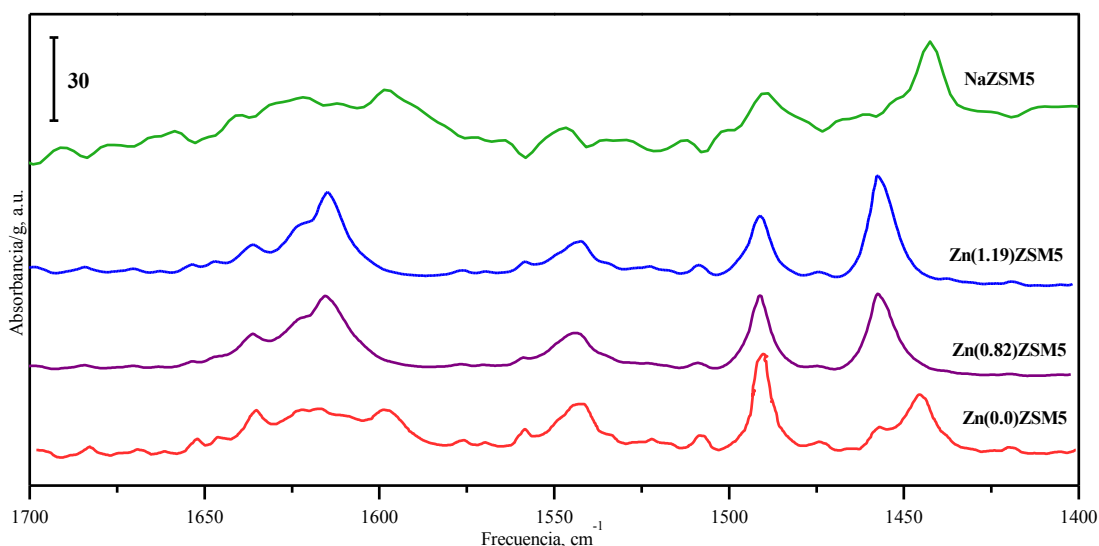


Figura IV-22: Espectros IR de piridina adsorbida a 20°C y evacuada a 150°C el incremento de la banda a 1455 cm^{-1} (piridina adsorbida sobre cationes Al y/o Zn). Las posiciones de las bandas IR de piridina adsorbidas sobre sitios catiónicos Zn o Al

son similares, entre 1455 y 1459 cm^{-1} [27]. El reemplazo de Na^+ por cationes Zn^{+2} es también reflejado por la disminución de la banda a 1600 cm^{-1} y la presencia de una nueva banda a 1615 cm^{-1} .

Las cantidades de piridina remanentes en sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis luego de la evacuación a temperatura de 150°C y 300°C fueron obtenidas por deconvolución e integración de las bandas de piridina a 1540 y 1440-1460 cm^{-1} respectivamente. Los resultados están tabulados en la Tabla IV-21. Luego de la evacuación a 150°C la relación de sitios ácidos Lewis/Brønsted en la zeolita ZSM5 fue de 1. El intercambio con cationes Zn^{+2} aumentó al doble la cantidad de sitios ácidos de Lewis para la muestra Zn(1.19)ZSM5 en comparación con la zeolita comercial ZSM5. Por otro lado la concentración de sitios ácidos de Brønsted disminuyó conforme el contenido de Zn en la zeolita ZSM5 aumentaba. Como consecuencia, la relación de sitios ácidos Lewis/Brønsted aumentó significativamente con el aumento de Zn en la estructura tipo ZSM5.

Tabla IV-21. Naturaleza ácida en zeolitas Zn(x)ZSM5 a diferentes temperaturas de evacuación (área/g)

| Zeolita | 150°C | | 300°C | |
|--------------|-------|-----|-------|-----|
| | B | L | B | L |
| ZSM5 | 337 | 341 | 240 | 232 |
| Zn(0.82)ZSM5 | 265 | 533 | 191 | 37 |
| Zn(1.19)ZSM5 | 213 | 660 | 155 | 455 |
| NaZSM5 | 304 | 92 | 107 | 23 |

B; Brønsted: 1565-1520 cm^{-1} , L; Lewis: 1465-1432 cm^{-1}

La zeolita comercial NaZSM5 presentó una menor cantidad de sitios Brønsted, comparada con la zeolita comercial ZSM5, y presentó sitios ácidos del tipo Lewis debido al Na^+ (banda a 1445 cm^{-1}) y una pequeña contribución de sitios Lewis debido al Al^{+3} .

Los espectros de infrarrojo para las zeolitas Zn(x)ZSM5 en la región vibracional correspondiente al estiramiento de los OH (3400 a 3800 cm^{-1}) se encuentran graficados en la Figura IV-23. Se observa que en todas las muestras hay un pico a 3745 cm^{-1} asociado a sitios terminales tipo silanoles (Si-OH) [57]. La banda de vibración a 3600 cm^{-1} ha sido atribuida al estiramiento de grupos hidroxilos en Si-OH-Al observados para superficies con acidez del tipo Brønsted [58]. La banda asociada a los grupos silanoles a 3745 cm^{-1} disminuye con el aumento del contenido de Zn en las muestras, posiblemente por la interacción de SiOH con el ZnOH^+ [59]. También en la Figura IV-23 se observa una disminución de la intensidad de la banda 3600 cm^{-1} a medida que aumenta la cantidad de Zn en las muestras, lo cual probablemente refleja la disminución de la concentración de sitios protónicos al aumentar el grado de intercambio con cationes Zn^{+2} . Este resultado es consistente con los datos de la Tabla IV-21 que muestran que la densidad de sitios Brønsted disminuye con el contenido de Zn en las zeolitas Zn(x)ZSM5. La zeolita NaZSM5 presenta una banda atribuida a grupos silanoles (3740 cm^{-1}).

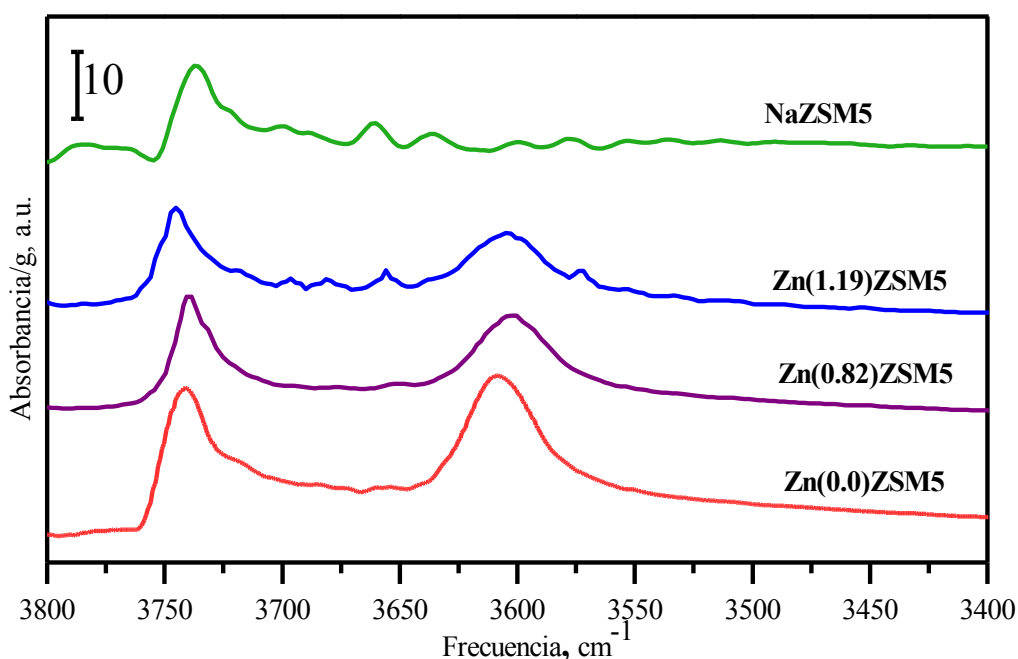


Figura IV-23: Espectros IR de las zeolitas Zn(x)ZSM5 en la región OH

IV.4.5.4. Naturaleza de sitios ácidos en zeolitas Al(x)BEA

La Figura IV-24 muestra los espectros IR obtenidos sobre las zeolitas Al(2.9)BEA, Al(2.8)BEA y Al(2.7)BEA luego de adsorber piridina a 25°C y evacuar a 150°C. En la Tabla IV-22 se reúnen los resultados obtenidos al integrar las bandas de piridina adsorbida sobre estas zeolitas luego de evacuación a temperaturas crecientes. La Figura IV-24 muestra que las bandas IR de piridina adsorbida en los sitios Lewis y Brønsted de las zeolitas Al(2.8)BEA y Al(2.7)BEA son mayores que las correspondientes a la zeolita Al(2.9)BEA. Los datos en la Tabla IV-22 confirman que al dealuminizar ligeramente la zeolita Al(2.9)BEA se aumenta la densidad de sitios ácidos, tanto de Lewis como de Brønsted. En particular, se infiere que se promueve la formación de sitios fuertes de Lewis (columna en Tabla IV-22 que muestra los valores obtenidos luego de evacuar a 450°C). Estos resultados son consistentes con los obtenidos por DTP

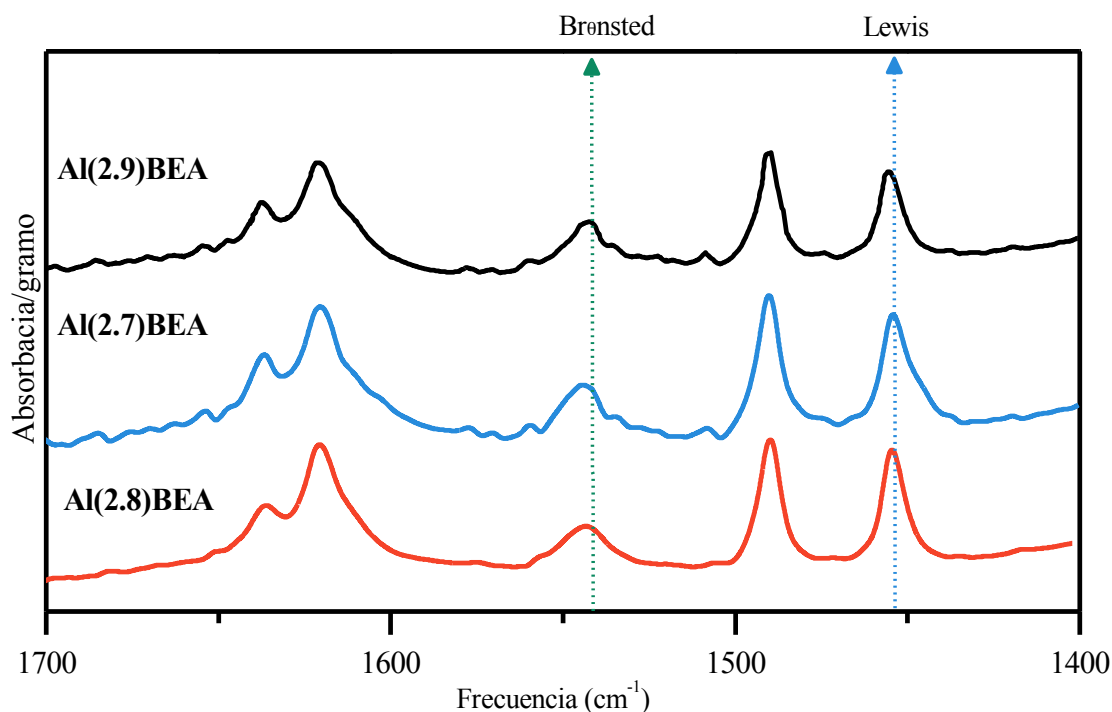


Figura IV-24: IR de piridina adsorbida a 20°C y evacuada a 150°C, para zeolitas Al(x)BEA seleccionadas.

de NH_3 (Figura IV-18) que mostraron que la capacidad de adsorber NH_3 por parte de la zeolita BEA comercial aumenta al dealuminizarla ligeramente.

Tabla IV-22. Naturaleza ácida en zeolitas seleccionadas Al(x)BEA a diferentes temperaturas de evacuación (área/g)

| Zeolita | 150°C. | | 300°C | | 450°C | |
|------------|--------|-----|-------|-----|-------|-----|
| | B | L | B | L | B | L |
| Al(2.9)BEA | 182 | 275 | 138 | 226 | 72 | 176 |
| Al(2.7)BEA | 337 | 431 | 166 | 372 | 89 | 298 |
| Al(2.8)BEA | 241 | 331 | 131 | 275 | 82 | 279 |

B; Brønsted: 1540cm^{-1} , L; Lewis: $1460\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$.

IV.5. Resumen del Capítulo

Después de un análisis exhaustivo de la bibliografía, se seleccionaron procedimientos experimentales para modificar, regular y/o controlar las propiedades ácidas superficiales de diferentes zeolitas comúnmente utilizadas como catalizadores. Los procedimientos empleados incluyeron la dealuminización de zeolitas con ácidos inorgánicos, el intercambio de iones y la síntesis de sólidos con cationes determinados.

Las modificaciones estructurales, texturales y superficiales inducidas en los sólidos ácidos fueron determinadas utilizando técnicas de análisis cuantitativo y cualitativo tales como la difracción de Rayos X, espectroscopía de absorción atómica, microscopía electrónica de barrido, desorción a temperatura programada de amoníaco, espectroscopía de infrarrojo utilizando como molécula sonda la piridina, espectroscopía de emisión atómica, y fisisorción de N_2 a 77K.

El intercambio de la zeolita NaY con iones Zn^{2+} y H^+ genera sitios ácidos superficiales de distinta fuerza y naturaleza. En las zeolitas Zn(x)NaY el incremento del contenido de Zn aumenta esencialmente la densidad de sitios Lewis mientras que en las zeolitas Na(x)HY el intercambio de Na^+ con H^+ aumenta la densidad de sitios ácidos

de Brønsted. La zeolita ZSM5 contiene cantidades similares de sitios ácidos de Lewis y Brønsted, pero el intercambio iónico con Zn^{2+} aumenta selectivamente la cantidad de sitios ácidos de Lewis y disminuye sitios protónicos; por tanto la relación L/B en zeolitas $Zn(x)ZSM5$ aumenta con el contenido de Zn en la muestra. La zeolita comercial NaZSM5 presenta menor cantidad de sitios Brønsted, comparada con la zeolita comercial ZSM5.

La dealuminización controlada de zeolitas beta modifica la relación Si/Al y, como consecuencia, la acidez de la muestra. La dealuminización ligera de la zeolita BEA aumenta la densidad de sitios ácidos, en particular la de los ácidos fuertes de Lewis. Una dealuminización más pronunciada de la zeolita BEA provoca la disminución de la densidad de sitios ácidos totales.

IV.6. Bibliografía

- [1] Libro *Atlas of Zeolite Framework*, Editores Baerlocher, C., Mc Cusker, L., y Olson D.H; Elsevier, Amsterdam; 2007.
- [2] Busca, G.; *Chemical Reviews* 107 (11) 2007: p. 5366-5410.
- [3] Libro *Zeolite Type Frameworks: Connectivities, Configurations and Conformations*, Ed.Meier, W., Baerlocher, C; Springer Berlin. 1999; p. 141-161.
- [4] Alcón, M., Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F.; *J. Mol. Catal. A*: 178 (1-2) 2002: p. 253-266.
- [5] Newsam, J., Treacy, M., Koetsier, W., Gruyter, C.; *Proceedings of the Royal Society of London Series A* 420 1988: p. 375-405.
- [6] Higgins, J.B., LaPierre, R.B., Schlenker, J.L., Rohrman A.C., Wood, J.D. Kerr, G.T., Rohrbaugh, W.J.; *Zeolites* (8) 1988: p. 446-452.
- [7] Higgins, J.B., Lapierre, R.B., Schlenker J.L., Rohrman, A.C., Wood, J.D., Kerr, G.T., Rohrbaugh, W.J.; *Zeolites*, (9) 1989: p. 358-358.
- [8] Libro *Introduction to zeolite science and practice*. Editores Bekkum, H., Jacobs J.C, Jansen H., Elsevier Science: 2001; Vol. 137.; 2001: p. 987-1001

-
- [9] De Ménorval, L.C., Buckermann, W., Figueras, F., Fajula, F.; J. Phys. Chem. 100 (2) 1996: p. 465-467.
- [10] Parker, W., De Angelis, A., Flego, C., Millini, R., Perego, C., Zanardi, S.; J. Phys. Chem. C: 114 (18) 2010: p. 8459-8468.
- [11] Jansen, J. C., Creighton, E.J., Njo, S.L., Koningsveld V., Henk, V.B.; Catal.Today 38 (2) 1997: p. 205-212.
- [12] Degnan, T. F.; J. Catal. 216 (1-2); 2003: p. 32-46.
- [13] Bellussi, G., Pazzuconi, G., Perego, C., Girotti, G., Terzoni, G.; J. Catal. 157: (1) 1995: p. 227-234.
- [14] De Jong, K.P., Mesters, C.M., Peferoen, D., van Brugge, P., De Groot, C.; Chem. Eng. Sci. 51 (10) 1996: p. 2053-2060.
- [15] Degnan, T., Smith, F., Morris, C., Chaya R.; Appl. Catal.: A 221 (1-2) 2001: p. 283-294.
- [16] Creighton, E.J., Ganeshie, S.D., Downing, R.S., van Bekkum, H.; J. Mol. Catal. A: Chemical 115 (3) 1997: p. 457-472.
- [17] Libro *Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol on L-zeolite supported catalysts*; Editores Li, G.J., Li, T., Xu, Y.D., Wong, S.T., Guo, X., Hakze C., Young S.; Elsevier. 1997: p. 1203-1210.
- [18] Jentoft, R.E., Tsapatsis, M., Davis, M.E., Gates, B.C.; J. Catal.; 179 (2) 1998: p. 565-580.
- [19] Grau, J., Daza, L., Seoane, X., Arcoya, A.; Catal. Lett. 53 (3) 1998: p. 161-166.
- [20] Jongpatiwuta, S., Trakarnroek, S., Rirksomboon, T., Osuwan, S., Resasco, D.; Catal. Lett.; 100 (1) 2005: p. 7-15.
- [21] Libro *Introduction to zeolite science and practice*; Editores Bekkum, v. H.; 1991: p. 12-22.
- [22] Abbot, J.; Appl. Catal. 47 (1) 1989: p. 33-44.
- [23] Jiang, Y.; Huang, J.; Dai, W.; Hunger, M. *Solid state nuclear magnetic resonance* Solid State Nucl. Magn. Reson.; 39(3-4): 2011 p. 116-141
- [24] Libro *Lewis basic and Lewis acidic sites in zeolites*; Huang, M., Kaliaguine, S., Auroux, A.; Editores: Elsevier 1995: p. 311-318.
- [25] Libro *Introduction to zeolite science and practice; capítulo. 18 Zeolites and related materials in organic syntheses. Brønsted and Lewis Catalysis*, Hölderich,

- W. F., van Bekkum, H.; Editores. H. van Bekkum, Jansen, Elsevier. 2001: p. 821-910.
- [26] Zhu, Y., Chuah, G., Jaenicke, S.; J. Catal. 227 (1) 2004: p. 1-10.
- [27] Penzien, J, Abraham, A., Van B., Jeroen A., Jentys, A., Müller, T.E., Sievers, C., Lercher, J.A.; J. Phys. Chem. B 108 (13) 2004: p. 4116-4126.
- [28] Marques, J.P., Gener, I., Ayrault, P., Bordado, J.C., Lopes, J.M., Ramoa, F., Guisnet, M.; Microp. Mesop. Mater.; 60 2003: p. 251-262.
- [29] Young, G. J.; J. Colloid Sci. 13 (1) 1958: p. 67-85.
- [30] Simonot-Grange, M., Elm, C.A., Weber, G., Dufresne, P., Raatz, F., Joly, J.F.; Zeolites 12 (2) 1992: p. 155-159.
- [31] Olson, D.H., Zygmunt, S.A., Erhardt, M.K., Curtiss, L.A., Iton, L.E.; Zeolites 18 (5-6); 1994: p. 347-349.
- [32] Batonneau-gener, I., Yonli, A., Hazael-pascal, S., João, Madeira Lopes, J., Guisnet, M., Ramôa R., Mignard, S.; Microp. Mesop. Mater. 110 (2-3) 2008: p. 480-487.
- [33] Marques, J.P., Gener, I., Ayrault, P., Bordado, J.C., Lopes, J.M., Ribeiro, F.R., Guisnet, M.; Comptes Rendus Chimie 8 (3-4): p. 399-410.
- [34] Li, S., Zheng, A., Su, Y., Fang, H., Shen, W., Yu, Z., Chen, L., Deng, F.; Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (15) 2010: p. 3895-3903.
- [35] Plank, C.J., Rosinski, E.J; Patente 3,257,310. 1996: US. p. 6.
- [36] Barrie. C.; Patente 4,654,454. 1987: US. p. 4.
- [37] Minas, A., Degnan, T., Fung, A., Gordon, J., Kennedy, T.; Patente 5,200,168. 1993: US. p. 5.
- [38] Apelian, M. R.; Patente 5,242,676.; 1993: US. p. 6.
- [39] Saxton, Robert J.; Patente 5,508,019. 1968: US. p. 5.
- [40] Libro *Characterization and Design of Zeolite Catalysts*; Editores Miki N., Naonobu K., Kazuo O.; Sciences, 2010, Springer: New York. p. 1-184.
- [41] Beers, A.E.W., van Bokhoven, J.A., de Lathouder, K.M., Kapteijn, F., Moulijn, J.A.; J. Catal. 218 (2) 2003: p. 239-248.
- [42] Libro *Acidic and Catalytic Properties of Dealuminated BEA Zeolites*; Editores Marques, J.P., Gener, I., Ayrault, P., Bordado, J.C., Lopes, J.M., Ramôa Ribeiro, F., Guisnet, M.; Springer Netherlands. 2005. p. 301-303.
- [43] Barrer, R.M., Klinowski, J. ; J. Chem. Soc. Faraday 1974: p. 2080-2091.

-
- [44] Sherry, H.S.; J. Phys. Chem. 70 (4) 1966: p. 1158-1168.
- [45] Sherry, H.S.; J. Phys. Chem. 72 (12) 1968: p. pp 4086-4094.
- [46] Barbosa, L., van Santen, R.; Catal. Lett. 63 (1) 1999: p. 97-106.
- [47] Penzien, J., Abraham, A., van Bokhoven, J.A., Jentys, A., Müller, T.E., Sievers, C., Lercher, J.A.; J. Phys. Chem. B 108 (13) 2004: p. 4116-4126.
- [48] Biscardi, J.A., Meitzner, G.D., Iglesia, E.; J. Catal. 179 (1) 1998: p. 192-202.
- [49] Triwahyono, S., Jalilb, A.A., Musthofa, M.; Appl. Catal., A 372 (1) 2010: p. 90-93.
- [50] Corma, A.; Nature 412 (6845) 2001: p. 423-425.
- [51] Hopkins, D.P., Patente 3,308,069. 1994: US. p. 5.
- [52] Xie Z., Chen Q., Chen Bo, Zhang C.; Crystal Eng. 4 2001: p. 359-372.
- [53] Libro *Concepts of modern catalysis and kinetics*; Editores Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J.W., Wiley; (2003) Weinheim. p. 1-457
- [54] Kiricsi, I., Flego, C., Pazzuconi, G., Parker, W.O., Millini, R., Perego, C., Bellussi, G.; J. Phys. Chem. 98 (17) 1994: p. 4627-4634.
- [55] Romero, M., Olivier, S., Jacques, D., Marco; J. Phys. Chem. B 109 (5) 2005: p. 1660-1662.
- [56] Czjzek, M., Jobic, H., Fitch, A.N., Vogt, T.; J. Phys. Chem. 96 (4) 1992: p. 1535-1540.
- [57] M.T. Aronson, R.J. Gorte, W.E. Farneth, J. Catal. 105 (1987) 455-468
- [58] P.A. Jacobs, R. von Ballmoos, J. Phys. Chem. 86 (1982) 3050-3052.
- [59] El-Maiki, E.M., van Santen, R.A., Schatler, W.M.H.; J. Phys. Chem. B 103 (1999) 4611-4622.

