

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:
DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA

En el campo de: CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Título de la Tesis: "SÍNTESIS
CATALÍTICA DE INTERMEDIARIOS
DE QUÍMICA FINA MEDIANTE
ALQUILACIÓN PARA-SELECTIVA"

Institución donde se realizó: INCAPE – FIQ (UNL)

Autora: MARÍA EUGENIA SAD

Director de Tesis: Dr. Carlos R. Apesteguía

Co-directora: Dra. Cristina L. Padró

Miembros del Jurado: Titulares: Dr. Horacio Thomas
Dr. Eduardo Herrero
Ing. Pedro Mancini
Suplentes: Dr. Ulises Sedrán
Dr. Ricardo Grau

Fecha de presentación: Agosto de 2007

A mi esposo Felipe
A nuestra bebé, que ya nace
A mi mamá y mi papá
A mis hermanos
A mi abuela

Agradecimientos

La realización de esta Tesis no habría sido posible sin la valiosa ayuda de mis Directores: Carlos y Cristina. A ambos, mi sincero agradecimiento no sólo por la formación académica, la cual sin duda fue muy importante, sino también por la confianza depositada en mí y por su ejemplo de trabajo y dedicación. Especialmente, quiero agradecer a mi Directora Cristina por su constante ayuda en las tareas cotidianas, en cada problema experimental, en cada discusión de los resultados, pero más especialmente aún por la confianza brindada, por poder hacer del trabajo de todos los días un espacio para compartir alegrías, tristezas, problemas, proyectos... Igualmente, hago extensivo este agradecimiento a mi Director Carlos por su guía en la programación de tareas a realizar, su valioso aporte en el análisis de resultados y por su experiencia adquirida luego de años de investigación la cual fue de mucha ayuda en la realización de este trabajo.

También quiero agradecer a todas las personas que han colaborado conmigo durante estos 4 años y 5 meses de trabajo. A Tere y Eduardo, por su predisposición para ayudar en los más variados problemas, a Horacio por la ayuda brindada especialmente con los ensayos de infrarrojo y a Gerardo, por su ayuda, especialmente en esta última etapa de mi Tesis. A Silvia, Alberto, Andrés, Isabel, Verónica, Francisco, Emanuel, Camilo, Charito, Nicolás, Sol, Cristián y demás integrantes del GICIC, por las cosas de todos los días... No puedo olvidar tampoco la ayuda de María Alicia, quien generosamente me facilitó el uso de su IR cuando más lo necesité.

A los señores jurados, también hago extensivo el agradecimiento por haber asumido la importante tarea de la corrección y perfeccionamiento de este Trabajo.

Por último, la realización de esta Tesis tampoco hubiera sido posible sin el constante apoyo de mis seres más cercanos: de mi esposo Felipe y de toda mi familia: mi mamá, mi papá, mis hermanas y mi hermano. De manera especial quiero agradecer la contención brindada por mi esposo durante estos años de trabajo, no sin problemas ni contrariedades, y a la bebé que está en camino por el embarazo hermoso y su estímulo para finalizar esta Tesis.

A todos, sinceramente... Muchas gracias!!!

María Eugenia Sad

Resumen

En la presente Tesis se estudia la síntesis de *p*-cresol mediante la alquilación de fenol con metanol en fase gas empleando catalizadores sólidos ácidos. Actualmente, el *p*-cresol se obtiene por fusión alcalina de toluensulfonatos y requiere de cuatro etapas empleando ácidos y bases minerales fuertes, nocivos para el medio ambiente. Adicionalmente, se forma sulfito de sodio como subproducto, el cual es un peligroso contaminante. Con el objetivo de encontrar una tecnología menos agresiva e igualmente rentable para la producción de *p*-cresol se ensayaron, en primera instancia, catalizadores sólidos ácidos (zeolitas HBEA, HZSM5, HY, NaY, NaZSM5 y materiales no zeolíticos tales como SiO₂-Al₂O₃, HPA/SiO₂ y AIMCM41) en la alquilación de fenol con metanol a 473 K. Los principales productos de reacción fueron: anisol (producto de la O-alquilación), cresoles (productos de la C-alquilación), xilenoles y metilansoles. Tanto anisol como *o*- y *p*-cresol fueron productos primarios de reacción, mientras que *m*-cresol, xilenoles y metilansoles resultaron ser productos secundarios. No obstante, *o*- y *p*-cresol pueden formarse también vía anisol, ya sea mediante un rearrreglo intramolecular o mediante la alquilación de fenol con anisol.

Los catalizadores seleccionados presentaron diferencias marcadas en sus propiedades ácidas. Los sólidos conteniendo ambos tipos de sitios ácidos (Lewis y Brønsted) de elevada fuerza, resultaron ser los más activos en la reacción de alquilación mientras que los catalizadores conteniendo sólo sitios ácidos de Lewis débiles resultaron inactivos a 473 K debido a que el agente alquilante no podría formarse en estas condiciones. Todos los sólidos ensayados mostraron desactivación durante el transcurso de la reacción. A excepción de HPA/SiO₂, la C-alquilación de fenol predominó sobre la O-alquilación sobre todos los catalizadores (obteniéndose siempre relaciones *o*-cresol/*p*-cresol > 1) Sin embargo, la presencia exclusiva de sitios ácidos de

Brønsted fuertes en la muestra HPA/SiO₂, promovió selectivamente la formación de anisol.