Capítulo V: Alquilación de fenol con metanol

V.1. Introducción

V.2. De la reacción de alquilación

V.3. Resultados catalíticos

V.3.1. Zeolitas Zn(x)NaY y Na(x)HY

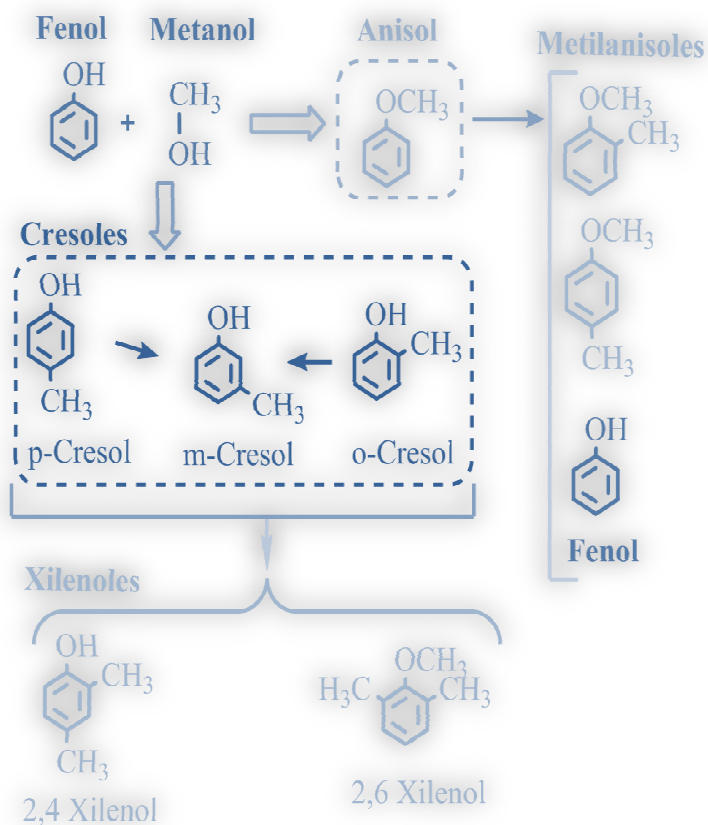
V.3.2. Zeolitas Al(x)BEA

V.3.3. Discusión de los resultados

V.3.4. Desactivación de los catalizadores

V.4 Conclusiones del capítulo

V.5 Bibliografía



V.1. Introducción

La alquilación en fase gas de fenol con metanol forma productos químicos valiosos como cresoles, anisoles y fenoles polialquilados. En particular, los isómeros de cresoles (*meta-cresol*, *para-cresol* y *orto-cresol*) son ampliamente empleados en la síntesis de fármacos, agroquímicos y colorantes [1-2]. El ataque directo del metanol a la molécula de fenol produce anisol por el mecanismo de O-alquilación (*alquilación del oxígeno*) y cresoles por la C-alquilación (*alquilación del carbono*) (Figura V-1).

En trabajos previos se ha demostrado que la actividad y selectividad de los

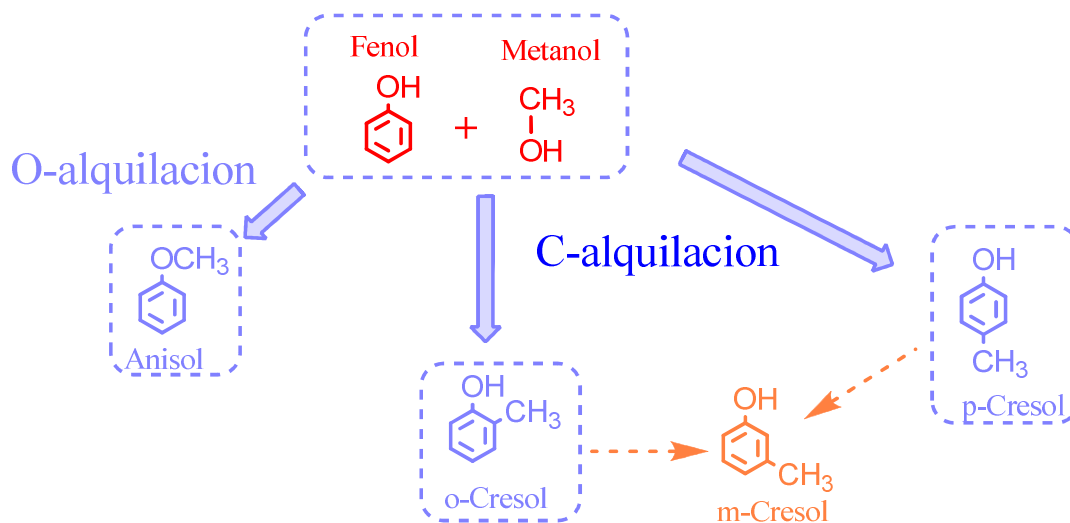


Figura V-1. O- y C-alquilación de fenol con metanol

catalizadores en la alquilación de fenol con metanol dependen de sus propiedades ácido-base superficiales. Sólidos básicos, tales como MgO, promueven la alquilación del fenol en posición orto, produciendo esencialmente o-cresol y 2,6 xilenol [3, 4]. En contraste, sólidos ácidos como la sílice alúmina, resina ácida *Nafion-H*, HPA/SiO₂, zeolitas HBEA y HY, convierten el fenol en una mezcla de anisol, cresoles, xilenoles y metilanisoles [5-10]. Sólidos ácidos de Brønsted promueven la O-alquilación del fenol mientras que sólidos ácidos de Lewis (SiO₂-Al₂O₃) [9-11] y zeolitas conteniendo cantidades similares

de sitios ácidos superficiales de Brønsted y Lewis (HBEA, HY) favorecen la C- alquilación del fenol [7]. Los productos primarios de la alquilación del fenol con el metanol (cresoles y anisol) sobre sólidos ácidos (HPA/SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, zeolitas HZSM5, HBEA, HY, y Al-MCM-41) son alquilados consecutivamente hacia metilanoles y xilenoles, según se muestra en el esquema de reacción de la Figura V-2 [11]. En la Figura V-2, el color rojo corresponde a los reactivos, el azul a los productos primarios de reacción y el naranja los productos secundarios. Además, el color fucsia corresponde a reactivos que reaccionan con productos primarios, mientras que las líneas

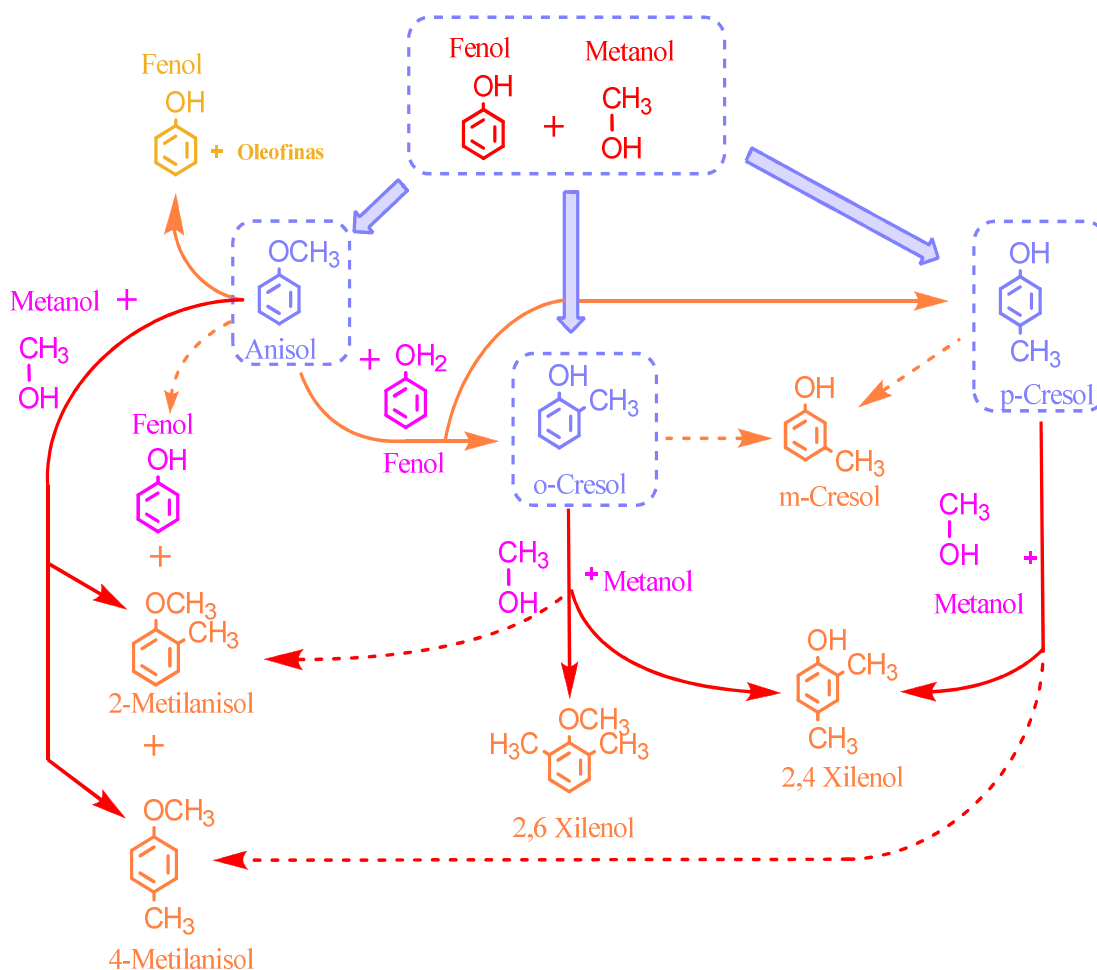


Figura V-2. Mecanismo de reacción para alquilación de fenol con metanol.

punteadas representan reacciones que son de menor importancia sobre sólidos ácidos.

V.2. De la reacción de alquilación

La reacción de alquilación de fenol (*Merck*, > 99%) con metanol (*Merck*, 99.8%) se llevó a cabo en fase gas, en un reactor de lecho fijo a 200°C y presión atmosférica. Previo al ensayo catalítico, las muestras (tamaño de partícula 0.35-0.42 mm) se calcinaron en una corriente de aire (75 cc/min) a presión atmosférica, utilizando la rampa de temperatura que se muestra en la Figura V-3. Los reactivos se alimentaron por medio de una bomba de jeringa en una corriente de N₂ (75 cc/min) precalentada a 180°C. La relación molar de la alimentación metanol/fenol fue de 2 a 1, mientras que la de (N₂/M+F) fue de 26.8 obteniendo un tiempo de contacto (W/F_F^0) de 56 y 112 g h/mol.

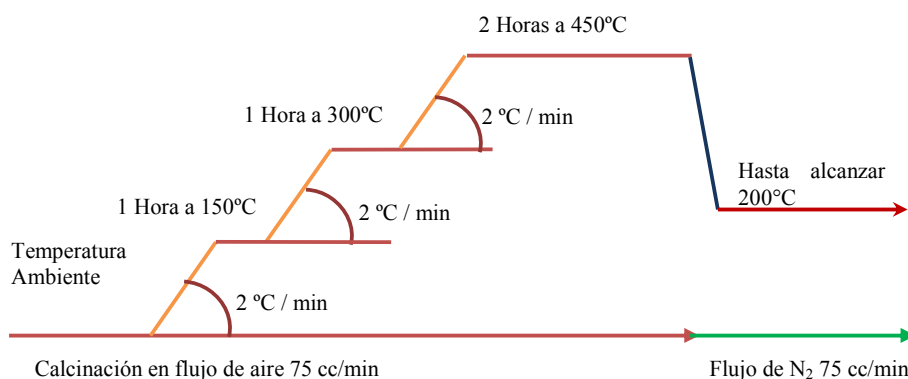


Figura V-3. Rampa de calcinación para catalizadores

Los análisis de los efluentes del reactor fueron realizados cada 20 min aproximadamente en un cromatógrafo *Agilent 6850*, equipado con una columna capilar *Innowax* (30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno, 0.5 μm de espesor de film) por medio del detector de ionización por llama (FID) (ver Figura V-4). La conversión de fenol (X_f , mol de fenol convertido/mol de fenol alimentado) se calculó según:

$$X_{Fenol} = \frac{\sum Y_i}{(\sum Y_i + Y_{Fenol})}$$

donde Y_i es la fracción molar del producto i formado a partir de fenol y Y_{Fenol} es la

fracción molar de fenol a la salida del reactor.

La selectividad hacia el producto i se definió como:

$$S_i = \frac{(\text{mol de producto } i \text{ obtenido})}{(\text{mol de fenol reaccionado})} = \left[\frac{Y_i}{\sum Y_i} \right]$$

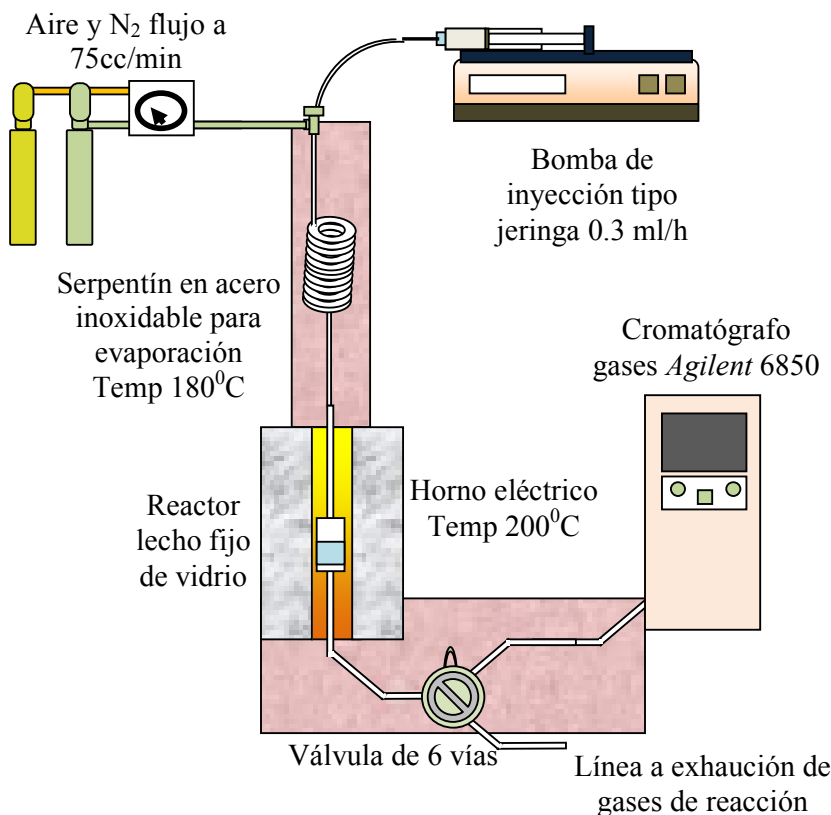


Figura V-4. Esquema del equipo de evaluación catalítica en alquilación

Los principales productos de la reacción de alquilación de fenol con metanol sobre catalizadores ácidos en fase gaseosa fueron anisol, cresoles, xilenoles y metilanoles (ver Figura V-2).

V.3 Resultados catalíticos

V.3.1. Zeolitas Zn(x)NaY y Na(x)HY

Los catalizadores basados en la zeolita NaY (zeolitas Zn(x)NaY y Na(x)HY) fueron probados en la reacción de alquilación en fase gas de fenol con metanol a 200°C; los

productos principales de reacción fueron o- y p-cresoles, anisol, y metilanoles. Cresoles y anisol son productos primarios de la reacción, mientras que metilanoles y xilenoles son formados por alquilación consecutiva de los cresoles y anisoles. En la Figura V-5 se muestra como ejemplo la evolución de la conversión de fenol y las

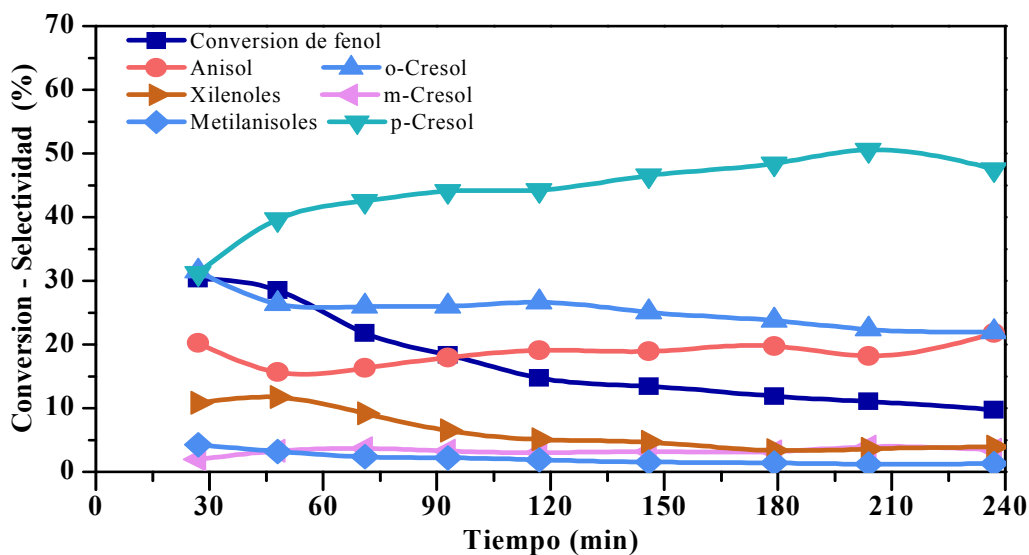


Figura V-5. Conversión de fenol y selectividades durante la metilación del fenol sobre zeolita Zn(9.3)NaY. T = 200°C

selectividades con el tiempo de reacción al llevar a cabo la metilación del fenol sobre la zeolita Zn(9.3)NaY. La conversión de fenol disminuyó de 39.3 % hasta 12% después de 4 h de reacción, mostrando que la actividad del catalizador decae durante la prueba catalítica. La producción de o- y p-cresol fue claramente predominante; se observa un incremento del p-cresol mientras ocurre un descenso de la producción de o-cresol con el progreso de la reacción. La selectividad hacia anisol aumentó suavemente a expensas de xilenoles y metilanoles. La formación de m-cresol fue considerablemente pequeña (menos del 5%). Debido a la desactivación del catalizador observada en la Figura V-5, los resultados catalíticos iniciales fueron obtenidos por extrapolación de las curvas de concentración del reactivo y de los productos a tiempo cero de reacción.

Las conversiones de fenol obtenidas a tiempo cero y luego de 4 h de reacción empleando zeolitas Zn(x)NaY y Na(x)HY se muestran en la Tabla V-1. También en esta

Tabla V-1. Conversión de fenol y metanol sobre zeolitas Zn(x)NaY y Na(x)HY

| Catalizador | Conversión de fenol, X _F (%) | | Conversión de metanol, X _M (%) |
|-------------|---|---------|---|
| | t = 0 | t = 4 h | t = 4 h |
| NaY | 0.3 | 0.0 | 10.0 |
| Zn(2.4)NaY | 8.0 | 9.0 | 11.2 |
| Zn(5.2)NaY | 19.4 | 12.0 | 14.3 |
| Zn(9.3)NaY | 39.3 | 12.0 | 15.1 |
| Na(6.0)HY | 23.0 | 9.2 | 20.4 |
| Na(4.9)HY | 25.0 | 6.0 | 25.3 |
| Na(0.3)HY | 73.0 | 0.0 | 44.4 |

T= 200°C, Metanol/Fenol = 2, W/F_F⁰=56 g h/mol.

tabla se incluyen los valores de la conversión de metanol obtenidos a t = 4 h.

La conversión total del metanol (X_M, mol de metanol convertido/mol de metanol alimentado; donde las moles de metanol a la entrada son calculados con respecto al blanco de la reacción) se calculó según:

$$X_{Metanol}(\%) = \frac{(Mol_{Metanol}^{Entrada} - Mol_{Metanol}^{Salida})}{Mol_{Metanol}^{Entrada}} \times 100$$

La zeolita NaY fue inactiva a 200°C. Sin embargo, luego del intercambio con cationes de Zn⁺² se promovió de manera eficiente la reacción de alquilación de fenol. En efecto, la conversión inicial de fenol se incrementó desde un 8% en la zeolita Zn(2.4)NaY hasta un 39% en la zeolita Zn(9.3)NaY. Por otra parte, la Tabla V-1 muestra que la desactivación del catalizador aumentó con el contenido de Zn en el mismo. Por ejemplo, la conversión de fenol fue inicialmente 39% en la zeolita Zn(9.3)NaY pero decayó a 12% luego de 4 h de reacción.

En la Tabla V-2, se observan las selectividades obtenidas para las muestras de

Zn(x)NaY. Las selectividades hacia o- y p-cresol se incrementaron con el contenido de Zn en los catalizadores, alcanzando hasta un 34% y un 26%, respectivamente, en Zn(9.3)NaY. Todas las zeolitas Zn(x)NaY fueron inicialmente más selectivas a orto-cresol, siendo la relación p-cresol/o-cresol aproximadamente 0.8 en todos los casos. La selectividad hacia xilenoles se incrementó con la conversión del fenol, lo cual era de

Tabla V-2. Selectividades en la metilación de fenol. Valores a $t = 0$.

| Catalizador | Conversión fenol(%) | Anisol | o-Cresol | p-Cresol | m-Cresol | Xilenoles | Metilanosoles |
|-------------|---------------------|--------|----------|----------|----------|-----------|---------------|
| NaY | 0.3 | -- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Zn(2.4)NaY | 8.0 | 60.0 | 22.0 | 18.0 | --- | --- | --- |
| Zn(5.2)NaY | 19.4 | 45.0 | 25.0 | 20.0 | 3.5 | 2.5 | 4.0 |
| Zn(9.3)NaY | 39.3 | 20.7 | 34.0 | 26.2 | 2.3 | 13.5 | 3.3 |
| Na(6.0)HY | 23.0 | 55.2 | 22.5 | 12.5 | 3.3 | 2.4 | 4.1 |
| Na(4.9)HY | 25.0 | 50.5 | 25.6 | 14.4 | 1.3 | 2.4 | 5.8 |
| Na(0.3)HY | 73.0 | 0.5 | 16.5 | 26.3 | 12.9 | 43.8 | 0.0 |

T= 200°C, Metanol/Fenol = 2, $W/F_p^0 = 112$ g h/mol

esperarse teniendo en cuenta la formación de xilenoles por vía consecutiva, siguiendo los mecanismos de reacción propuestos en la Figura V-2. Por otro lado, la formación de metilanosoles no se modificó con el aumento de conversión del fenol. Este resultado, junto con el hecho que la selectividad hacia cresoles se incrementó a expensas del anisol al aumentar la conversión de fenol, sugiere que el anisol se convierte de manera consecutiva esencialmente hacia cresoles.

Con respecto a las muestras Na(x)HY, el intercambio del catión Na^+ con H^+ activó la zeolita NaY para la alquilación de fenol (Tabla V-1). La conversión de fenol fue de 23% sobre Na(6.0)HY formando 55.2% de anisol y 38.3% de cresoles. A niveles similares de conversión, Na(6.0)HY promovió la formación de más anisol y menos cresoles que la zeolita Zn(5.2)NaY. La relación inicial p-cresol/o-cresol sobre las

zeolitas Na(6.0)HY y Na(4.9)HY fue de 0.56. La muestra Na(0.3)HY fue altamente activa ($X_F^0 = 73\%$) y el anisol fue completamente convertido hacia o-cresol y p-cresol, de manera que se incrementó de manera significativa la formación de xilenoles ($S_{Xil}^0 = 43.8\%$). La formación de p-cresol fue dominante en Na(0.3)HY (la relación inicial p-cresol/o-cresol fue 1.6). Además, la selectividad inicial a m-cresol fue elevada sobre zeolita Na(0.3)HY debido a que la alta actividad de esta muestra promueve la formación de m-cresol vía isomerización de o-cresol y p-cresol (Tabla V-2). Todas las muestras de Na(x)HY se desactivaron durante la reacción de conversión de fenol luego de 4 h; en particular, la zeolita Na(0.3)HY se desactivó completamente luego de 2 h de reacción.

V.3.2. Zeolitas Al(x)BEA

Las zeolitas Al(x)BEA obtenidas por dealuminización de la zeolita comercial Al(2.9)BEA con ácido clorhídrico fueron evaluadas en la reacción de alquilación en fase gas de fenol con metanol a 200°C, siendo los principales productos de reacción o- y

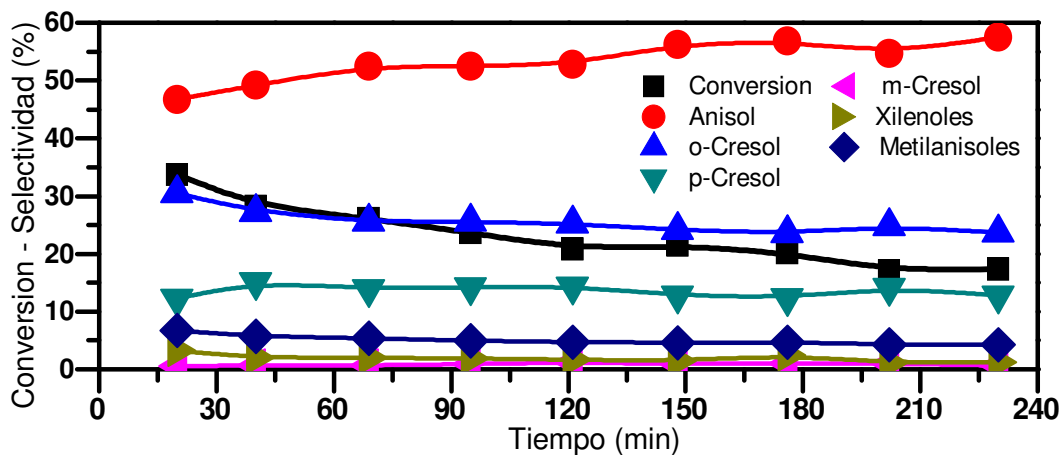


Figura V-6. Conversión de fenol y selectividades durante la metilación del fenol sobre zeolita Al(2.9)BEA. T = 200°C

p-cresoles, anisol, y metilanosoles. En la Figura V-6, se muestra como ejemplo la evolución de la conversión de fenol y las selectividades con el tiempo de reacción al

llevar a cabo la metilación del fenol sobre la zeolita Al(2.9)BEA. La conversión de fenol disminuyó de 42% hasta 18% después de 4 h de reacción, mostrando que el catalizador se desactiva durante la prueba catalítica. Se observa en la Figura V-6 que la formación de anisol y o-cresol fue claramente predominante. Por otra parte, con el progreso de la reacción aumentó la producción a anisol a expensas del o-cresol y disminuyó la producción de metilanosoles.

Al aumentar el grado de dealuminización de las zeolitas Al(x)BEA se verificó una disminución en la conversión de fenol y metanol (Tabla V-3). Por ejemplo, el valor de X_{Fenol} a $t=0$ disminuyó desde 42 % (zeolita Al(2.9)BEA) hasta 22 % (zeolita

Tabla V-3. Conversión de fenol sobre zeolitas Al(x)BEA

| Catalizador | Conversión de fenol | | Conversión de metanol |
|-------------|---------------------|---------|-----------------------|
| | X_F (%) | | X_M (%) |
| | t = 0 h | t = 4 h | t = 0 h |
| Al(0.9)BEA | 22 | 11 | 32 |
| Al(2.4)BEA | 32 | 20 | 34 |
| Al(2.7)BEA | 35 | 18 | 59 |
| Al(2.9)BEA | 42 | 18 | 39 |

$T = 200^\circ\text{C}$, Metanol/Fenol = 2, $W/F_F^0 = 56$ g h/mol

Al(0.9)BEA). En general, los catalizadores de Al(x)BEA probados en la reacción de alquilación presentaron una desactivación general cercana al 50% al cabo de las 4 h de reacción (Tabla V-3).

Las selectividades obtenidas a $t=0$ con las zeolitas Al(x)BEA se dan en la Tabla V-4. En todos los casos, los productos predominantes fueron anisol y o-cresol. No se observaron cambios significativos en la selectividad de las zeolitas Al(x)BEA al variar su contenido de Al.

Tabla V-4. Conversión de fenol y selectividades a $t = 0$. Zeolitas Al(x)BEA

| Catalizador | Conversión fenol (%) | Anisol | o-Cresol | p-Cresol | m-Cresol | Xilenoles | Metilanisoles |
|-------------|----------------------|--------|----------|----------|----------|-----------|---------------|
| Al(0.9)BEA | 22 | 43 | 30 | 16 | 3 | 4 | 4 |
| Al(2.4)BEA | 32 | 44 | 30 | 16 | 5 | 3 | 2 |
| Al(2.7)BEA | 35 | 30 | 32 | 27 | 3 | 6 | 2 |
| Al(2.9)BEA | 42 | 42 | 36 | 11 | 7 | 4 | 0 |

$T = 200^{\circ}\text{C}$, Metanol/Fenol = 2, $W/F_F^0 = 56$ g h/mol.

V.3.3. Discusión de los resultados.

Para explicar los resultados obtenidos es necesario tener en cuenta las propiedades ácidas superficiales de los catalizadores utilizados, las cuales fueron caracterizadas e informadas en el Capítulo IV de esta Tesis.

La zeolita NaY que contiene únicamente sitios débiles de Lewis fue inactiva para la reacción de metilación del fenol a 200°C . El intercambio de Na^+ con Zn^{+2} (zeolitas Zn(x)NaY) generó sitios ácidos de Lewis fuertes (Tabla IV-17) que catalizaron eficientemente la reacción, siendo la conversión de fenol aproximadamente proporcional a la carga de Zn en el catalizador (Tabla V-2). Este resultado muestra que los reactivos metanol y fenol son activados por sitios ácidos de Lewis fuertes formando productos primarios derivados de las reacciones de O-alkilación (anisol) y la C-alkilación (p- y o-cresol). La formación de anisol fue predominante a bajas conversiones de fenol (muestra Zn(2.4)NaY en Tabla V-2), revelando que sitios ácidos de Lewis fuertes podrían interactuar con el anillo aromático y adsorber el fenol en posición planar para luego liberar el oxígeno del grupo hidroxilo para que ocurra el ataque del agente alquilante formado del metanol cercano a la superficie ácida (Figura V-6). Sin embargo, la formación de p-cresoles y o-cresol a partir del anisol creció con el incremento de la actividad catalítica; de esta manera, para $X_F^0 = 39\%$ (Muestra

Zn(9.3)NaY en Tabla V-2) la selectividad hacia isómeros del cresol fue substancialmente mayor que la selectividad hacia anisol. Los isómeros del cresol se pueden formar a partir del anisol por dos rutas de reacción: (i) re-arreglo intramolecular

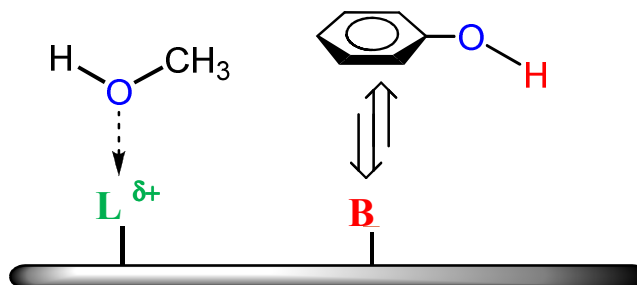


Figura V-6. Adsorción de agente alquilante sobre sitios Lewis y planar del anillo aromático sobre sitios ácidos fuertes de Brønsted.

del anisol, o (ii) alquilación del fenol con el anisol. Estudios previos [9,12,13], han específicamente informado que sobre sólidos ácidos el anisol produce cresoles por la alquilación del fenol, probablemente debido a que el anisol es un agente alquilante más potente que el metanol [14]. Esta última reacción es eficientemente promovida sobre zeolitas que contienen una alta densidad de sitios ácidos de Lewis [14], lo cual es consistente con lo observado en la Tabla V-2.

La zeolita NaY también se vuelve activa para la metilación de fenol a 200°C después de ser intercambiada con una solución acuosa de NH_4Cl (zeolitas $\text{Na}(x)\text{HY}$). El reemplazo de cationes Na^+ con H^+ genera sitios ácidos de Brønsted y también disminuye la densidad de sitios ácidos de Lewis debido a la eliminación de cationes de Na^+ , aunque paralelamente una cierta cantidad de sitios Al^{3+} se tornan accesibles a la adsorción de los reactivos (Figura IV-19). La conversión inicial de fenol fue del 23% sobre $\text{Na}(6.0)\text{HY}$; una conversión similar fue obtenida con $\text{Zn}(5.2)\text{NaY}$ (Tabla V-2). Sin embargo, la distribución de los productos sobre $\text{Zn}(5.2)\text{NaY}$ y $\text{Na}(6.0)\text{HY}$ es diferente. Por ejemplo la relación entre anisol e isómeros del cresol (o- y p-) sobre $\text{Zn}(5.2)\text{NaY}$ y $\text{Na}(6.0)\text{HY}$ fue de 1.0 y 1.6, respectivamente. La elevada selectividad

hacia anisol sobre Na(6.0)HY muestra la generación de sitios ácidos de Brønsted en esta zeolita. En efecto, trabajos previos han informado que sólidos ácidos con sitios Brønsted, tales como HPA/SiO₂ o la resina Nafion-H, producen preferencialmente anisol [11, 12]. La distribución de productos en la zeolita Na(4.9)HY fue similar a lo observado en la Na(6.0)HY (Tabla V-2). En contraste, la muestra Na(0.3)HY fue muy activa ($X_F^0 = 73\%$) y convirtió todo el anisol hacia xilenoles e isómeros de cresoles. Este resultado expresaría esencialmente la presencia de sitios fuertes ácidos de Brønsted en la zeolita Na(0.3)HY, los cuales promueven las reacciones de alquilación e isomerización. En particular, la zeolita Na(0.3)HY formó cantidades significantes de m-cresol como consecuencia de las isomerizaciones consecutivas de p- y o-cresol.

En las zeolitas Al(x)BEA la disminución del contenido de Al por dealuminización provocó una pérdida de sitios ácidos (Tabla IV-15) y, como consecuencia, disminuyó también la actividad para la metilación de fenol (Tabla V-3). Sin embargo, la selectividad hacia p-cresol y la conversión de metanol sobre la muestra Al(2.7)BEA fueron mayores que sobre Al(2.9)BEA. Esto probablemente refleja la mayor concentración de sitios ácidos fuertes que contiene la zeolita Al(2.7)BEA respecto de la Al(2.9)BEA (Figura IV- 17 y Tabla IV-15) .

V.3.4. Desactivación de los catalizadores

Todas las zeolitas utilizadas se desactivaron durante la reacción. En la Figura V-7 se representa la evolución de la actividad de la conversión de fenol (a_F) en función del tiempo de reacción. La actividad a_F se define como $a_F = r_F/r_F^0$, donde r_F y r_F^0 son las velocidades de conversión de fenol a tiempo t y cero, respectivamente. De las curvas de la Figura V-7 se calculó la velocidad de desactivación inicial (d_0 , min⁻¹) como la pendiente inicial de las curvas, es decir $d_0 = -(da_F/dt)_{t=0}$. Los valores obtenidos

de d_0 se reúnen en la Tabla V-5.

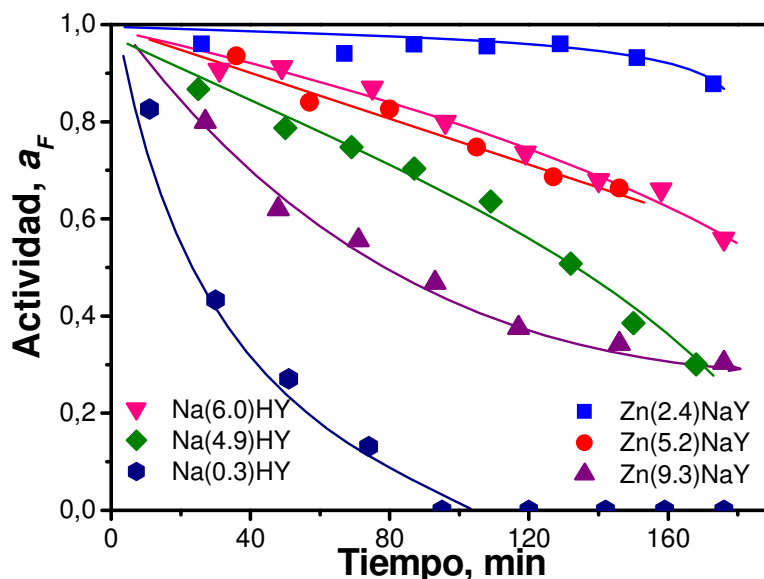


Figura V-7. Desactivación de los catalizadores.

Los datos de la Figura V-7 y la Tabla V-5 muestran que la desactivación de las zeolitas Zn(x)NaY aumenta con el contenido de Zn en las mismas. Por ejemplo, el valor de la desactivación inicial d_0 aumentó de $0.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ en la zeolita Zn(2.4)NaY hasta $8.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ en la zeolita Zn(9.3)NaY (Tabla V-3).

La desactivación también aumentó con el grado de intercambio en las zeolitas Na(x)HY. En particular, Na(0.3)HY se desactivó rápidamente durante el progreso de la reacción y perdió completamente la capacidad de alquilar fenol luego de 2 h de reacción (Figura V-7); el valor de d_0 para la zeolita Na(0.3)HY fue $26.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. En general, es de notar que en la Tabla V-5 la desactivación del catalizador se incrementó con la conversión del fenol: a mayor X_F^0 , mayor d_0 .

Trabajos previos han demostrado que la formación de coque es directamente responsable de la desactivación de zeolitas ácidas durante reacciones de alquilación [15]. En particular, la deshidratación y condensación de dos moléculas de metanol produce dimetiléter (DME), el cual usualmente forma depósitos carbonosos en sólidos ácidos porque es fácilmente convertido en hidrocarburos, tales como metano, etano,

propano, propeno, butano y aromáticos [16]. En todas las pruebas catalíticas se constató la presencia de DME e hidrocarburos en los productos de reacción, lo cual sugiere que la auto oligomerización-ciclización del metanol hacia olefinas y aromáticos contribuye a

Tabla V-5. Resultados de desactivación de los catalizadores. Zeolitas Zn(x)NaY y Na(x)HY

| Catalizador | Conversión | Desactivación |
|-------------|------------|---|
| | de fenol | inicial |
| | t= 0 | $d_0 \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}^a$ |
| NaY | 0.3 | --- |
| Zn(2.4)NaY | 8.0 | 0.2 |
| Zn(5.2)NaY | 19.4 | 2.5 |
| Zn(9.3)NaY | 39.3 | 8.2 |
| Na(6.0)HY | 23.0 | 2.5 |
| Na(4.9)HY | 25.0 | 5.9 |
| Na(0.3)HY | 73.0 | 26.2 |

T= 200°C, Metanol/Fenol = 2.

^aDeterminado de la Figura V-7 como $d_0 = -(da_F/dt)_{t=0}$

la pérdida de actividad catalítica observada en Figura V-7. La formación de hidrocarburos a partir del metanol es particularmente promovida sobre sitios ácidos fuertes, los cuales deshidratan el metanol formando grupos metoxi que actúan como reactivos intermediarios en la formación de hidrocarburos [17]. La dealquilación de anisol produciendo fenol y olefinas también induce la formación de coque [14]; sin embargo la dealquilación de anisol no está favorecida durante la reacción de metilación del fenol porque el fenol es uno de los reactivos. La formación de productos dialquilados pesados, en particular xilenoles, pueden formar productos carbonosos y contribuir a la desactivación del catalizador. De hecho la retención de fenoles polialquilados ha sido propuesta como uno de los mecanismos responsables de la desactivación progresiva del catalizador en la metilación del fenol [11]. La correlación

observada en la Tabla V-3 entre X_F a $t = 0$ y d_0 sugiere, en efecto, que la caída de la actividad catalítica aumenta con la formación de productos secundarios pesados a altos niveles de conversión.

V.4 Conclusiones del capítulo

La zeolita NaY, que contiene sólo sitios ácidos de Lewis de fuerza débil y media, es inactiva en la alquilación de fenol con metanol en fase gas a 200°C. Sin embargo, luego del intercambio iónico con Zn^{+2} (muestras $Zn(x)NaY$) o cationes H^+ (muestras $H(x)NaY$) cataliza eficientemente la reacción de metilación del fenol.

La adición de Zn^{+2} genera esencialmente sitios fuertes ácidos de Lewis que activan los reactivos fenol y metanol, formando productos primarios derivados de las reacciones de O-alquilación (anisol) y C-alquilación (p- y o-cresol). La conversión de fenol aumenta de manera casi lineal con el contenido de Zn en las muestras y del mismo modo se incrementa la formación de productos secundarios siguiendo caminos de reacción paralelos, en particular xilenol, a expensas mayoritariamente del anisol.

El intercambio de zeolitas NaY con H^+ genera sitios ácidos de Brønsted y disminuye la densidad de sitios ácidos de Lewis. De esta manera, las zeolitas $Na(x)HY$ presentan predominantemente acidez Brønsted, la cual promueve inicialmente la formación preferencial de anisol y la orto selectividad, produciendo más o-cresol que p-cresol. El completo intercambio de la zeolita NaY con H^+ conduce a la formación de zeolitas HY conteniendo sólo sitios ácidos de Brønsted que son muy activos para la metilación del fenol pero producen mayoritariamente compuestos dialquilados, tales como xilenoles.

La dealuminización de las zeolitas BEA modifica la naturaleza química del Al presente en la estructura, disminuyendo la conversión al disminuir el contenido de Al.

La selectividad hacia anisol es predominante para todos los sólidos a excepción de la muestra con Al extrared, Al(2.7)BEA donde la dealuminización aumenta la acidez y promueve la formación de p-cresol a expensas de la formación de anisol.

Todas las zeolitas Zn(x)NaY, Na(x)HY y Al(x)BEA se desactivaron durante la reacción debido a la formación de coque, pero la pérdida de la actividad de las zeolitas aumenta con el grado de intercambio, probablemente debido al aumento concomitante de la acidez de la muestra.

V.5 Bibliografía

- [1] Röper, M., Gehrler, E., Narbeshuber, T., Siegel, W.; en Libro *Acylation and Alkylation*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [2] Landau, M.V., Kaliya, M.L., Herskowitz, M.; Appl. Catal. A: General **208** (1-2) 2001: p. 21-34.
- [3] Tanabe, K., Hölderich, W.F.; Appl. Catal. A: General **181** (2) 1999: p. 399-434.
- [4] Velu, S., Swamy, C.S.; Appl. Catal. A: General **119** (2) 1994: p. 241-252.
- [5] Balsama, S., Beltrame, P., Beltrame, P.L., Carniti, P., Forni, L., Zuretti, G.; Appl. Catal. A: General **13** (1) 1984: p. 161-170.
- [6] Chantal, P.D., Kaliaguine, S., Grandmaison, J.L.; Appl. Catal. A: General **18** (1) 1985: p. 133-145.
- [7] Marczewski, M., Bodibo, J.P., Perot, G., Guisnet, M.; J. Mol. Catal. A: Chem. **50** (2) 1989: p. 211-218.
- [8] Marczewski, M., Perot, G., Guisnet, M.; en Libro *Alkylation of Aromatics II. Alkylation of Phenol with Methanol on Various Zeolites*, M. Guisnet, Pérot, Editores. 1988, Elsevier. p. 273-282.

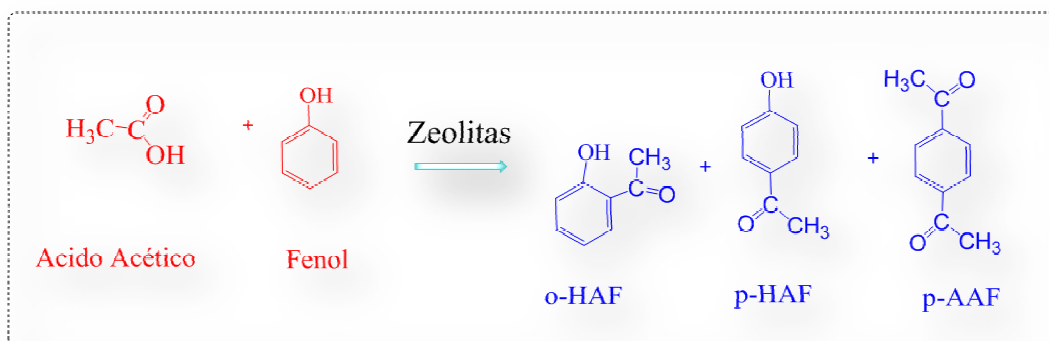
-
- [9] Bregolato, M., Bolis, V., Busco, C., Ugliengo, P., Bordiga, S., Cavani, F., Ballarini, N., Maselli, L., Passeri, S., Rossetti, I.; *J. Catal.* **245** (2) 2007: p. 285-300.
- [10] Santacesaria, E., Grasso, D., Gelosa, D., Carrá, S.; *Appl. Catal.* **64** 1990: p. 83-99.
- [11] Sad, M.E., Padró, C.L., Apesteguía, C.R.; *Appl. Catal. A: General* **342** (1-2) 2008: p. 40-48.
- [12] Beltrame, P., Beltrame, P.L., Carniti, P., Castelli, A., Forni, L.; *Appl. Catal.* **29** (2) 1987: p. 327-334.
- [13] Sad, M.E., Padró, C.L., Apesteguía, C.R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **327** (1-2) 2010: p. 63-72.
- [14] Kaspi, J., Olah, G.A.; *J. Org. Chem.* **43** (16) 1978: p. 3142-3147.
- [15] Bjørgen, M., Olsbye, U., Kolboe, S.; *J. Catal.* **215** (1) 2003: p. 30-44.
- [16] Dahl, I.M., Kolboe, S.; *J. Catal.* **149** (2) 1994: p. 458-464.
- [17] Tsoncheva, T., Dimitrova, R.; *Appl. Catal. A: General* **225** (1-2) 2002: p. 101-107.

Capítulo VI: Acilación de fenol con ácido acético.**VI.1. Introducción a la reacción de acilación de fenol con ácido acético.****VI.2. Descripción del equipo de reacción.****VI.3. Evaluación de la actividad catalítica.**

VI.3.1. Resultados catalíticos

VI.3.2. Discusión de los resultados

VI.3.3. Desactivación de los catalizadores

VI.4. Conclusiones del capítulo**VI.5. Bibliografía**

VI.1 Introducción a la reacción de acilación de fenol con ácido acético.

Las cetonas aromáticas *orto*- y *para*- hidroxiacetofenonas (o-HAF y p-HAF, respectivamente) son valiosos compuestos en química fina, ya que son intermediarios en la producción de fármacos y perfumes. Por ejemplo, el p-HAF es utilizado en la nueva ruta de síntesis de paracetamol, mientras que o-HAF es intermediario en la obtención de warfarina, un conocido anticoagulante, y en la síntesis de flavononas mediante la condensación de tipo Claisen Schmidt [1 - 4].

Estas cetonas aromáticas son obtenidas comercialmente mediante el rearrreglo de

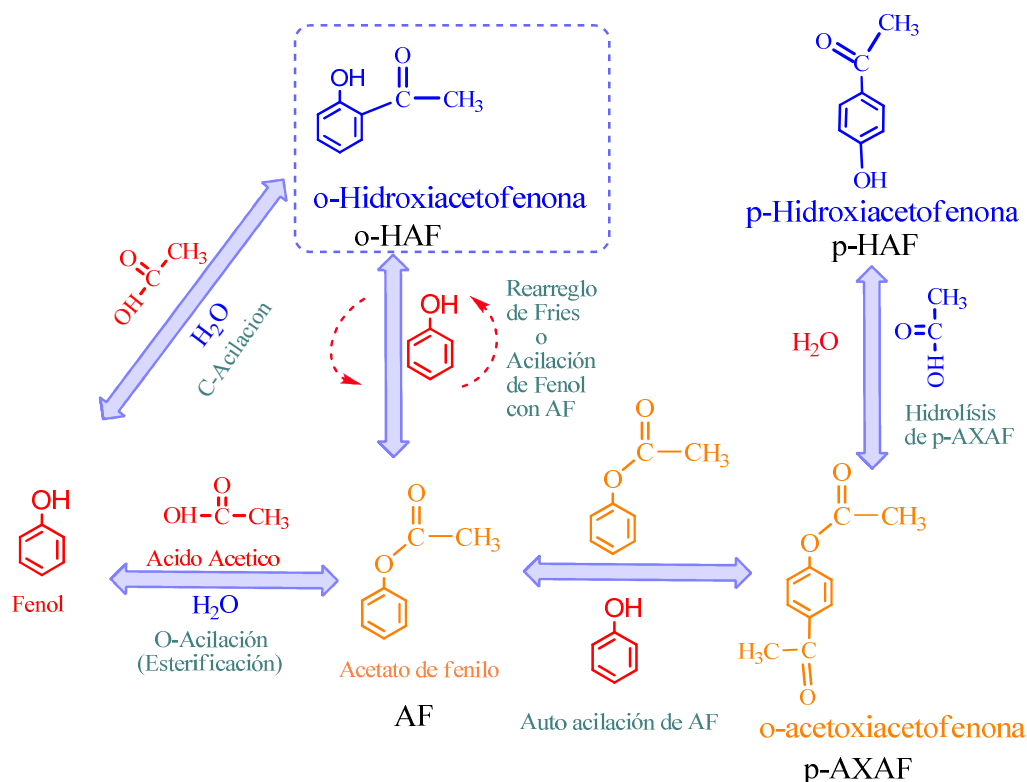


Figura VI-1. Esquema de reacción de acilación de fenol con ácido acético sobre catalizadores sólidos ácidos

Fries del éster correspondiente (acetato de fenilo) en fase líquida utilizando catalizadores homogéneos tales como haluros metálicos (AlCl₃) o ácidos minerales (HF)

o H_2SO_4) en cantidades superiores a la estequiométricas. Este tipo de tecnología produce una gran cantidad de desechos tóxicos, además de ser muy corrosiva.

Debido a la necesidad de sustituir estas tecnologías contaminantes, se ha estudiado la posibilidad de obtener o- y p- hidroxiacetofenona empleando catalizadores sólidos, los cuales son usualmente fácilmente separados y reciclados en los procesos industriales. Se ha encontrado que algunos sólidos ácidos, tales como resinas iónicas Nafion y heteropoliácidos, presentan moderada actividad en el rearrreglo de Fries en fase líquida y forman preferencialmente p-HAF, pero producen también cantidades importantes de fenol y se desactivan rápidamente [5].

Las hidroxiacetofenonas se pueden obtener también mediante la acilación de fenol con ácido acético, en fase líquida o en fase gas, de acuerdo con el esquema de reacción mostrado en la Figura VI-1 [6]. La o-HAF puede formarse tanto por C-acilación directa del fenol en posición orto o bien a partir del acetato fenilo (AF) que se obtiene por el ataque del agente acilante en el oxígeno del fenol. El AF puede transformarse en o-HAF mediante el rearrreglo de Fries, aunque existen evidencias de que la principal vía de obtención de la cetona a partir del AF es la acilación del fenol donde el AF actúa como agente acilante. La p-HAF se formaría por hidrólisis de la p-acetoxiacetofenona, que es producto de la autoacilación del AF.

La acilación de fenol con ácido acético en fase gas fue estudiada sobre Al-MCM-41 y zeolita HZSM5 a temperaturas entre 250 y 300 °C. Estos sólidos ácidos produjeron preferencialmente o-HAF, aunque con rendimientos moderados debido a la formación simultánea de AF [7,8]. En trabajos recientes se ha encontrado que sólidos ácidos con sitios Lewis, como la zeolita NaY, promueven la formación selectiva de o-HAF pero rápidamente se desactivan [9], mientras que catalizadores que contienen sitios ácidos fuertes tanto de naturaleza Lewis como Brønsted (tales como zeolitas

HZSM5 y HY) catalizan los dos principales caminos de reacción, es decir la C-acilación para la obtención directa de la cetona o-HAF y la O-acilación para obtener el éster (acetato de fenilo, AF) que se transforma en o-HAF, ya sea por el rearrreglo de Fries intramolecular o por la C-acilación intermolecular del fenol con acetato de fenilo como agente acilante. Es necesario desarrollar catalizadores más activos y estables para mejorar la síntesis de o-HAF mediante la acilación de fenol.

Nuestro objetivo fue establecer los requerimientos de fuerza, naturaleza y densidad de sitios ácidos superficiales para promover la C-acilación de la molécula de fenol en la posición orto de manera de aumentar el rendimiento a o-HAF a partir de la acilación de fenol con ácido acético en fase gas.

VI.2 Descripción del equipo de reacción.

El equipo de reacción (Figura VI-2) posee una línea de gases que permite por medio de las válvulas de tres vías la alimentación alternativa de aire para el pretratamiento del catalizador o N₂ que es el gas inerte en la reacción. El caudal de gas que circula por esta línea es controlado por un controlador de flujo másico (*Brooks 5850c*). Los reactivos líquidos se alimentan por medio de una bomba de jeringa en una corriente de N₂ (75 cc/min) precalentada a 180°C. La mezcla circula por una tubería en acero inoxidable (1/8"Ø) que forma un serpentín y es calefaccionada por una manta calefactora asegurando la homogeneidad en la temperatura y la completa vaporización de la mezcla fenol/ácido acético. Tanto el pretratamiento *in situ* como la reacción se llevan a cabo en un reactor de lecho fijo de vidrio, de tipo diferencial, que contiene una vaina de vidrio para controlar la temperatura del lecho utilizando una termocupla y está rodeado por un horno. La temperatura del reactor durante la reacción y el pretratamiento se controla mediante un programador-controlador de temperatura (Figura VI-3).

La corriente gaseosa que sale del reactor (reactivos sin reaccionar, productos de

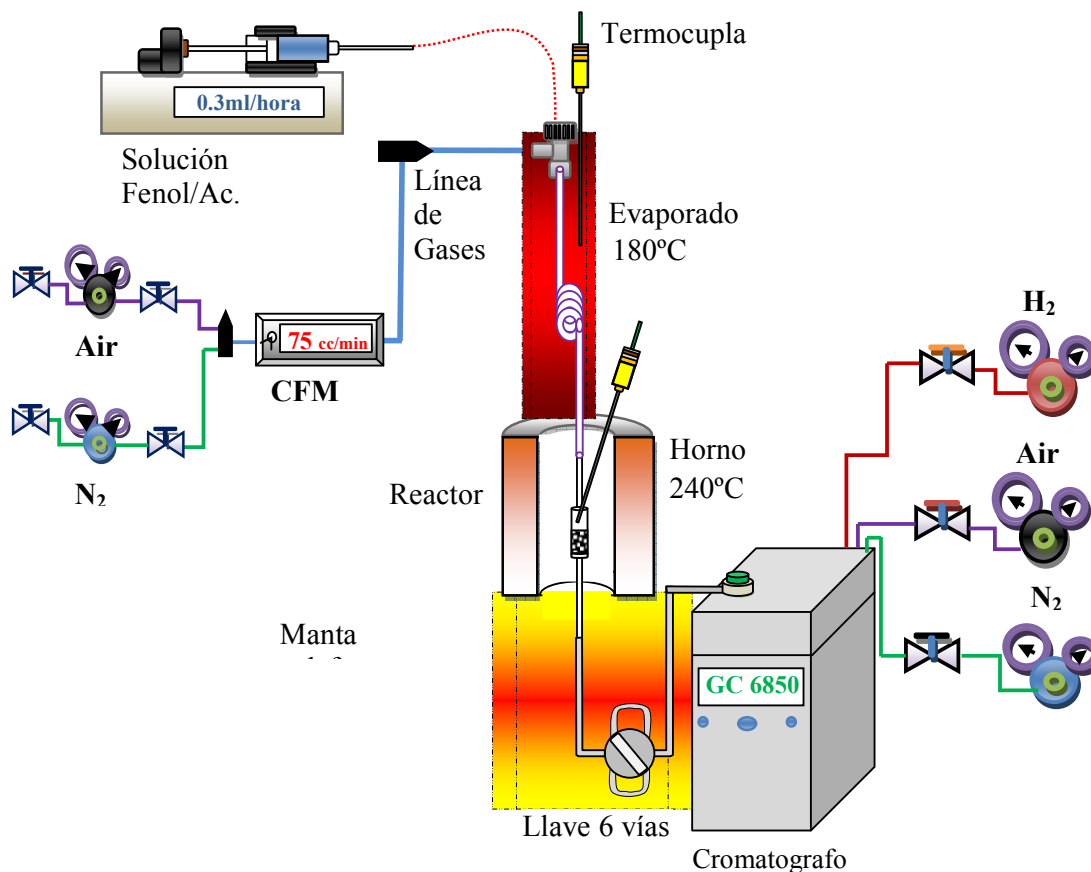


Figura VI-2. Esquema del equipo de evaluación catalítica en acilación

reacción e inerte), es conducida por medio de tubos de acero inoxidable calefaccionados hasta la válvula de 6 vías, la cual permite derivar una parte o alícuota del gas hacia el cromatografo (*marca Agilent 6850*) donde utilizando una columna capilar, (*marca*

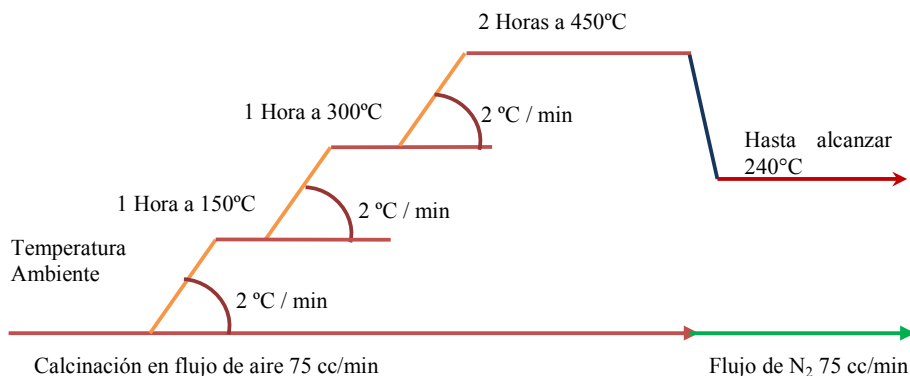


Figura VI-3. Pretratamiento térmico del catalizador antes de realizar la reacción.

innowax de 30m de largo, 0.32mm diámetro interno, film de 0.5 μ m) y por medio de un detector de ionización de llama (FID) se analizan y cuantifican los productos contenidos en corriente gaseosa. Los análisis de los efluentes del reactor fueron realizados luego de comenzada la reacción cada 20 minutos aproximadamente

En una experiencia típica se utilizó una solución de alimentación de fenol (Merck >99%) y ácido acético (Merck, 99.8%) con relación molar 1. El caudal de líquido alimentado fue de 0.3 ml/h y el caudal de nitrógeno de 75 cc/min de manera de obtener una relación molar (N₂/(AA+F)) de 46. La reacción se llevó a cabo a 240°C y presión atmosférica (760 mmHg). El tamaño de partícula de catalizador empleado fue de 0.35-0.42 mm.

VI.3. Evaluación de la actividad catalítica.

Se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la reacción de acilación de fenol con ácido acético

La conversión de fenol (X_p , mol de fenol convertido/mol de fenol alimentado) se calculó según:

$$X_{Fenol} = \frac{\sum Y_i}{(\sum Y_i + Y_{Fenol})}$$

Donde Y_i es la fracción molar de productos formados partiendo de fenol y la fracción molar de fenol a la salida del reactor es Y_{Fenol} . La selectividad hacia los distintos productos se definió como:

$$\frac{(S_i \text{ mol de producto } i)}{(\text{mol de fenol reaccionado})} = S_i(\%) = \left[\frac{Y_i * 100}{\sum Y_i} \right]$$

VI.3.1 Resultados catalíticos

Se realizaron experiencias catalíticas para investigar cómo la modificación de la naturaleza y densidad en sitios ácidos en zeolitas ZSM5 y NaY afecta la selectividad y conversión en la reacción de acilación de fenol con ácido acético. La Figura VI-4

muestra la evolución de la conversión de fenol (X_F), y selectividades (S_i) en función del tiempo sobre las muestras Zn(0.82)ZSM5 y Zn(9.3)NaY que ilustran de manera típica el comportamiento de los catalizadores durante la reacción.

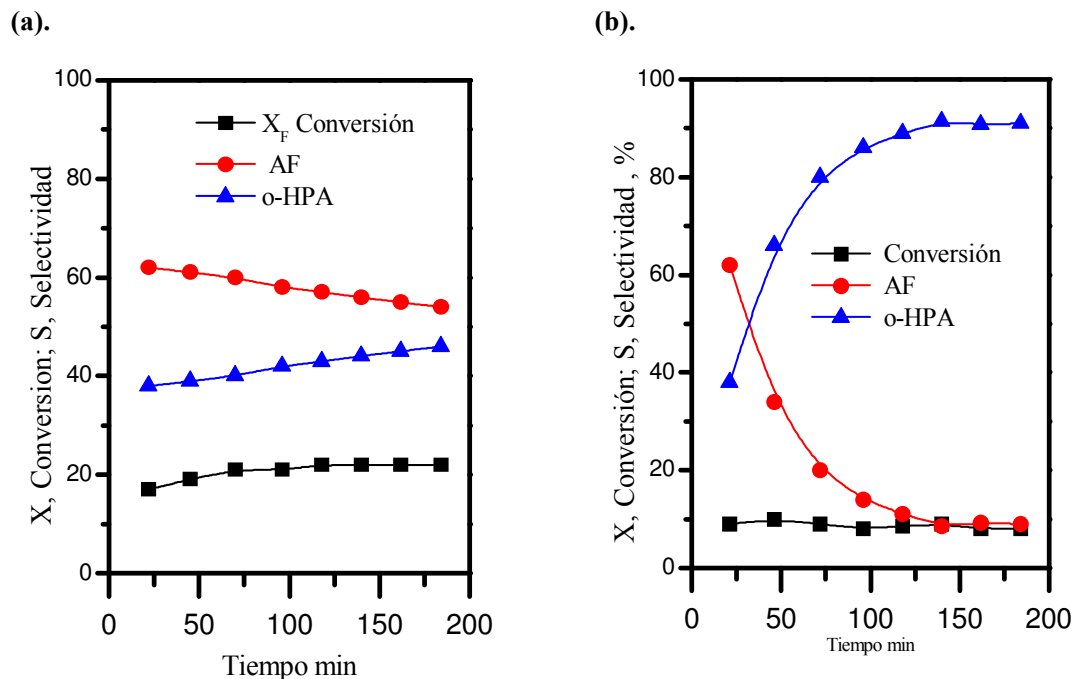


Figura VI-4. Conversión de fenol y selectividades. Catalizadores Zn(0.82)ZSM5 (a) y Zn(9.3)NaY (b).

La zeolita Zn(0.82)ZSM5 formó únicamente AF y o-HAF (Figura VI-4 (a)); la conversión de fenol y las selectividades hacia los productos permanecieron prácticamente constantes durante la reacción. Un comportamiento similar se observó con las muestras ZSM5 y Zn(1.19)ZSM5. En cambio, sobre la zeolita Zn(9.3)NaY (Figura VI-4(b)) se observa que aunque la X_F no varió apreciablemente, la selectividad hacia AF se incrementó con el tiempo de reacción a expensas de la o-HAF. Las muestras NaY, Zn(5.20)NaY y Na(0.3)HY mostraron un comportamiento similar tanto en la conversión de fenol, como en las selectividades a AF y o-HAF durante el progreso de la reacción.

Teniendo en cuenta la desactivación de los catalizadores observada en la Figura VI-4, las propiedades catalíticas de las muestras Zn(x)ZSM5 y Zn(x)NaY se

compararon a $t=0$ y a las 3 h de reacción (ver Tabla VI-1). La conversión y selectividades a tiempo cero fueron obtenidas por extrapolación de las correspondientes curvas.

Tabla VI-1. Resultados catalíticos con zeolitas Zn(x)NaY y Zn(x)ZSM5.

| Catalizador | Conversión de fenol % | | Selectividades % | | | | | |
|--------------|-----------------------|--------|------------------|----------|-------------|-------------|----------|-------------|
| | $t=0$ | $t=3h$ | $t=0$ | | | $t=3h$ | | |
| | | | S_{o-HAF} | S_{AF} | S_{p-HAF} | S_{o-HAF} | S_{AF} | S_{p-HAF} |
| ZSM5 | 18.0 | 20.8 | 52.7 | 47.3 | --- | 52.4 | 47.6 | --- |
| Zn(0.82)ZSM5 | 19.4 | 21.2 | 62.8 | 37.2 | --- | 55.5 | 44.5 | --- |
| Zn(1.19)ZSM5 | 21.3 | 23.2 | 62.2 | 37.8 | --- | 54.0 | 46.0 | --- |
| NaY | 9.1 | 8.9 | 71.8 | 28.2 | --- | 8.5 | 91.5 | --- |
| Zn(5.2)NaY | 11.6 | 9.2 | 77.7 | 22.3 | --- | 20.5 | 79.5 | --- |
| Zn(9.3)NaY | 11.8 | 8.2 | 82.7 | 17.3 | --- | 8.6 | 91.4 | --- |
| Na(0.3)HY | 10.4 | 7.2 | 69.5 | 22.7 | 7.8 | 5.6 | 85.1 | 9.3 |

$T=240^{\circ}\text{C}$, $W/F_F^0 = 146$ g h/mol; Fenol / (AA) = 1; $N_2 / (F+AA) = 46$

La adición de pequeñas cantidades de Zn a la zeolita comercial ZSM5 incrementó levemente la conversión de fenol desde 18% hasta 21.3% y aumentó la selectividad hacia o-HAF de 52.7% (ZSM5) hasta 62.8% (Zn(0.82)ZSM). Este resultado sugiere que la formación de o-HAF vía C-acilación del fenol (Figura VI-1) es preferencialmente promovida por sitios Lewis superficiales debidos a la presencia del Zn. Sin embargo, mayores contenidos de Zn (Zn(1.19)ZSM5) no mejora la formación de o-HAF. La zeolita comercial NaY fue menos activa que la ZSM5 pero presenta una alta selectividad hacia o-HAF (Tabla VI-1). Por otra parte, la incorporación de Zn^{+2} a la zeolita NaY, si bien no produjo un incremento notorio en la conversión de fenol, aumentó la selectividad de o-HAF de 71.8% (NaY) hasta 77.7% (Zn(5.2)NaY) y 82.7% (Zn(9.3)NaY). En contraste, la incorporación de H^+ a la zeolita NaY (Na(0.3)HY)

produjo una disminución en la selectividad hacia *o*-HAF que a tiempo cero fue del 69.5%; además esta zeolita formó inicialmente 7.8% de *p*-HAF.

VI.3.2 Discusión de los resultados

Los resultados de la Tabla VI-1 permiten inferir que la actividad inicial y la selectividad para la reacción de acilación del fenol con ácido acético dependen de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales. El ácido acético reacciona sobre ambos tipos de sitios ácidos, Lewis y Brønsted, formando el ion acilio (CH_3CO^+) que es

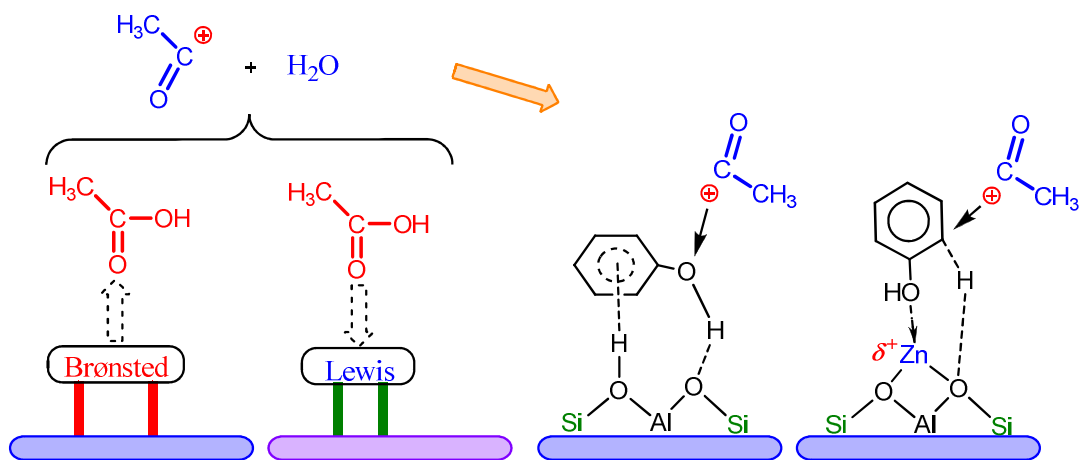


Figura VI-5. Ataque del agente acilante sobre el fenol en sitios Brønsted y de Lewis

el agente acilante, según se muestra en la Figura IV-5 [10]. El agente acilante puede atacar al fenol ya sea por sustitución electrofílica del hidrógeno en la posición orto del anillo aromático, formando *o*-HAF, o, por *O*-acilación del grupo OH, produciendo AF. Por otra parte, se ha informado [11, 12] que el fenol puede adsorberse en forma vertical sobre sitios ácidos de Lewis o en forma paralela a la superficie sobre sitios ácidos de Brønsted (Figura VI-5). Cuando el fenol es adsorbido con orientación vertical, se promueve el ataque del ion acilio sobre la posición *orto* del anillo bencénico, con formación de la *o*-HAF, debido a que la estabilización del intermediario para la

formación del isómero *orto* es más favorable que para el intermediario en la posición *para*- [13]. En contraste, cuando el fenol interacciona con los sitios ácidos de Brønsted vía el anillo bencénico en forma paralela a la superficie, el ataque del electrófilo CH_3CO^+ en el oxígeno del fenol forma acetato de fenilo (Figura VI-5).

La zeolita NaY contiene únicamente sitios ácidos de Lewis débiles y forma inicialmente 71.8% de o-HAF. La adición de Zn aumenta tanto la densidad como la fuerza de sitios ácidos de Lewis (Cap. IV. Tabla IV-14 y IV-19) y, como consecuencia, aumenta la formación de o-HAF; la selectividad inicial a o-HAF obtenida sobre Zn(9.30)NaY fue, en efecto, 82.7% (Tabla VI-1). Estos resultados son consistentes con la formación preferencial de o-HAF sobre sitios ácidos de Lewis, como lo mostrado en la Figura VI-5. Sin embargo los catalizadores de zeolita NaY intercambiadas con Zn, que contienen muy pequeñas cantidades de sitios ácidos de Brønsted (Tabla IV-19), formaron inicialmente también alrededor del 20% de AF y la selectividad a AF aumentó durante la reacción (Figura VI-3 b.) Estos resultados sugieren que no puede descartarse la formación de AF por la vía del ataque de los iones acilios adsorbidos a moléculas de fenol gaseoso.

La zeolita ZSM5 fue más activa que la zeolita NaY porque contiene una mayor densidad de sitios ácidos fuertes de Brønsted y Lewis, los cuales catalizan más eficientemente la generación del agente acilante (CH_3CO^+) a partir del ácido acético. Sin embargo, la selectividad inicial de o-HAF fue menor en la zeolita ZSM5 que en zeolita NaY (tabla VI-1). La adición de Zn a la zeolita ZSM5 aumentó la selectividad inicial hacia o-HAF, lo cual confirma que la o-HAF se forma preferencialmente en superficies con sitios ácidos de Lewis.

VI.3.3. Desactivación de los catalizadores

Sobre todos los catalizadores estudiados, la conversión del fenol permaneció prácticamente sin modificación durante las 4 h de reacción. Sin embargo, sobre zeolitas del tipo Y, la distribución de productos cambió con el avance de la reacción, mostrando un incremento en la formación de AF a expensas de la *o*-HAF (Figura VI-3 b y Tabla VI-1). Por el contrario, los catalizadores basados en zeolitas tipo ZSM5 la selectividad hacia *o*-HAF no se modificó apreciablemente durante las pruebas catalíticas (Figura VI-3 a y Tabla VI-1).

En la Figura VI-6 se graficó la evolución de la actividad de formación de *o*-HAF en función del tiempo de reacción sobre Zn(1.19)ZSM5, Na(0.3)HY, NaY, Zn(5.20)NaY y Zn(9.3)NaY. La actividad de formación del *o*-HAF es definida como

$$\alpha_{o-HAF} = \frac{r_{o-HAF}^t}{r_{o-HAF}^0} \text{ donde } r_{o-HAF}^0 \text{ y } r_{o-HAF}^t \text{ corresponden a la velocidad de formación de } o\text{-HAF a tiempo cero y a un tiempo } t \text{ de reacción, respectivamente. A partir de las curvas}$$

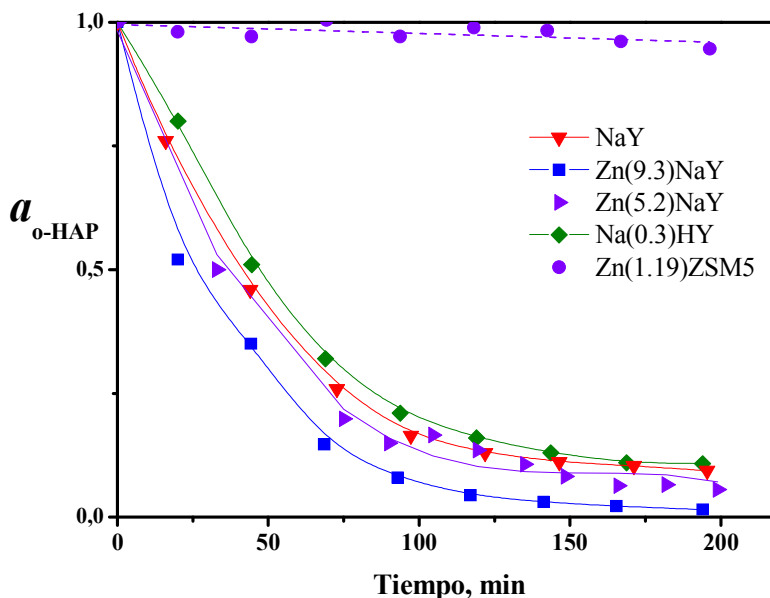


Figura VI-6. Actividad de formación de *o*-HAF en función del tiempo de reacción [240°C, $W/F_F^0 = 146$ g/h/mol, $F/AA = 1$, $N_2/(F + AA) = 45$]

HAF a tiempo cero y a un tiempo t de reacción, respectivamente. A partir de las curvas

de la Figura VI-6 se calculó la desactivación inicial (d_0 , min^{-1}) como la derivada a $t=0$,

$$d_0 = - \left(\frac{da_{o-HAF}}{dt} \right)_{t=0}, \text{ y los valores obtenidos de } d_0 \text{ están contenidos en la Tabla VI-2.}$$

Tabla VI-2. Desactivación de las zeolitas Zn(x)NaY y Zn(x)ZSM5

| Catalizador | d_0 (min^{-1}) x 10^3 | % de Carbono |
|--------------|--------------------------------------|--------------|
| ZSM5 | 0.70 | 3.7 |
| Zn(0.82)ZSM5 | 0.90 | 4.3 |
| Zn(1.19)ZSM5 | 0.89 | 4.0 |
| NaY | 16.0 | 10.1 |
| Zn(5.2)NaY | 18.0 | 10.8 |
| Zn(9.3)NaY | 22.0 | 13.7 |
| Na(0.3)HY | 14.5 | 9.0 |

$$T=240^\circ\text{C}, W/F_F^0 = 146 \text{ g h/mol}; \text{ Fenol} / (\text{AA}) = 1; N_2 / (\text{F} + \text{AA}) = 46$$

Los datos de la Figura VI-6 y Tabla VI-2 muestran que la pérdida de actividad de las zeolitas Zn(1.19)ZSM5, Zn(0.82)ZSM5 y ZSM5 es prácticamente despreciable comparada con las zeolitas del tipo Y. Los valores d_0 obtenidos en las zeolitas del tipo ZSM5 fueron, en efecto, cercanos a cero indicando la baja desactivación observada sobre estos catalizadores. En contraste, las zeolitas del tipo Y se desactivaron rápidamente en la reacción y esta desactivación aumentó en las zeolitas NaY intercambiadas con Zn a medida que aumentó el contenido de Zn en la zeolita. Por ejemplo, el valor d_0 se incrementó de 16 min^{-1} en la NaY hasta 22 min^{-1} en la Zn(9.3)NaY (Tabla VI-2).

Los residuos carbonosos formados en las zeolitas durante las pruebas catalíticas fueron determinados al final de las experiencias por medio de oxidación a temperatura programada (OTP, ver cap.III). Las cantidades de carbón formadas sobre los catalizadores ensayados en la reacción de acilación se muestran en la Tabla VI-2. En las zeolitas del tipo Y, el porcentaje de carbón se incrementó de 9.0% en la zeolita HY a

13.7% en la zeolita Zn(9.3)NaY, siguiendo una tendencia similar a la hallada para d_0 . Este resultado sugiere que la desactivación de los catalizadores observada en la Figura VI-6 es debida principalmente a la formación de residuos carbonosos. Los valores del porcentaje de coque determinados sobre las zeolitas del tipo ZSM5 están alrededor del 4%, valores significativamente más bajos que los hallados sobre las zeolitas tipo Y.

En trabajos previos [14], se ha estudiado el mecanismo de desactivación en la síntesis de o-HAF por medio de la acilación de fenol con ácido acético sobre zeolitas HY, HBEA y HZSM5. Se encontró que la o-acetoxiacetofenona (o-AXAF), producida por reacción entre o-HAF y ácido acético, es un intermediario clave en la formación de depósitos carbonosos. Por lo tanto la formación de altas cantidades de o-HAF promoverían la formación de o-AXAF y por consiguiente la formación de coque. Esto es exactamente lo observado en la Figura VI-6 para las muestras de Zn(x)NaY: los catalizadores más activos desactivaron más rápidamente. El incremento en la pérdida de actividad observado en las zeolitas Zn(x)NaY que contienen mayores cantidades de Zn reflejarían un aumento en velocidad la formación de o-AXAF sobre sitios ácidos de Lewis Zn²⁺. Por el contrario, el estrecho tamaño de poro en la estructura de la zeolita ZSM5 puede impedir la formación de la voluminosa molécula de o-AXAF [14], lo cual disminuye drásticamente la formación de coque sobre las muestras de Zn(x)ZSM5. Por lo tanto la mayor estabilidad de las zeolitas del tipo Zn(x)ZSM5 puede ser explicada teniendo en cuenta un efecto de selectividad de forma, independientemente de los cambios de acidez superficial ocurridos cuando se incrementa el contenido de Zn en las muestras.

VI.4. Conclusiones del capítulo

El intercambio de zeolitas NaY y ZSM5 con cationes de Zn^{+2} modifica la densidad, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales sin afectar el área superficial ni la cristalinidad. La zeolita NaY, que contiene sólo sitios ácidos Lewis débiles, produce preferencialmente o-hidroxiacetofenona (o-HAF) como producto de la reacción de acilación del fenol con ácido acético en fase gas. La adición de Zn^{+2} a la zeolita NaY aumenta la velocidad de formación de o-HAF. En efecto, se obtuvo una selectividad inicial a o-HAF de 82% sobre la zeolita Y con mayor contenido de Zn ($Zn(9.3)NaY$). Las zeolitas $Zn(x)NaY$ catalizan eficientemente la formación de o-HAF porque esta cetona es principalmente formada a través del ataque del agente acilante (ion acilio) a la molécula de fenol adsorbida de manera vertical sobre los sitios ácidos de Lewis. Sin embargo, la velocidad de desactivación sobre las muestras de $ZnNaY$ se incrementa con el contenido de Zn, debido a que la acidez de Lewis también promueve la formación de o-acetoxiacetofenona (o-AXAF), que es especie intermediaria en la formación de coque.

La velocidad de acilación del fenol es mayor en la zeolita ZSM5 que en NaY porque contiene una mayor densidad de sitios fuertes ácidos de Brønsted y Lewis, los cuales catalizan más eficientemente la generación de iones acilio provenientes del ácido acético. Sin embargo, la selectividad inicial de la ZSM5 hacia o-HAF es menor comparada con la NaY. La adición de Zn a la zeolita ZSM5 aumenta la selectividad inicial hacia o-HAF, lo cual confirma que el o-HAF es preferencialmente formado sobre sitios ácidos de Lewis. Las zeolitas $ZnZSM5$ son notoriamente estables en reacción debido a que el estrecho tamaño del poro inhibe la formación de o-AXAF, disminuyendo dramáticamente la velocidad de formación de depósitos de carbono sobre los sitios activos del catalizador.

V.6. Bibliografía

- [1] Fritch, J., Fruchey, O., Horlenko, T.; Patente USA ·4954652, 1990
- [2] Uwaydah, I., Aslam, M., Browm, C., Fitzhenry, S., McDonough, J.; Patente 5696274, 1997.
- [3] Drexler, M.T., Amiridis, M.D, J. Catal. (214) 2003: p. 136-145.
- [4] Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Primo, J., J. Catal. (151) 1995: p. 60-66.
- [5] Heidekum, A., Harmer, M.A., Hölderich W.F, J. Catal. (176) 1998: p. 260-263.
- [6] Jayat, F., Guisnet, M., Goldwasser, M., Gianetto, G., Stud. Surf. Sci. Catal. (105) 1997: p. 1149-1156.
- [7] Guisnet, M., Lukyanov, D.B., Jayat, F., Magnoux, P., Neves, I.; Ind. Eng. Chem. Res. (34) 1995: p. 1624-1629.
- [8] Bhattacharyya, K.G., Talukdar, A.K., Das, P., Sivasanker, S.; Catal. Commun. (2) 2001; p: 105-111.
- [9] Padró, C.L., Apesteguía, C.R.; J. Catal. 226 (2) 2004: p. 308-320.
- [10] Padró, C.L., Sad, M.E., Apesteguía, C.R.; Catal. Today 116 (2) 2006: p. 184-190.
- [11] Komandur V.R., Chary, K., Ramesh, G., Vidyasagar, V., Venkat R.; J. Mol. Catal. A: Chemical 198 (1-2) 2003: p. 195-204.
- [12] Tanabe, K., Nishizaki, T., Bond, G.C., Wells, P.B., Tompkins, F.C., (Eds.), Proc. Sixth Int. Conf. Catal., vol. 2, The Chemical Society, London, 1997, pp. 863–871.
- [13] Neves, I., Jayat, F., Magnoux, P., Pérot, G., Ribeiro, F. R., Gubelmann, P., Guisnet, M.; J. Mol. Catal. 93 (2) 1994: p. 169-179.
- [14] Padró, C.L., Apesteguía, C.R., Catal. Today 107-108 (2005): p. 258-265.

Capítulo VII: Deshidratación del ácido láctico**VII.1. De la reacción****VII.2. Puesta en marcha de la reacción**

VII.2.1. Identificación y cuantificación de productos

VII.2.2. Factores de respuesta

VII.2.3. Identificación de productos desconocidos

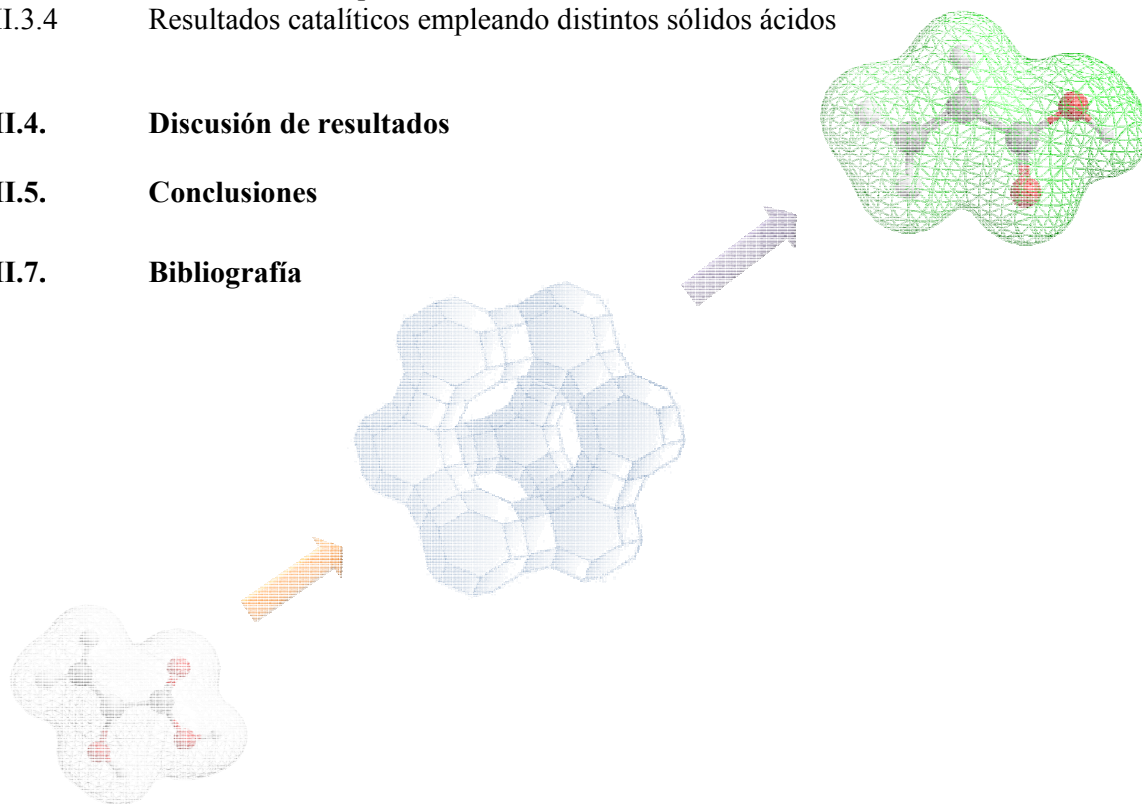
VII.3. Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores

VII.3.1 Blanco de la reacción

VII.3.2 Reproducibilidad de los resultados catalíticos

VII.3.3 Estudio de la temperatura de reacción

VII.3.4 Resultados catalíticos empleando distintos sólidos ácidos

VII.4. Discusión de resultados**VII.5. Conclusiones****VII.7. Bibliografía**

VII.1 De la reacción

Desde el comienzo del desabastecimiento de materias primas, por problemas originados con la crisis petrolera, la comunidad científica ha intensificado los esfuerzos para desarrollar procesos de síntesis de materiales y productos químicos valiosos a partir de fuentes renovables y empleando tecnologías más limpias y amigables con el medio ambiente. Se han creado nuevos conceptos con motivo de homogenizar las vías de desarrollo; tal es el caso del llamado factor E ($E = \text{kg de desecho} / \text{kg de producto}$), de manera de tener una medida de la producción más limpia en un sistema y analizar la influencia de dicho factor dentro de la química verde [1]. En vías de obtener un mundo menos contaminado, se han realizado tratados a nivel global, tal como el denominado Protocolo de *Kyoto*, que entró en vigor en 1994 y ha permitido, entre otras cosas, reforzar la conciencia pública respecto de los problemas relacionados con el cambio climático. A través de este Protocolo se pretende, en particular, reducir las emisiones de CO_x al ambiente mediante desarrollos ecocompatibles, dentro de lo que se llama química verde [2,3]. Los fundamentos de la química verde hacen que la catálisis heterogénea tome un rol importante en el desarrollo de nuevas tecnologías amigables con el medio ambiente.

La utilización de materia prima renovable para sintetizar productos químicos que actualmente se obtienen a partir del petróleo o derivados, es desde todo punto de vista estratégico. *Corma et al.* [4] realizaron un extenso estudio sobre los usos de la biomasa como fuente de carbono para obtener productos químicos empleados en las industrias farmacéuticas, oleoquímica, papel, química fina, y polímeros entre otros. Estos autores clasificaron las rutas de obtención de productos claves derivados de la biomasa, a partir de los cuales pueden construirse plataformas de síntesis de gran cantidad de compuestos químicos valiosos. Los productos claves más atractivos son los azúcares, de 6 y 5

átomos de carbono. Precisamente, dentro de la plataforma de la glucosa se puede producir, por fermentación, ácido láctico, entre otros productos valiosos. Y por deshidratación del ácido láctico puede obtenerse ácido acrílico, el cual es un *commodity* (entiéndase *commodity* como un producto comercializable por volúmenes enormes de producción) que se produce actualmente por oxidación de propileno, es decir a partir de un producto derivado del petróleo. Son numerosas las aplicaciones del ácido acrílico en las industrias de absorbentes, pinturas, polímeros, cuero, detergentes, etc. La producción anual de este compuesto alcanza 5 millones de toneladas métricas; en gran parte este

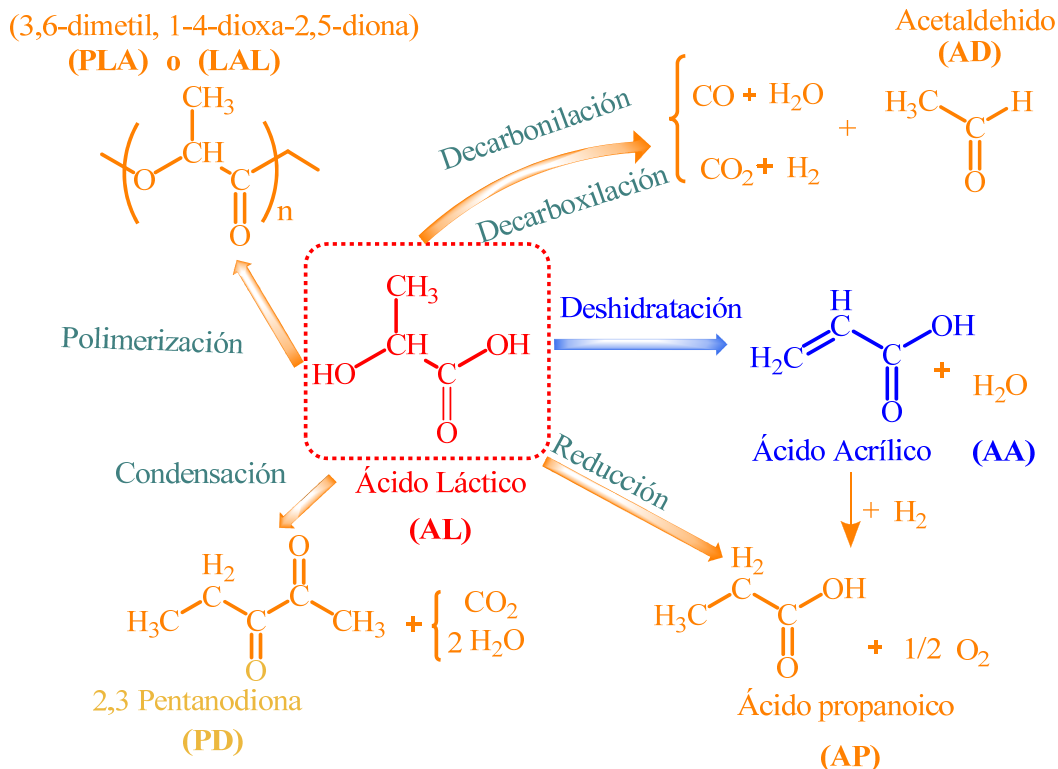


Figura VII-1. Esquema de reacción del ácido láctico

consumo está relacionado con el hecho de que los ésteres derivados del ácido acrílico son los bloques primarios en la producción de poliacrilatos.

La obtención de ácido acrílico por deshidratación de ácido láctico fue inicialmente planteada por *Holten* [5], y estudiada posteriormente más en detalle por

otros grupos [6-8] utilizando diferentes sólidos ácidos. Sin embargo, la reacción está lejos aún de la optimización, en parte por la falta de conocimiento preciso del mecanismo de reacción y de la identificación de las especies formadas; este tema es aún cuestión de debate [9,10].

La producción de ácido acrílico (AA) por deshidratación del ácido láctico es atractiva desde el punto de vista económico, ambiental y social. Desafortunadamente, la reacción de deshidratación compite con reacciones paralelas que forman otros productos, tales como acetaldehído (AD), ácido propiónico (AP), 2,3 pentanodiona (PD), y oligómeros del ácido láctico (dímero, trímero y tetramero) disminuyendo la selectividad de la reacción hacia el producto de interés (ver Figura VII-1).

VII.2. Puesta en marcha de la reacción

Por fermentación del almidón, el ácido láctico se obtiene en concentraciones del 20 al 40% en peso de agua. Por ello, se decidió estudiar la deshidratación del ácido láctico en estas condiciones de concentración, es decir 35% peso/peso de ácido láctico en agua. El ácido láctico es una molécula altamente reactiva [11,12]; en condiciones ambientales se transforma en el ácido lactoil-láctico [13], un dímero que regresa hacia ácido láctico con el paso del tiempo [14]. Al respecto, se realizaron pruebas en el laboratorio, colocando una solución de ácido láctico al 35% (p/p) a calentar en un recipiente abierto en atmósfera de aire hasta lograr temperaturas de 80°C; se observó, la rápida conversión hacia una sustancia espesa, presumiblemente polímero. Estas experiencias mostraron la necesidad de diluir la solución de ácido láctico en un gas inerte manteniendo la presión parcial baja con el objetivo de minimizar reacciones paralelas de polimerización.

La alta reactividad del ácido láctico determinó que el equipo de evaluación catalítica fuera construido totalmente en vidrio. El equipo consta de tres zonas, a saber:

evaporación, reacción y condensación (ver Figura VII-2). La zona de evaporación consiste de un espiral en vidrio de aproximadamente 40 cm de recorrido en el cual se inyecta el ácido láctico en una concentración del 35% (p/p) a razón de 2 ml/h, utilizando una bomba de inyección tipo jeringa. El ácido láctico es inyectado por medio de un

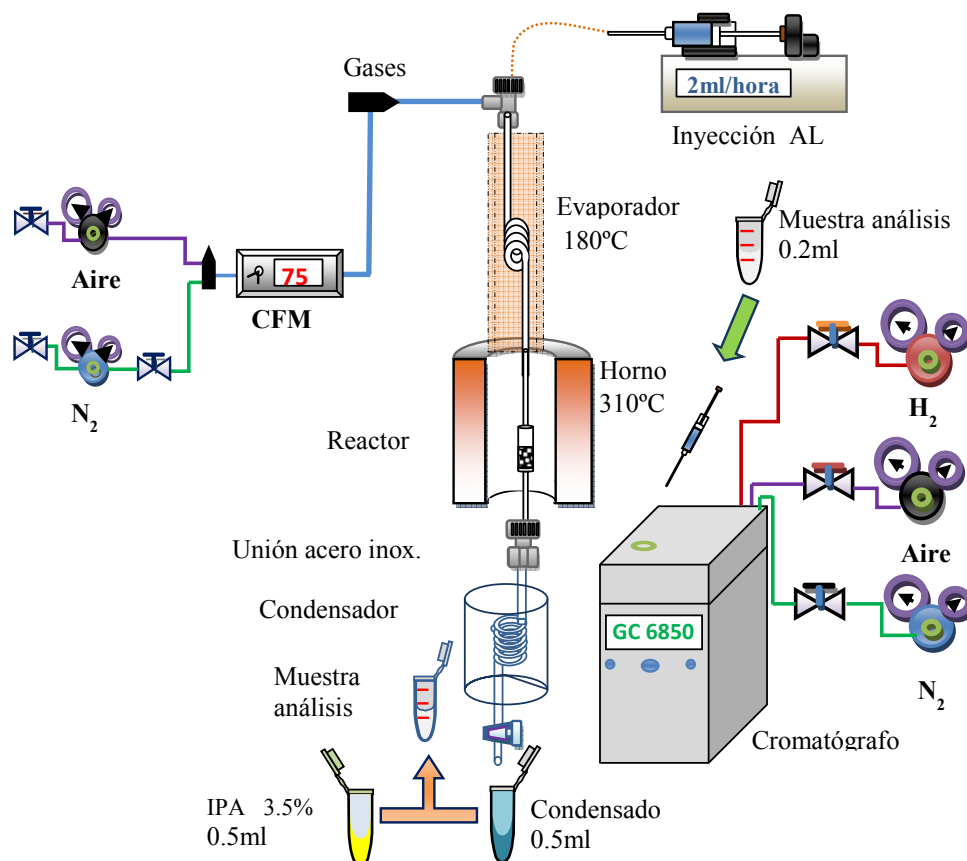
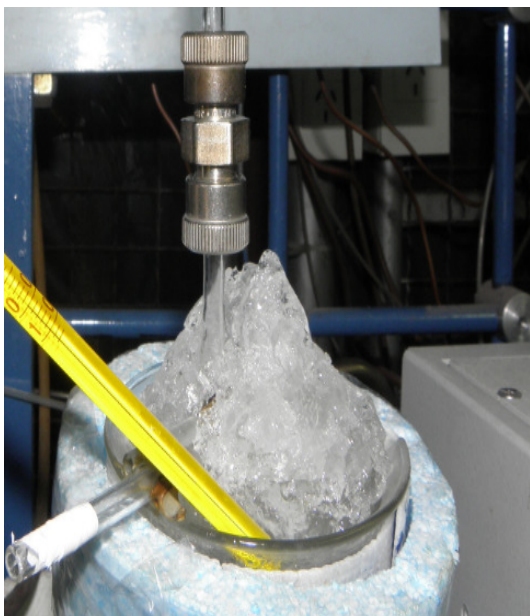


Figura IV-2. Equipo de deshidratación para ácido láctico

Septum a la línea de evaporación que se mantiene a 180°C; el gas de arrastre es N₂, con caudal másico de 75 cc/min, obteniéndose una presión parcial del N₂ de 0.7 atm. El sistema de evaporación incluye la calefacción de la línea hasta la entrada al reactor. El reactor es un reactor de lecho fijo con una base en vidrio poroso, que contiene una vaina para la inclusión de la termocupla y posterior control de la temperatura. La capacidad del reactor con un diámetro de 10 mm y 30 mm de altura es suficiente para contener 150 mg de catalizador, cantidad usada como estándar en la reacción. El tiempo de residencia

para una experiencia media es 20.23 g catalizador/(moles AL/h).

Luego del paso por el reactor, la línea del equipo se dirige hacia el condensador. El condensado de reacción se realiza en un sistema diseñado con el fin de poder asegurar una temperatura de condensación de los productos presentes en la reacción. En particular, el acetaldehído (AD) es un producto importante de difícil condensación. Luego de múltiples pruebas, se encontró que a -4°C se lograba condensar la mayoría de los productos sin llegar al congelamiento de las muestras. La separación gas-líquido de los productos se realizó mediante acoples de condensadores a la línea de reacción y luego la conexión del gas de reacción hacia el cromatógrafo *Agilent GC 6850*. La inyección de los productos gaseosos se efectuó por medio del *loop* de una válvula de tres vías, enviando la muestra hacia una columna capilar HP5 con el fin de identificar los productos no condensables.



$$\Delta T_c = i * k_f * m$$

Donde ΔT_c es el descenso de la temperatura de fusión; i , el coeficiente de *van'tHoff* (para soluciones con NaCl toma el valor de 2); k_f , la constante crioscópica del agua ($1,86^{\circ}\text{C}\cdot\text{kg/mol}$) y m , la molalidad de la solución utilizando sal común.

Para nuestro caso, la temperatura óptima de operación fue -4°C .

Figura VII-3. Condensador del equipo de reacción y propiedades coligativas

La preparación del baño que alcanza la temperatura de -4°C fue realizado aprovechando las propiedades coligativas de la disolución de hielo y agua salada. Experiencias previas con alcohol y glicerina lograron alcanzar temperaturas de -20°C ,

Procedimiento experimental

- I. Se realiza la calcinación en aire del sólido (3).
- II. Se lleva a temperatura de reacción en atmósfera de N_2 (3).
- III. Se inyecta el AL a 35% (2) y se esperan 60 min de acondicionamiento del equipo.
- IV. Toma de muestra de condensado en (4) cada 30 min, durante 4 horas. Se efectúa análisis en el GC (5).

Zonas en el equipo (der);

1. Zona de inyección
2. Calefacción de evaporador
3. Horno
4. Condensador a $-4^{\circ}C$
5. Zona de inyección de muestras al GC.



Figura VII-4. Procedimiento y zonas del equipo de reacción

verificándose la congelación del agua del condensado con la consecuente obturación de la línea. En definitiva, en el condensador se empleó como mezcla refrigerante una solución salina al 18% (p/p) en sal (ver Figura VII-3). Para prepararla, se efectuó una

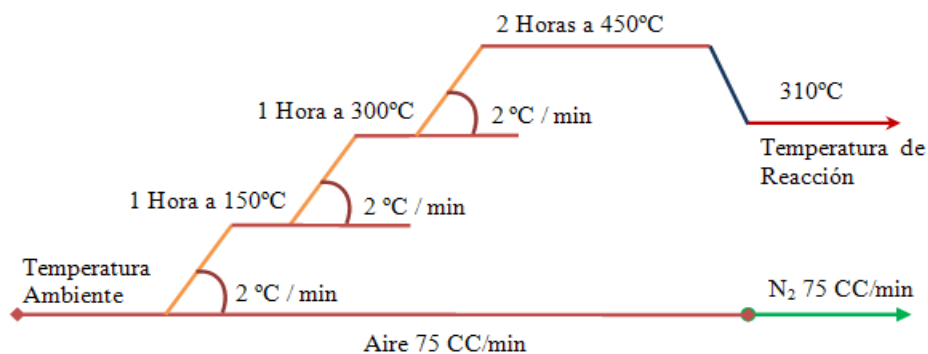


Figura VII-5. Tratamiento de temperatura a los catalizadores para la reacción

mezcla mecánica con hielo molido y la cantidad de la sal necesaria para lograr la concentración salina calculada. Para la recolección de muestras de condensado se esperaba un total de 60 min, tiempo necesario para recolectar al menos 1.5 ml en el condensado. En el esquema de la Figura VII-4 se resumen las condiciones de trabajo utilizadas.

Para realizar un test catalítico, se procedió a cargar el reactor con 150 mg de catalizador (tamaño de partícula 0.35-0.42 mm) y luego calcinarlo en atmósfera de aire a 75 cc/min según la rampa de calentamiento indicada en la Figura VII-5. Una vez terminado el proceso de calcinación, se cambia a atmósfera de N₂, se enciende el sistema de calefacción del evaporador de manera de preparar el condensador con el sistema de combinación salmuera-hielo asegurando las temperaturas correspondientes, 180°C, 310°C y -4°C para el evaporador, reactor y condensador respectivamente.

El ácido láctico, concentración en agua de 35% (p/p), se inyecta por medio de la bomba jeringa en corriente de N₂. Para asegurar su completa evaporación, el sistema de evaporación está a 180°C. La mezcla reactiva pasa a través del reactor y luego se espera 1 h para obtener las primeras muestras de condensado, recopilando muestras de condensado cada 30 min durante el tiempo que dure la reacción.

VII.2.1. Identificación y cuantificación de productos

La identificación de los productos de reacción se realizó inyectando patrones puros y diluidos en el cromatógrafo *Agilent GC 6850* utilizando la columna (HP-5) bajo las condiciones determinadas por el método de identificación creado con el fin de separar los compuestos inyectados. Se inyectó:

- Acetaldehído (Aldrich 99%)
- Acido Acrílico (Aldrich 99%)
- Acido Láctico (Aldrich 85% p/p en H₂O) inyección a 35%p/p en H₂O
- Acido Propanoico (Aldrich 99%)
- 2,3 Pentanodiona (Aldrich 97%)
- Alcohol isopropílico (IPA, Aldrich 97%) inyección a 3.5%p/p en H₂O

Para la cuantificación de los productos de reacción se utilizó la técnica de estándar externo. Luego de probar con diferentes estándares, y basados en las características de los productos y el estándar, solubilidad, o el solapamiento de señales en el cromatógrafo, se seleccionó alcohol isopropílico (IPA) como estándar externo. Luego de pruebas de sensibilidad en el cromatógrafo, se optimizó el cromatograma utilizando cuantitativamente soluciones de 3.5% de IPA (p/p) en agua, llegando a señales comparables con los productos observados de reacción (ver Figura VII-6).

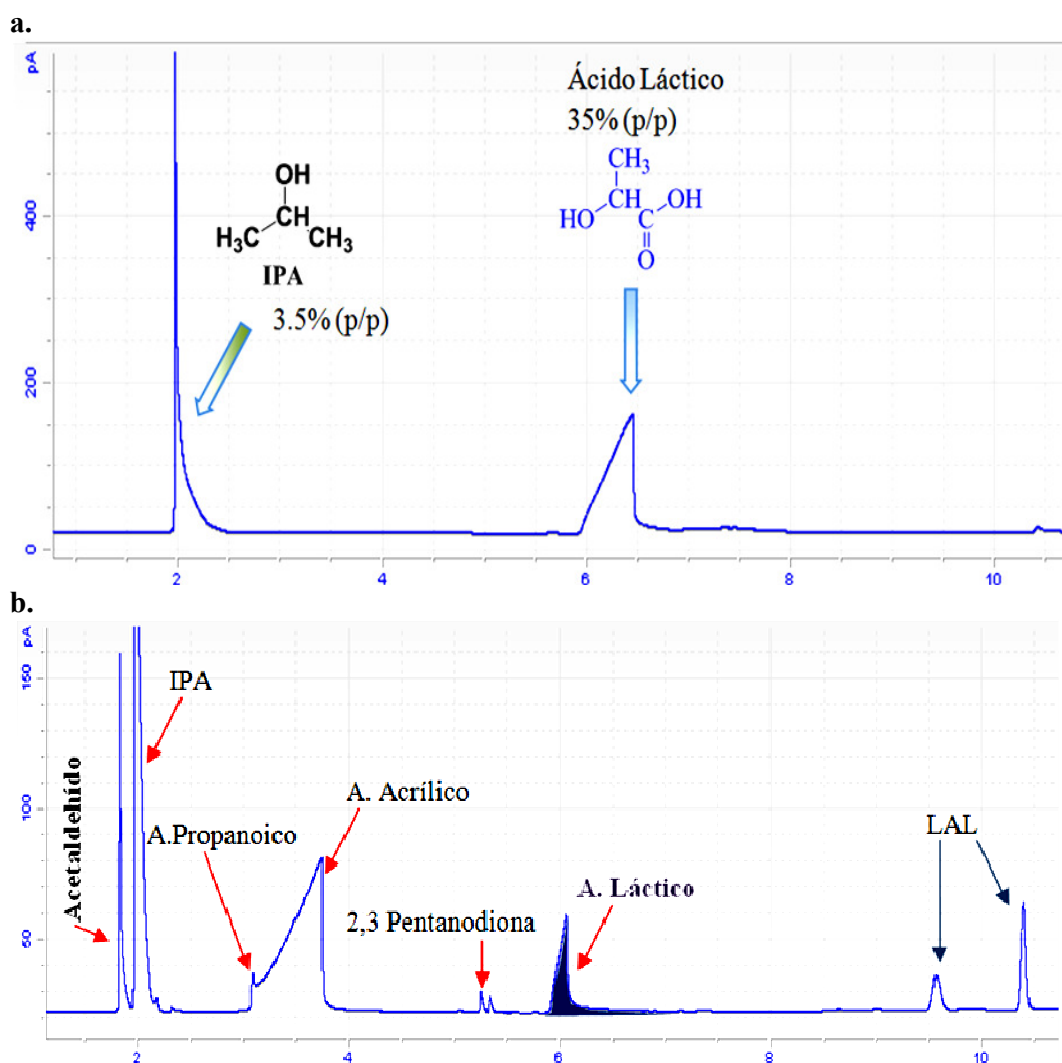


Figura VII-6. Cromatogramas de IPA y AL (a) y de productos de reacción (b) en columna HP5

VII.2.2. Factores de respuesta

Dado el desconocimiento de los factores de respuesta del ácido láctico (AL), ácido acrílico (AA), ácido propiónico (AP), acetaldehído (AD) y 2,3 pentanodiona (PD), se realizó el cálculo del factor de respuesta de cada sustancia preparando 4 soluciones acuosas de cada sustancia a diferentes concentraciones. Se tomaron 500 µl de dicha

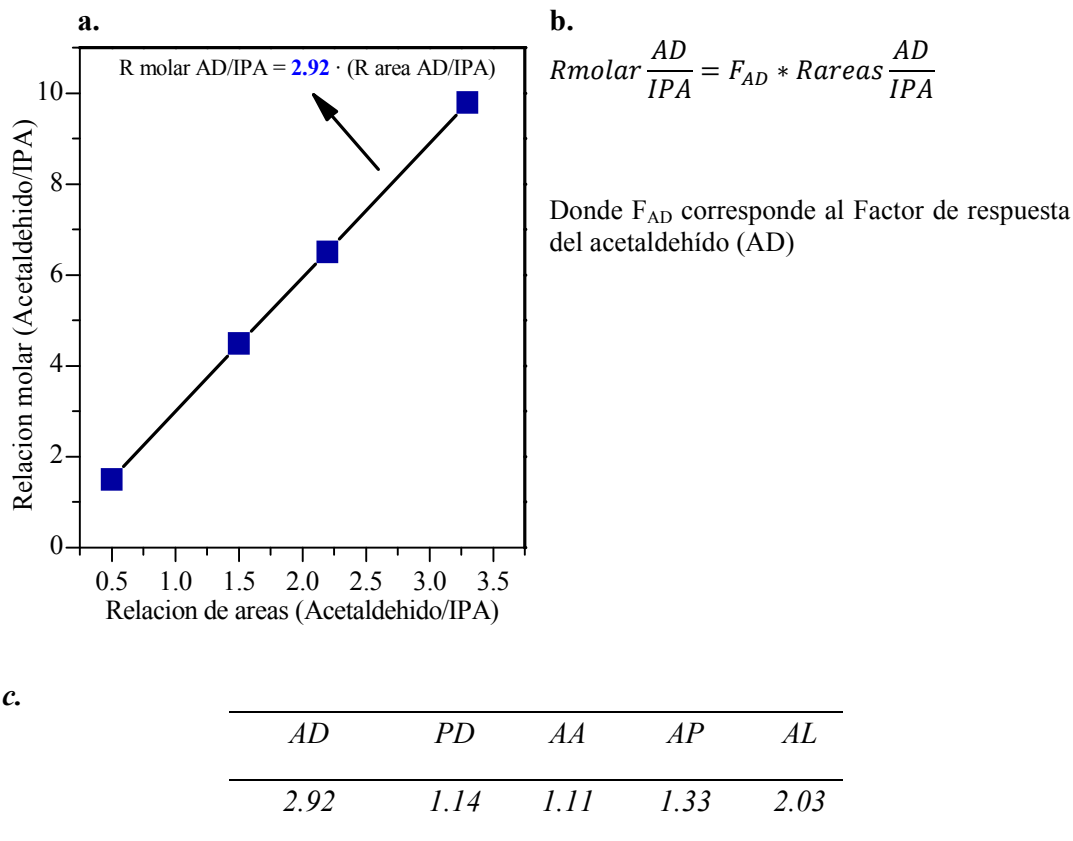


Figura VII-7. (a) Gráfica para hallar F_{AD} ; (b) Ecuación de cálculo (c) Factores de respuesta de los productos de reacción.

solución y se mezcló con 500 µl de la solución que contiene 3% de IPA, agitándose vigorosamente. Luego, 0.2 µl de esta mezcla se inyectó en el cromatógrafo de gases. Se efectuaron inyecciones por triplicado de cada solución, obteniendo un cromatograma donde se determinó el área correspondiente al IPA, y el área correspondiente a la concentración de la sustancia a analizar. El IPA tiene un factor de respuesta de 0.53 [15]; conociendo la relación másica del IPA y la sustancia i (i , sustancia a analizar), al

graficar moles de IPA/sustancia i vs las áreas detectadas en el cromatógrafo (área IPA/sustancia i), se obtiene una recta, y por medio de la derivada de la ecuación de la recta generada se puede determinar el factor de respuesta de la sustancia i (ver Figura VII-7).

VII.2.3. Identificación de productos desconocidos

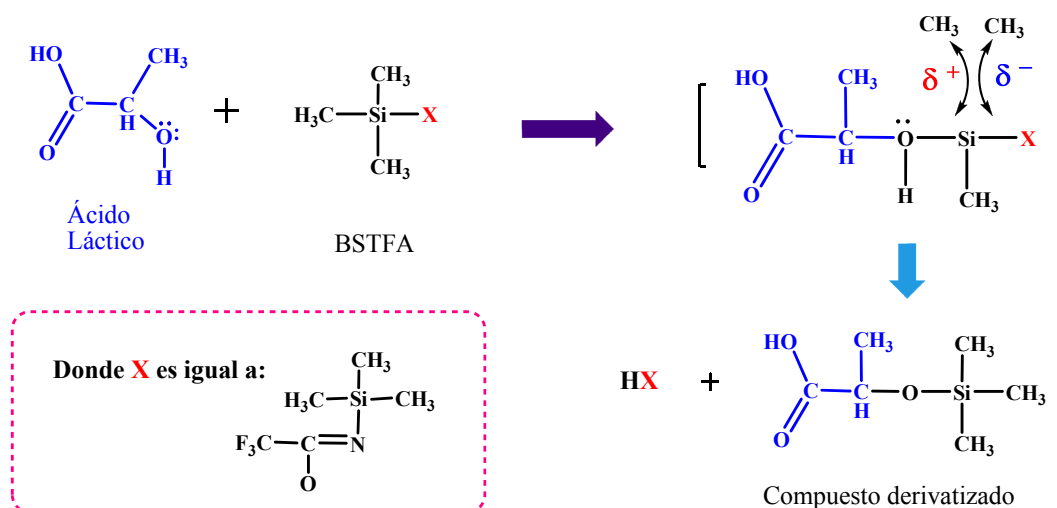


Figura VII-8. Reacción del agente sililante, para identificación de desconocidos por GC-MS.

En la bibliografía relacionada con deshidratación del ácido láctico [6-8], se analizan los principales posibles productos de reacción. Sin embargo, en muchos de estos estudios aparece el rubro *Otros*, indicando productos no identificados, los cuales aparecen en un porcentaje importante sobre el total de los productos. En nuestros cromatogramas se encontraron señales correspondientes a productos desconocidos que no son planteados en ningún trabajo. A los fines de poder realizar un balance de materia que tenga en cuenta todo el carbono que se introduce al sistema, se realizó la identificación de estas señales desconocidas.

Para ello, se utilizó la técnica de derivatización, empleando **BSTFA** (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) como agente sililante. Los grupos hidroxilos de la

muestra a analizar reaccionan con el agente sililante y forman un complejo cuya señal es sensible en el equipo de análisis [16]. En la bibliografía especializada, se indica la

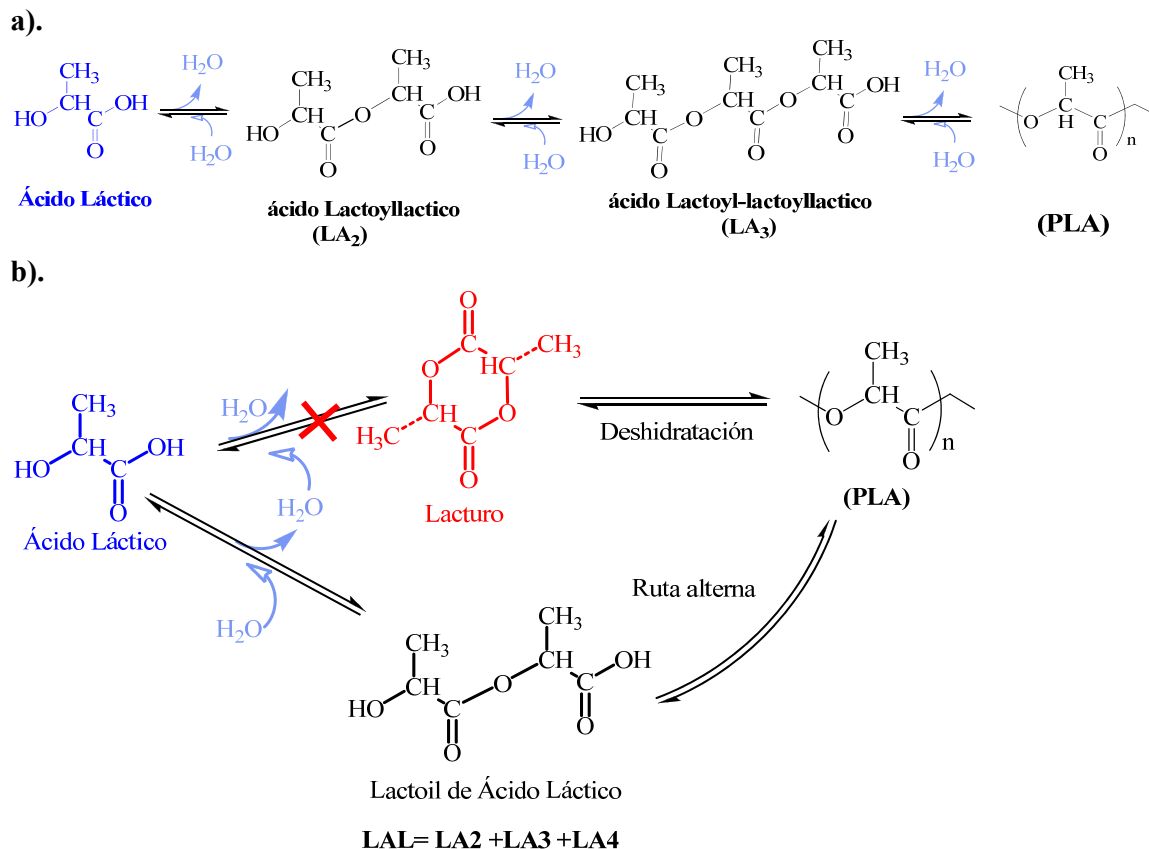


Figura VII-9. (a.) Reacción de deshidratación del AL hacia LAL; (b.) Posibles caminos de formación del LAL

frecuente conversión inicial del AL hacia un dímero del anillo del ácido láctico (*lacturo*) como parte del mecanismo de formación del ácido poliláctico (PLA), polímero biodegradable de innumerables aplicaciones farmacéuticas y del hogar. En nuestro caso, se pudo identificar la presencia del lacturo utilizando muestras sintéticas, mediante la sililación con BSTFA y el análisis por medio de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (*Varian Saturn 2000 GC-MS*, equipado con columna capilar, *VF-5ht*) (ver Figura VII-8). Luego, en las muestras extraídas durante los tests catalíticos se pudo constatar la ausencia de lacturo en las mismas, aunque se detectaron otras señales que indicaban la presencia del dímero, trímero y tetrámero del AL (ver Figura

VII-9.

VII.3. Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores

Por lo general, las reacciones de deshidratación se llevan a cabo empleando catalizadores ácidos [17], los cuales también promueven frecuentemente esterificaciones y otras reacciones competitivas [18,19]. En nuestro caso, se estudió la deshidratación de ácido láctico utilizando algunos catalizadores sólidos ácidos cuya preparación y caracterización fueron detalladas en el capítulo IV.

La conversión de ácido láctico (X_{AL}) se calculó como:

$$X_{AL} = \left(\frac{F_{AL}^0 - F_{AL}}{F_{AL}^0} \right)$$

Donde F_{AL}^0 y F_{AL} (mol/h) son los caudales de ácido láctico a la entrada y a la salida del reactor, respectivamente.

La selectividad hacia el producto j (S_j , átomos de C de j formados/átomos de C de AL convertidos) se calculó como:

$$S_j(\%) = \left(\frac{N_{Cj}F_j}{3 (F_{AL}^0 - F_{AL})} \right) \cdot 100$$

Donde F_j y N_{Cj} son el caudal y el número de C del producto j , respectivamente. La selectividad hacia CO_x se determinó de manera teórica por balance estequiométrico basado en el esquema de reacción (Ver Figura VII-1). Los productos no detectados en el condensado por el FID y necesarios para cerrar el balance de C se definieron como Otros.

VII.3.1. Blanco de la reacción

Con el objetivo de estudiar la reacción de deshidratación de ácido láctico en fase homogénea, se realizaron experiencias sin catalizador en el equipo anteriormente descrito utilizando 150 mg de *carborundum* como material inerte en el lecho del reactor [20] (Ver Figura VII-10).

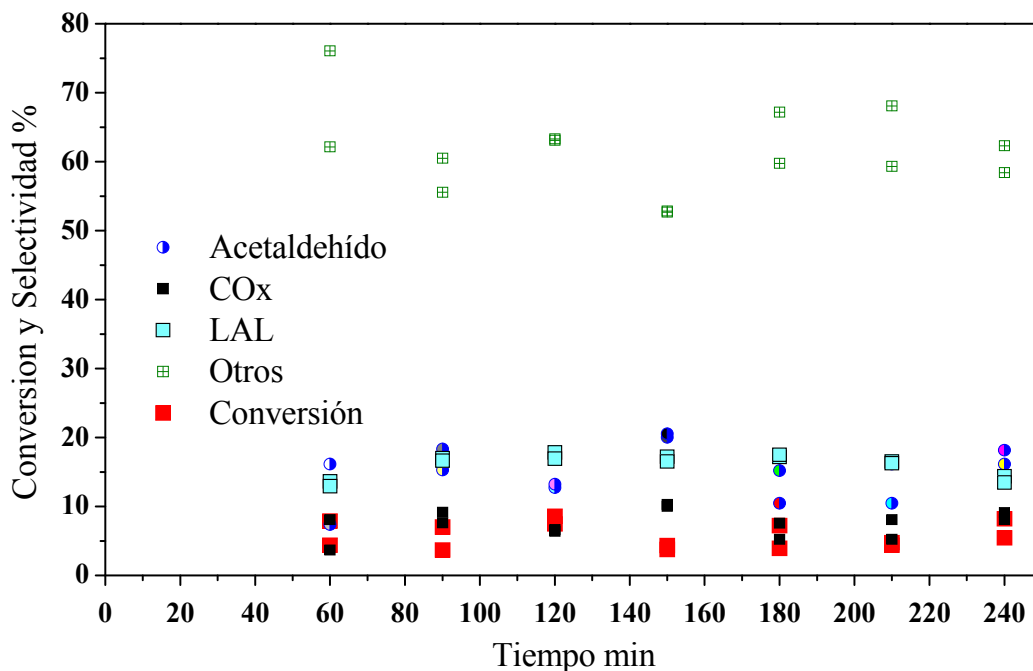


Figura VII-10. Prueba de reactividad del AL sobre carborundum. 310°C, 1 atm (0.03 atm AL, 0.26 atm H₂O, 0.69 atm N₂); W/F_{AL} = 22.3 g/mol.h.

Las pruebas del blanco permitieron observar una leve conversión del 8% de AL alimentado, formándose mayoritariamente AD. También se observó la formación de LAL, polímeros que corresponden a las moléculas poliméricas del AL (dímero, trímero y tetramero). La dificultad de análisis cuantitativo y cualitativo de los LAL radica en la solubilidad de los mismos en las condiciones de reacción. Parte del polímero se encuentra en fase sólida y se adhiere a las paredes del sistema de condensación, dificultando el balance de carbono. Al cabo de las 4 h de reacción (Figura VII-10) las muestras de polímero se recolectaron, utilizando agua destilada circulando en sentido contrario al flujo de operación. Se limpió el sistema de condensación y se filtró el LAL

sólido utilizando papel filtro común. Luego de la recolección de este LAL (en ocasiones superior a 300mg) se diluyó con IPA (3.5% p/p en agua), y se inyectó en el GC. Se ratificó su naturaleza química igual a las señales presentadas en el cromatograma durante las reacciones de pruebas catalíticas. Luego se esperó 8 h y se inyectó de nuevo esta muestra diluida del LAL, el cual es soluble en la solución con IPA comprobándose la depolimerización del LAL hacia AL.

Los catalizadores fueron ensayados en las mismas condiciones de reacción que

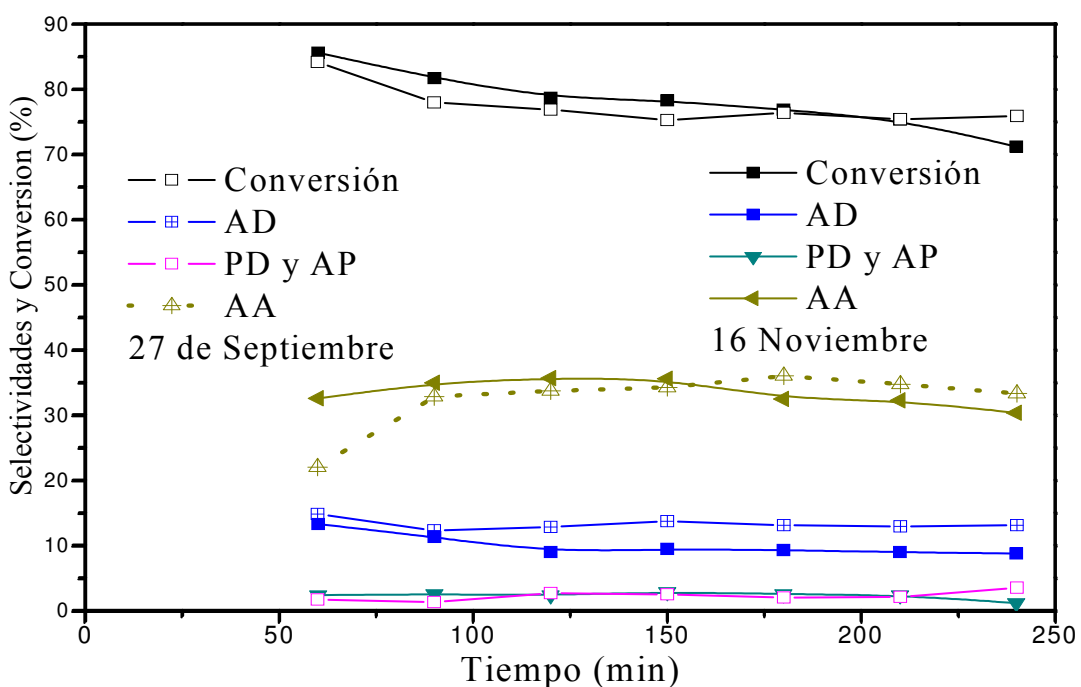


Figura VII-11. Reproducibilidad de pruebas catalíticas en NaY a 310°C. 1 atm (0.03 atm AL, 0.26 atm H₂O, 0.69 atm N₂); W/F_{AL}= 22.3 g/mol.h

las empleadas al realizar el blanco de la reacción (Figura VII-10).

VII.3.2. Reproducibilidad de los resultados catalíticos

La reacción de conversión de ácido láctico se estudió inicialmente sobre zeolita NaY, dado que la misma había sido utilizada previamente para esta reacción por otros autores [6,7]. Teniendo en cuenta la dificultad de la puesta en marcha de reacción informada en

bibliografía [9], se realizaron ensayos catalíticos para confirmar la repetitividad de los resultados experimentales (Figura VII-11).

En la Figura VII-11 se muestran las conversiones de ácido láctico y las selectividades hacia los distintos productos en función del tiempo de reacción para dos experiencias realizadas en idénticas condiciones. Las selectividades hacia PD Y AP se agruparon a manera de mostrar claramente los resultados. Se observa en la Figura VII-11 que existe una buena reproducibilidad en los resultados catalíticos obtenidos con nuestro equipo de reacción.

VII.3.3 Estudio de la temperatura de reacción

A los fines de seleccionar la temperatura de reacción más apropiada para comparar la

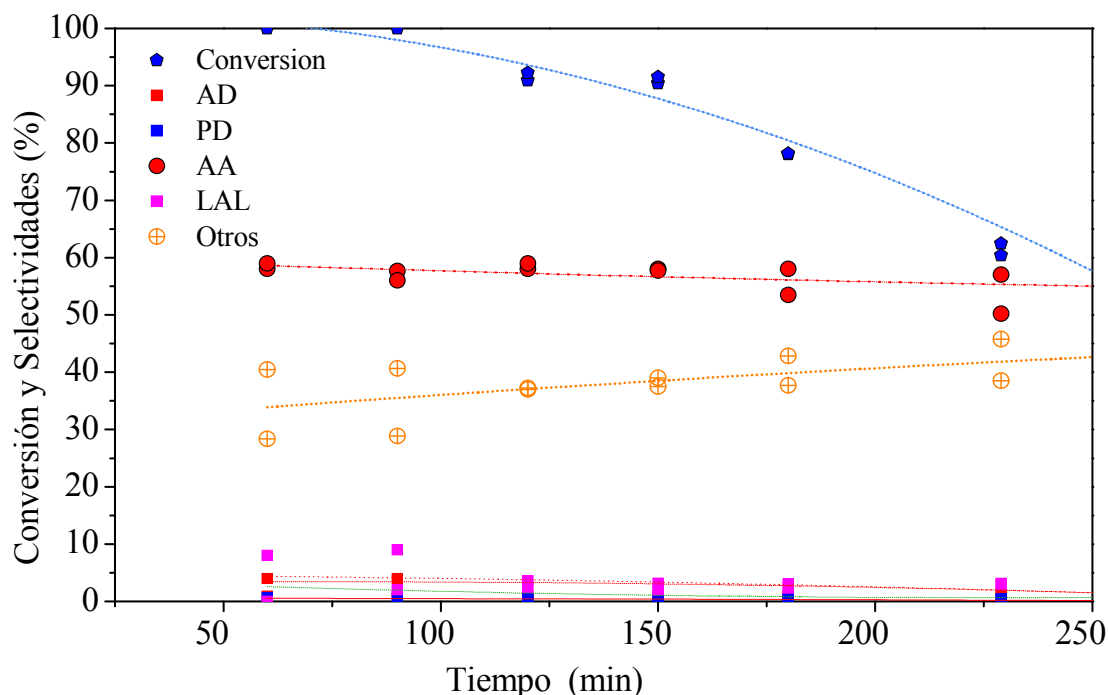


Figura VII-12. Conversión de Acido Láctico. Catalizador: NaY , T= 325°C, 1 atm (0.03 atm AL, 0.26 atm H₂O, 0.69 atm N₂); W/F_{AL}= 22.3 g/mol.h

actividad y selectividad de los catalizadores, se estudió la conversión de AL en el rango de 270-350°C, empleando zeolita NaY. Los resultados obtenidos están tabulados en la

Tabla VII-1; a modo de ejemplo se muestra en la Figura VII-12 una prueba catalítica a 325°C.

A 270°C la conversión inicial fue la más baja del rango de temperaturas (40%), cayendo a cero al cabo de 90 min. El único producto detectado en el condensado a esta temperatura fue AA, con una selectividad del 10%. Como se esperaba, con el incremento de la temperatura se observó un aumento en la conversión del ácido láctico. A 350°C la conversión inicial fue del 100%, pero la velocidad de desactivación a esta temperatura fue elevada y, como consecuencia, el catalizador resultó inactivo al cabo de 160 min de reacción. La selectividad hacia el AA aumentó con la temperatura, esencialmente a expensas de LAL y productos no detectables. En base a los resultados de la Tabla VII-1, se eligió realizar los ensayos catalíticos a 310°C dada la selectividad hacia el producto de interés y la baja desactivación del catalizador.

Tabla VII-1. Efecto de la temperatura de reacción

| Temperatura °C | Conversión AL, % | | Selectividades, %. A t=0 | | | | | | |
|-------------------|------------------|----------|--------------------------|----|----|----|-----------------|-----|-------|
| | t=0 | t=240min | AA | AD | AP | PD | CO _x | LAL | Otros |
| 270 | 40 | 0 | 10 | -- | -- | -- | -- | 15 | 75 |
| 290 | 55 | 9 | 25 | 2 | 6 | 0 | 1 | 24 | 42 |
| 300 | 75 | 25 | 28 | 2 | 2 | 1 | 1 | 21 | 45 |
| 310 | 90 | 75 | 35 | 14 | 2 | 1 | 7 | 10 | 31 |
| 325 | 100 | 62 | 60 | 4 | 0 | 0 | 2 | 6 | 28 |
| 350 | 100 | 11 | 72 | 2 | 0 | 0 | 1 | 4 | 21 |

Zeolita NaY, 1 atm (0.03 atm AL, 0.26 atm H₂O, 0.69 atm N₂); W/F_{AL}= 22.3 g/mol.h

VII.3.4. Resultados catalíticos empleando distintos catalizadores

La reacción de deshidratación de AL se estudió utilizando distintos catalizadores ácidos. A modo de ejemplo en la Figura VII-13 se muestra un ensayo catalítico utilizando zeolita KL. Los resultados de conversión y selectividades obtenidos se muestran en las Tablas VII-2 y VII-3.

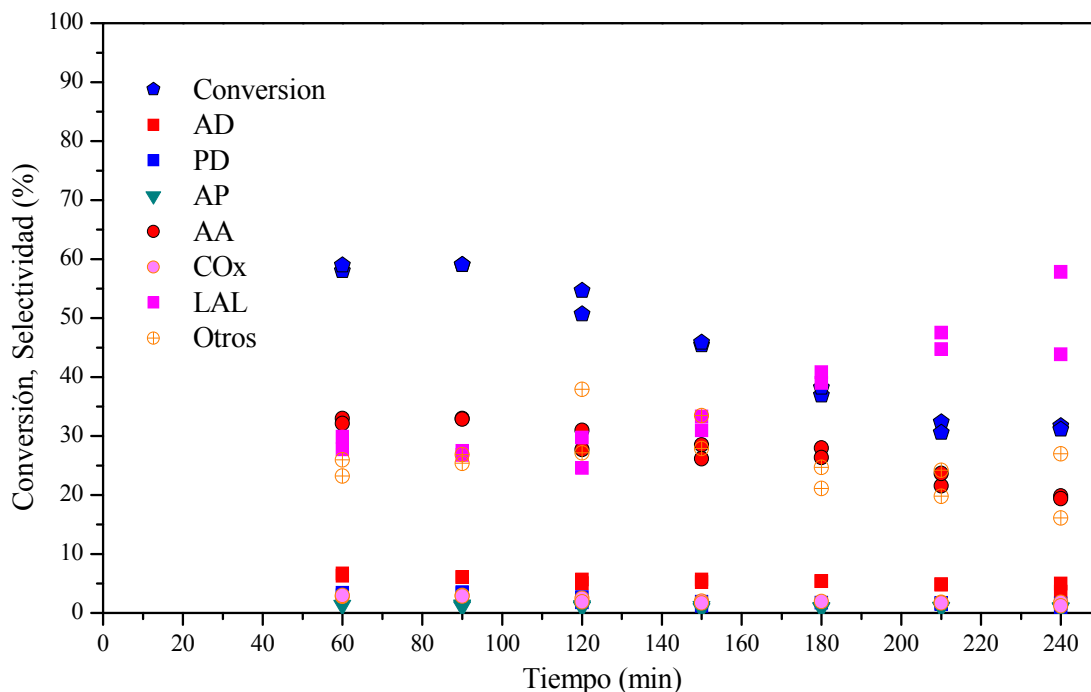


Figura VII-13. Reacciones de conversión de AL. Catalizador: KL, T= 310°C 1 atm (0.03 atm AL, 0.26 atm H₂O, 0.69 atm N₂); W/F_{AL}= 22.3 g/mol.h

La Tabla VII-2 muestra que la conversión de ácido láctico sobre la zeolita NaY (contiene sólo sitios ácidos de Lewis) disminuyó levemente durante el transcurso de las 4 h de reacción (desde 90 a 75%). Esta zeolita formó inicialmente AA como producto principal ($S_{AA}^0=35\%$) y en menor proporción AD ($S_{AD}^0=14\%$); la formación de *Otros* productos fue significativa (31%).

La zeolita Na(6.0)HY, que posee una elevada densidad de sitios ácidos (878 $\mu\text{mol/g}$, 50% de los cuales son fuertes) presentó una elevada conversión inicial (79%) pero se desactivó marcadamente ($X_{AL}= 18\%$ a las 4 h de reacción). La selectividad

inicial hacia AA fue muy baja notándose un incremento en la selectividad hacia AD ($S_{AD}^0=28\%$), CO_x y *Otros*, en comparación con la NaY.

Tabla VII-2. Resultados catalíticos en la conversión de AL. Selectividades a $t = 0$

| Catalizador | Conversión AL, % | | Selectividades, %. A $t=0$ | | | | | | |
|-------------|------------------|-------------|----------------------------|----|----|----|--------|-----|-------|
| | $t=0$ | $t=240$ min | AA | AD | AP | PD | CO_x | LAL | Otros |
| NaY | 90 | 75 | 35 | 14 | 2 | 1 | 7 | 10 | 31 |
| Na(6.0)HY | 79 | 18 | 6 | 28 | 3 | 0 | 14 | 10 | 39 |
| Zn(2.4)NaY | 98 | 5 | 3 | 48 | 6 | 1 | 23 | 4 | 15 |
| NaZSM5 | 95 | 80 | 0 | 64 | 0 | 0 | 32 | 0 | 4 |
| Al_2O_3 | 84 | 65 | 10 | 18 | 1 | 0 | 9 | 20 | 42 |
| KL | 72 | 32 | 38 | 6 | 2 | 1 | 3 | 32 | 18 |
| Al(2.9)BEA | 100 | 95 | -- | 10 | -- | -- | 5 | -- | 85 |
| SnBEA | 100 | --- | -- | -- | -- | -- | -- | --- | --- |

310°C; 1 atm (0.03 atm AL, 0.26 atm H_2O , 0.69 atm N_2); $W/F_{AL}=22.3$ g/mol.h

La zeolita Zn(2.4)NaY (posee una densidad de sitios ácidos totales de 925 $\mu\text{mol/g}$, donde 20% de los mismos son fuertes) presentó elevada conversión inicial (98%) pero se desactivó fuertemente llegando a una conversión del 5% a los 240 min de reacción. Este catalizador fue muy selectivo hacia la formación de AD ($S_{AD}^0=48\%$) y CO_x , y formó muy poco AA.

La zeolita NaZSM5 fue muy activa ($X_{AL}=95\%$) y se desactivó poco durante el progreso de la reacción. No formó AA pero fue altamente selectiva para decarboxilar/decarbonilar el AL (ver Figura VII-1), pues la selectividad inicial hacia AD+ CO_x fue 96%. Sobre Al_2O_3 , el valor de X_{AL} fue inicialmente 84% y disminuyó a 65% a las 4 h de reacción. Esta muestra formó mayoritariamente subproductos desconocidos y LAL (la selectividad LAL+*Otros* fue inicialmente de 62%) y poco AA ($S_{AA}^0=10\%$). La zeolita Al(2.9)BEA produjo esencialmente productos no detectables ($S_{Otros}^0=85\%$) y algo de AD y CO_x .

La zeolita KL presentó una conversión inicial de AL de 72% y perdió actividad en el transcurso de la reacción, alcanzando X_{AL} un valor de 32% a las 4 h. Fue la muestra que presentó la mayor selectividad inicial hacia AA ($S_{AA}^0=38\%$), mostrando una selectividad incluso superior a la presentada por la zeolita NaY, aunque disminuyó con el tiempo hasta alcanzar un valor del 20 % al final de la reacción.

Tabla VII-3 Resultados catalíticos en la conversión de AL. Selectividades a t=240 min

| Catalizador | Conversión AL, % | Selectividades, % A t=240min | | | | | | |
|--------------------------------|------------------|------------------------------|----|----|----|-----------------|-----|-------|
| | t=240 min | AA | AD | AP | PD | CO _x | LAL | Otros |
| NaY | 75 | 34 | 14 | 4 | 3 | 16 | 15 | 14 |
| Na(6.0)HY | 18 | 3 | 18 | 1 | 0 | 9 | 14 | 55 |
| Zn(2.4)NaY | 5 | 3 | 22 | 13 | 6 | 12 | 35 | 9 |
| NaZSM5 | 80 | 0 | 54 | 0 | 0 | 27 | 4 | 15 |
| Al ₂ O ₃ | 65 | 1 | 16 | 1 | 0 | 8 | 16 | 58 |
| KL | 32 | 20 | 5 | 1 | 1 | 2 | 43 | 28 |
| Al(2.9)BEA | 95 | -- | 10 | -- | -- | 5 | -- | 85 |
| SnBEA | --- | -- | -- | -- | -- | -- | --- | --- |

Temp. 310°C; 1 atm (0.03 atm AL, 0.26 atm H₂O, 0.69 atm N₂); W/F_{AL}= 22.3 g/mol.h

La zeolita SnBEA presentó una conversión inicial de ácido láctico del 100%, sin observarse productos de reacción en el condensado recogido durante la primera hora de reacción. Sin embargo, se observó la formación de una sustancia sólida blanca que se depositó en las paredes del condensador impidiendo el flujo por lo que la reacción no pudo continuarse más allá de 2 h. Usando la técnica de recopilación de muestras, una vez cumplidas las 2 h de reacción se recolectó, solubilizó en IPA e inyectó la muestra al GC y se confirmó la naturaleza polimérica del sólido formado.

En resumen, los resultados de las Tablas VII-2 y VII-3 muestran que, de todos los catalizadores ensayados, las zeolitas NaY y KL fueron las más selectivas para obtener AA por deshidratación de AL.

VII.4. Discusión de resultados

La deshidratación del AL para formar AA compete con otras reacciones paralelas que son también promovidas por catalizadores ácidos. Nuestros resultados muestran, efectivamente, que la distribución de productos obtenida a partir del AL depende sensiblemente del tipo de catalizador empleado. En la Figura VII-14 se muestran los sitios activos a los que está expuesta la molécula de AL en una zeolita.

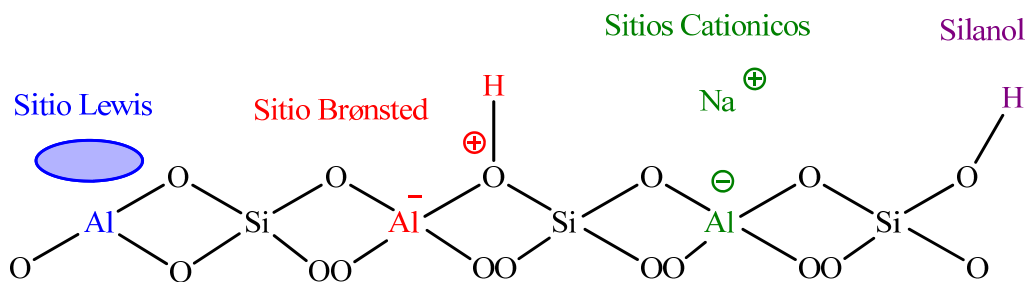


Figura VII-14: Sitios activos en una zeolita con cationes.

El mecanismo de reacción del ácido láctico hacia los diferentes productos no es claro aún, a pesar del creciente número de trabajos que han aparecido en los últimos años. La complejidad de la reacción proviene de la elevada reactividad del ácido láctico. En particular, la formación de ésteres del AL aumenta la presencia de polímeros del AL los cuales son difíciles de analizar dada sus propiedades físicas.

La conversión del AL sobre la zeolita NaY a 310°C disminuyó sólo un 15% al cabo de 4 horas de reacción. Esta zeolita ha sido particularmente empleada por otros autores, dado que presenta buena selectividad hacia AA. El grupo de investigación de la universidad de *Nanjing* [21, 22], informó que la modificación de la acidez de la zeolita NaY por incorporación de cationes de Ba y La incrementa la selectividad de la zeolita hacia la formación de AA. En contraste, nuestros resultados muestran que al aumentar la acidez de la zeolita NaY por incorporación de Zn (zeolita Zn(2.4)NaY), se aumenta

marcadamente la selectividad hacia AD y LAL en perjuicio de la formación de AA, aún manteniendo la estructura cristalina tipo FAU y contenidos similares de Na. Muller et al. reportaron la obtención de ésteres del AL sobre óxidos de Zn y Sn [23], lo cual explicaría la formación de LAL y Otros en las zeolitas que contienen estos cationes.

Zeolitas NaY modificadas con cationes que generan ácidos fuertes de naturaleza Brønsted o Lewis, tales como zeolitas Zn(x)NaY o Na(x)HY, convierten el AL hacia AD como producto principal pero también promueven reacciones secundarias de formación de coque y oligómeros del AL (LAL). Estos compuestos se depositan sobre la superficie del catalizador, oxidándose para producir CO_x y disminuyendo la capacidad del catalizador para formar AA. Además, producen una fuerte desactivación del catalizador. Es decir, nuestros resultados muestran que la formación de AA por deshidratación del AL no se ve favorecida por la presencia de sitios ácidos fuertes, sean de Brønsted o de Lewis, en el catalizador.

La zeolita NaZSM5 fue aún más selectiva que las zeolitas Zn(2.4)NaY y Na(6.0)HY para formar AD. Además, la zeolita NaZSM5 no se desactivó significativamente durante el transcurso de la reacción. La presencia del AD como producto mayoritario al emplear zeolitas NaZSM5, Zn(2.4)NaY y Na(6.0)HY refleja probablemente la promoción de la reacción de la decarbonilación sobre los sitios ácidos fuertes que poseen estas zeolitas.

La zeolita KL promovió eficientemente la formación selectiva de AA, un resultado novedoso a nivel de bibliografía, dado que esta zeolita no ha sido empleada para esta reacción. De esta manera, parece que la formación selectiva de AA es favorecida por la presencia de un ambiente de baja acidez y de un catión metálico (Na, K), tal como lo observado acá al emplear las zeolitas NaY y KL. Algunos autores plantean la ruta de formación del AA por medio del ion lacturo que se forma en átomos

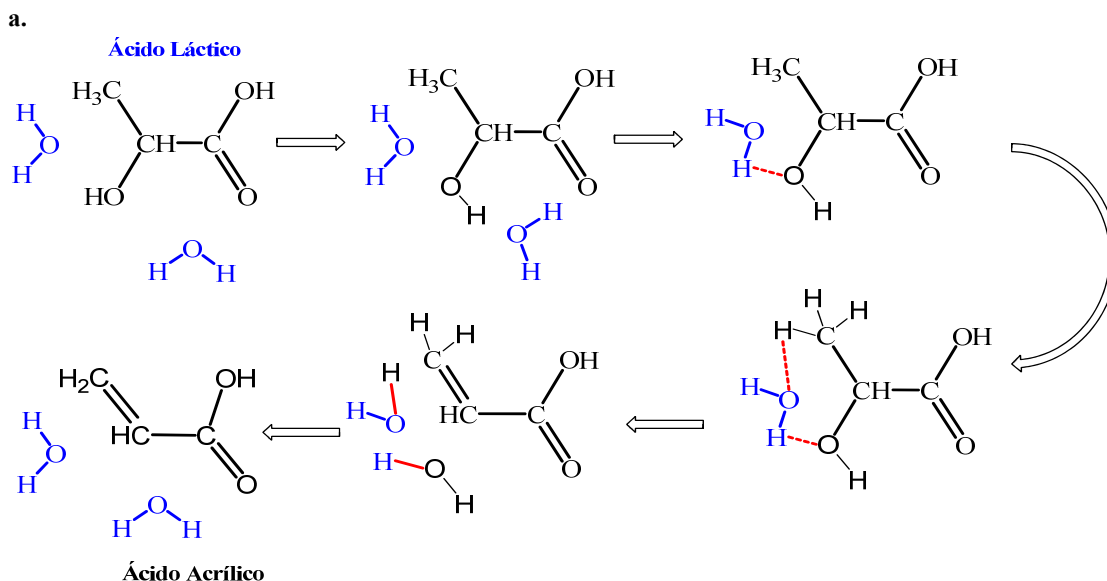


Figura VII-15. Reacción de deshidratación del AL hacia AA

metálicos (Na) del catalizador [9]. En nuestro caso, no fue posible confirmar la presencia del ion lacturo en las muestras analizadas por GC acoplado al espectrómetro de masas.

De acuerdo con *Holten* [5], uno de los mecanismos de formación de AA por medio de la deshidratación del AL es el mostrado en la Figura VII-15. Postulan que la acción de las moléculas de agua presenta un rol importante. Estudiar el rol del agua en los sólidos ácidos podría ayudar a explicar el comportamiento experimental del AL, dado que el ambiente de reacción ocurre teniendo agua en concentraciones mayores al 60%≥.

VII.5 Conclusiones

La deshidratación selectiva del ácido láctico hacia ácido acrílico no es fácil de lograr dado la alta reactividad del reactivo que se convierte en otros productos en reacciones paralelas y forma polímeros de alto peso molecular. No obstante, las zeolitas NaY y KL promueven la formación mayoritaria de AA a partir de ácido láctico, sugiriendo que la

deshidratación selectiva del AL requiere de baja acidez Lewis y de la presencia de iones metálicos alcalinos en la estructura zeolítica.

El intercambio de la zeolita NaY con protones H^+ (zeolitas Na(x)HY) y Zn^+ (zeolitas Zn(x)NaY) genera sitios ácidos fuertes de Lewis o de Brønsted, los cuales direccionan la conversión del ácido láctico hacia la formación de acetaldehído. Es decir, la presencia de sitios ácidos superficiales fuertes, independientemente de su naturaleza, promueve la decarbonilación/decarboxilación del ácido láctico.

La zeolita NaZSM5 no forma AA a partir de AL, pero es altamente activa y selectiva para producir acetaldehído a partir de ácido láctico. Además, no forma prácticamente compuestos polilácticos (formadores de coque), por lo cual es significativamente estable durante la reacción.

VII.6. Bibliografía

- [1] Sheldon, R.A.; *Green Chemistry* 9 (12) 2007: p. 1273-1283.
- [2] Grubb, M., Vrolijk, C., Brack, D.; en Libro *The Kyoto Protocol: a guide and assessment*. 1999, Earthscan p1-342.
- [3] Oberthür, S., Ott, H.; en Libro *The Kyoto Protocol: international climate policy for the 21st century*. 1999, Springer Verlag p1-367.
- [4] Corma, A., Iborra, S., Velty, A.; *Chem. Rev.* 107 (6) 2007: p. 2411-2502.
- [5] Holten, C.H.; en Libro *Lactic acid. Properties and chemistry of lactic acid and derivatives*. 1971, Weinheim/Bergstr., W. Germany, Verlag Chemie GmbH p1-566.
- [6] Wang, H., Yu, D., Sun, P., Yan, J., Wang, Y., Huang, H.; *Catal. Commun.* 9 (9) 2008: p. 1799-1803.

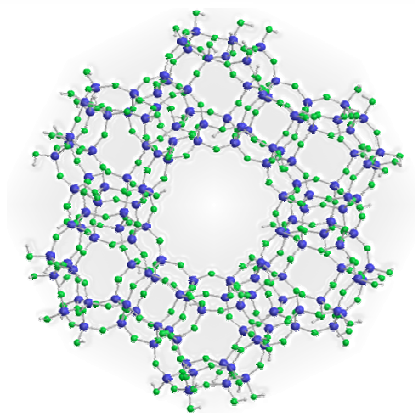
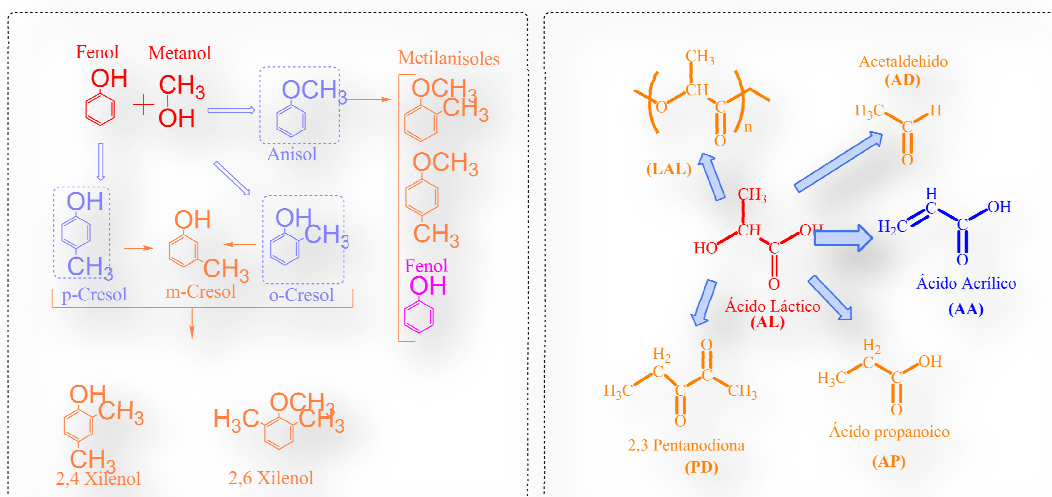
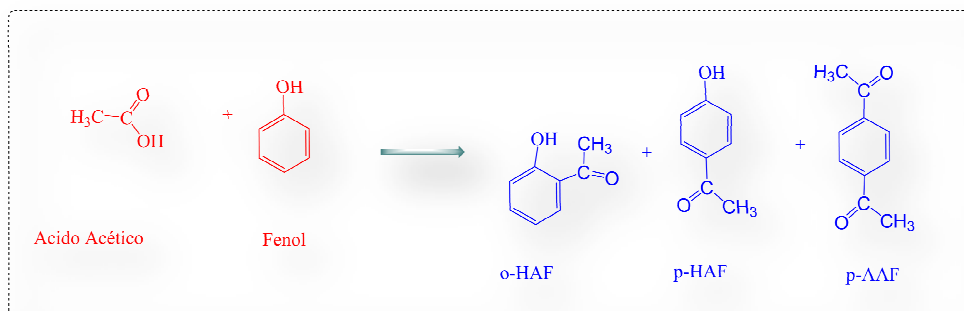
-
- [7] Sun, P., Yu, D., Fu, K., Gu, M., Wang, Y., Huang, H., Ying, H.; *Catal. Commun.* 10 (9) 2009: p. 1345-1349.
- [8] Sawicki, R.A., *Catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid* US. 1988 Patente número 4729978.
- [9] Gunter, G.C., Miller, D.J., Jackson, J.E.; *J. Catal.* 148 (1) 1994: p. 252-260.
- [10] Serrano-Ruiz, J.C., Dumesic, J.A.; *ChemSusChem* 2 (6) 2009: p. 581-586.
- [11] Schwach, G., Coudane, J., Engel, R., Vert, M.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 35 (16) 1997: p. 3431-3440.
- [12] Wu, J., Yu, T.L., Chen, C.T., Lin, C.C.; *Coordination chemistry reviews* 250 (5-6) 2006: p. 602-626.
- [13] Zhang, D., Barri, S.A.I., Chadwick, D.; *Appl. Catal., A* 403 (1-2) 2011: p. 1-11.
- [14] De Jong, S.J., Arias, E.R., Rijkers, D.T.S., Van Nostrum, CF, Kettenes-Van Den Bosch, J.J., Hennink, W.E.; *Polymer* 42 (7) 2001: p. 2795-2802.
- [15] Scanlon, J.T., Willis, D.E.; *J. Chromatogr. Sci.* 23 (8) 1985: p. 333-340.
- [16] Knapp, D.R.; en Libro *Handbook of analytical derivatization reactions*. 1979, Wiley-Interscience p.1-768.
- [17] Smith, M., March, J.; en Libro *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. 2007, Wiley p 1-2354.
- [18] Leung, A., Boocock, D.G.B., Konar, S.K.; *Energy & Fuels* 9 (5) 1995: p. 913-920.
- [19] Corma, A., García, H., Iborra, S., Primo, J.; *J. Catal.* 120 (1) 1989: p. 78-87.
- [20] Ledoux, M.J., Pham-Huu, C.; *CaTTech* 5 (4) 2001: p. 226-246.
- [21] Sun, P., Yu, D.H., Fu, K.M., Gu, M., Wang, Y., Huang, H.; *J. of Rare Earths.*, 2010, 28, p.803-806.
- [22] Sun, P., Yu, D.H., Fu, K.M., Gu, M., Wang, Y., Huang, H.; *Catal. Comm.*, 2009, 10, p.1345-1348.

- [23] Muller, V.; Kuhne, K.; Schubart, R.; Muller, H. P. WO Patente. 2000043381, 2000.

Capítulo VIII: Conclusiones

VIII.1. Conclusiones de la Tesis

VIII.2. Tareas a futuro



VIII.1 Conclusiones de la Tesis

En esta tesis doctoral se estudió la regulación y control de la densidad, naturaleza y fuerza de los sitios activos superficiales de catalizadores ácidos, en especial zeolitas, a fines de utilizarlos en la síntesis de productos químicos valiosos. Se modificó y controló, por síntesis directa y por regulación post-síntesis, la distribución superficial de sitios Brønsted y Lewis en los catalizadores. Se utilizaron para ello técnicas de intercambio iónico, de dealuminización y de incorporación de cationes en la síntesis misma.

Los catalizadores fueron caracterizados para determinar sus propiedades fisicoquímicas por diversas técnicas, tales como DRX, SEM, BET, análisis químico por absorción atómica. Sus propiedades ácidas fueron determinadas por DTP de NH_3 y FTIR de piridina, confirmándose la regulación controlada de la densidad, naturaleza y fortaleza ácida.

El intercambio de zeolitas NaY y ZSM5 con cationes de Zn^{+2} modificó la densidad, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales sin afectar el área superficial ni la cristalinidad.

La modificación controlada de la zeolita NaY por incorporación de cantidades crecientes de sitios ácidos de Brønsted ($\text{Na}(x)\text{HY}$) fue satisfactoriamente lograda, sin alterar la cristalinidad ni la superficie específica.

La dealuminización controlada de la zeolita BEA se alcanzó de manera satisfactoria, modificando el contenido de Al fuera de red sin afectar la cristalinidad de la zeolita.

La síntesis de tamaños de cristal de zeolita BEA a escala nanométrica con distribución de tamaños alrededor de 120 nm-80 nm fue conseguida con éxito. La

incorporación de Sn en la zeolita BEA por medio de la síntesis directa en ausencia de Al fue también lograda satisfactoriamente.

Las propiedades catalíticas de las muestras preparadas se evaluaron en reacciones seleccionadas de alquilación, acilación y deshidratación, en fase gas.

La zeolita NaY, que contiene sólo sitios ácidos de Lewis de fuerza débil y media, fue inactiva para promover la alquilación de fenol con metanol en fase gas, a 200°C. Sin embargo, luego del intercambio iónico con Zn^{+2} (muestras $Zn(x)NaY$) o cationes H^+ (muestras $H(x)NaY$) las zeolitas resultantes catalizaron eficientemente la formación de cresoles por metilación de fenol. La adición de Zn^{+2} a la zeolita NaY generó esencialmente sitios fuertes ácidos de Lewis que activan los reactivos fenol y metanol, formando productos primarios derivados de las reacciones de O-alquilación (anisol) y C-alquilación (p- y o-cresol). De tal manera, la conversión de fenol aumentó con el contenido de Zn en las muestras.

Por otra parte, el intercambio de zeolitas NaY con H^+ generó sitios ácidos de Brønsted y disminuyó la densidad de sitios ácidos de Lewis (Na^+). Las zeolitas $Na(x)HY$ presentaron entonces predominantemente acidez Brønsted, la cual promueve la formación preferencial de anisol y la orto selectividad, produciendo más o-cresol que p-cresol. El completo intercambio de la zeolita NaY con H^+ condujo a la formación de zeolitas HY conteniendo sólo sitios ácidos de Brønsted, los cuales son muy activos para la metilación del fenol pero producen mayoritariamente compuestos dialquilados, tales como xilenoles.

La dealuminización controlada de zeolitas beta (zeolitas $Al(x)BEA$) modifica la relación Si/Al y, como consecuencia, la acidez de la muestra. La dealuminización ligera de la zeolita BEA aumenta la densidad de sitios ácidos, en particular la de los ácidos fuertes de Lewis. Una dealuminización más pronunciada de la zeolita BEA provoca la

disminución de la densidad sitios ácidos totales. Como consecuencia, la conversión de fenol por alquilación con metanol sobre zeolitas Al(x)BEA disminuyó al disminuir el contenido de Al. Las zeolitas Al(x)BEA formaron preferencialmente anisol con excepción de la muestra con Al extrared, Al(2.7)BEA, probablemente porque una dealuminación ligera de la zeolita comercial aumenta la acidez y promueve la formación de p-cresol a expensas de la formación de anisol.

Todas las zeolitas Zn(x)NaY, Na(x)HY y Al(x)BEA se desactivaron durante la metilación de fenol debido a la formación de coque. La pérdida de actividad catalítica de estas zeolitas aumentó con el grado de intercambio debido al aumento concomitante de la acidez de la muestra.

En la reacción de acilación de fenol con ácido acético en fase gas, la zeolita NaY produjo preferencialmente o-hidroxiacetofenona (o-HAF). La adición de Zn⁺² a la zeolita NaY aumentó tanto la densidad como la fuerza de sitios ácidos de Lewis y, como consecuencia, aumentó la formación de o-HAF. Esto se debe a que la o-HAF es principalmente formada a través del ataque del agente acilante (ion acilo) a la molécula de fenol adsorbida de manera vertical sobre los sitios ácidos de Lewis. Sin embargo, la velocidad de desactivación de las zeolitas Zn(x)NaY se incrementó con el contenido de Zn debido a que acidez de Lewis también promueve la formación de o-acetoxiacetofenona (o-AXAF), la cual es una especie intermediaria en la formación de coque.

La zeolitas ZSM5 fue más activa que la zeolita NaY para acilar fenol debido a que contiene mayor densidad de sitios fuertes ácidos de Brønsted y Lewis, los cuales catalizan más eficientemente la generación de iones acilio provenientes del ácido acético. Sin embargo, la selectividad inicial de la ZSM5 hacia o-HAF fue menor comparada con la NaY. La adición de Zn a la zeolita ZSM5 aumentó la selectividad

inicial hacia o-HAF, lo cual confirma que el o-HAF es preferencialmente formado sobre sitios ácidos de Lewis. Las zeolitas Zn(x)ZSM5 fueron notoriamente estables en reacción debido al estrecho tamaño del poro, el cual inhibe la formación de o-AXAF, disminuyendo dramáticamente la velocidad de formación de depósitos de carbono sobre los sitios activos del catalizador.

En esta Tesis se puso en marcha exitosamente la reacción de deshidratación de ácido láctico hacia ácido acrílico. Gracias al análisis minucioso del balance de carbono y a la técnica de identificación del GC-MS se logró identificar por derivatización productos que son inestables en el tiempo como los dímeros, trímeros y tetrameros del AL que son producidos en la reacción y son intermediarios en la formación del polímero. La deshidratación selectiva del ácido láctico hacia ácido acrílico no es fácil de lograr dado la alta reactividad del reactivo que se convierte en otros productos en reacciones paralelas y forma polímeros de alto peso molecular. La reacción de deshidratación compete, en efecto, con reacciones paralelas que forman otros productos, tales como acetaldehído, ácido propiónico, 2,3 pentanodiona, y oligómeros del ácido láctico (dímero, trímero y tetramero).

La zeolita NaZSM5 no formó ácido acrílico a partir de ácido láctico, pero fue altamente activa y selectiva para producir acetaldehído a partir de ácido láctico. Además, no formó prácticamente compuestos polilácticos (formadores de coque), por lo cual es significativamente estable durante la reacción.

Las zeolitas Na(x)HY y Zn(x)NaY que contienen sitios ácidos fuertes de Lewis o de Brønsted, direccionaron la conversión del ácido láctico hacia la formación de acetaldehído. Es decir, la presencia de sitios ácidos superficiales fuertes, independientemente de su naturaleza, promovió la decarbonilación/decarboxilación del ácido láctico.

Las zeolitas NaY y KL formaron mayoritariamente ácido acrílico a partir de ácido láctico, sugiriendo que la deshidratación selectiva del AL requiere de baja acidez Lewis y de la presencia de iones metálicos alcalinos en la estructura zeolítica. Los resultados obtenidos en esta tesis empleando la zeolita KL son novedosos para una reacción de deshidratación y pretendemos estudiar una nueva ruta para obtener el mecanismo de reacción y evaluar sus ventajas en comparación con la zeolita NaY.

VIII.2 Tareas a futuro

Teniendo en cuenta los avances realizados en esta Tesis, resulta de interés utilizar nuevas preparaciones a los fines de regular la concentración y naturaleza de los sitios superficiales de zeolitas ácidas y emplearlas para promover las reacciones en estudio. Se utilizarán tres métodos de síntesis y regulación post-síntesis, que son: a) Síntesis de zeolitas nanocristalina NaY, b) regulación del contenido de Na en zeolitas NaY y c) síntesis de zeolitas KL.

a) Síntesis de zeolitas nanocristalina NaY

Las zeolitas NaY presentaron un aporte interesante en la obtención de ácido acrílico por deshidratación de ácido láctico. En este sentido, la modificación del tamaño del cristal ha demostrado efectos considerables en reacciones catalíticas. Por tal razón se prepararán zeolitas NaY nanocristalina con distinto contenido de Na y se evaluarán en las reacción de deshidratación del ácido láctico.

b) Regulación del contenido de Na en zeolitas NaY

Dentro del marco esta Tesis doctoral, se encontraron diferentes variables que convergen en la zeolita NaY como pieza clave en la selectividad y del mecanismo de reacción. Por ello, resulta de interés la posibilidad de trabajar con zeolitas con contenido

de Na modificado en la NaY para mejorar las condiciones de conversión, actividad y selectividad.

c) Síntesis de zeolitas KL

La zeolita KL fue selectiva para formar ácido acrílico a partir de ácido láctico. En el mercado existe una sola zeolita comercial que es la utilizada en esta tesis. A los fines de lograr una optimización de las propiedades de esta zeolita en la síntesis de ácido acrílico es conveniente en el futuro realizar la síntesis de zeolita KL, conteniendo diferentes concentraciones de K.