Con el objetivo de favorecer la formación de *p*-cresol, se modificaron las propiedades ácidas de catalizadores previamente seleccionados (NaY y HZSM5) mediante la adición de cationes Zn⁺² (se aumentó la densidad y fuerza de los sitios ácidos de Lewis y se crearon nuevos sitios Brønsted) y se estrechó el tamaño de boca de poros de la zeolita HZSM5 mediante deposición de Sb₂O₃. Ambas modificaciones condujeron a un aumento en la *p*-selectividad aunque el $\eta_{p\text{-cresol}}$ obtenido fue aún bajo.

Finalmente, se sintetizó zeolita MCM22, que posee una estructura porosa particular conteniendo canales de muy pequeñas dimensiones, la cual promovió la formación de *p*-cresol debido a un efecto de selectividad de forma. Sobre MCM22 se favoreció la C-alquilación sobre la O-alquilación, obteniéndose una muy baja selectividad hacia anisol y relaciones *p*-cresol/*o*-cresol > 4 para conversiones de fenol de hasta 80 %, lo cual es muy superior a lo informado hasta el momento en bibliografía. La velocidad de formación inicial de *p*-cresol fue mucho mayor que la de anisol y *o*-cresol demostrando así que la formación de *p*-cresol se encuentra claramente favorecida sobre MCM22. Esto se atribuye a la diferencia en las difusividades de los distintos compuestos dentro de los estrechos canales de la zeolita. Debido a la diferencia en el tamaño de las moléculas de anisol, *o*-cresol y *p*-cresol, se concluye que *p*-cresol puede difundir mejor dentro de los canales sinusoidales de la zeolita MCM22.

De esta forma, empleando MCM22 se lograron rendimientos hacia *p*-cresol del orden del 60 % vía la alquilación de fenol con metanol en fase gas a 473 K y W/F_p = 330-450 g h / mol de fenol. Adicionalmente, cabe destacar la muy baja formación de *m*-cresol, lo cual es altamente deseado, debido a la dificultad y el elevado costo de su separación del *p*-cresol.

INDICE

I. CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. Uso de catálisis ácida en reacciones de alquilación	I-1
I.1.1. Empleo de sólidos ácidos en reemplazo de catalizadores homogéneos en reacciones de Química Fina	I-1
I.1.2. Diferentes tipos de catalizadores sólidos ácidos	I-3
I.1.3. Empleo de catalizadores ácidos en reacciones de alquilación	I-6
I.2. Nuestro producto de interés: <i>p</i> -cresol	I-9
I.2.1. Propiedades del <i>p</i> -cresol	I-9
I.2.2. Separación de los distintos isómeros de cresol	I-11
I.2.3. Principales usos de los cresoles	I-13
I.2.4. Métodos empleados para obtener <i>p</i> -cresol a nivel industrial	I-17
I.2.4.1. Fusión alcalina de toluensulfonatos	I-18
I.2.4.2. Hidrólisis alcalina de clorotolueno	I-20
I.2.4.3. Craqueo de hidroperóxido de cimenol	I-23
I.2.4.4. Metilación de fenol	I-27
I.2.5. Plantas productoras de <i>p</i> -cresol	I-27
I.2.6. Estudio del mercado	I-34
I.2.6.1. Cresoles	I-34
I.2.6.2. Fenol y metanol	I-37
I.3. Objetivo de la Tesis	I-41
Referencias del Capítulo I	I-43

II. CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1. Reacciones de alquilación en Química Fina	II-1
II.2. Búsqueda de <i>para</i> -selectividad en reacciones de alquilación	II-3
II.3. Estado del arte de la alquilación de fenol con metanol	II-15
II.4. Conclusiones	II-38
Referencias del Capítulo II	II-40

III. CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL

III.1. Reactivos, catalizadores comerciales y gases empleados	III-1
III.2. Preparación de los catalizadores	III-2
III.2.1. Preparación de Zeolita HY	III-2
III.2.2. Preparación HPA/SiO ₂	III-5
III.2.3. Preparación de AlMCM41	III-5
III.2.3. Preparación de MgO	III-7
III.3. Estructuras de los catalizadores	III-8
III.3.1. Estructura de las zeolitas HY y NaY	III-8
III.3.2. Estructura de la zeolita HBEA	III-9

III.3.3. Estructura de la zeolitas HZSM5 y NaZSM5	III-10
III.3.4. Estructura de la sílice-alúmina	III-11
III.3.5. Estructura del HPA/SiO ₂	III-11
III.3.6. Estructura del sólido AIMCM41	III-14
III.3.7. Estructura del MgO	III-15
III.4. Descripción del equipo de calcinación	III-15
III.5. Caracterización de los catalizadores	III-18
III.5.1. Medición de las propiedades texturales	III-18
III.5.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)	III-18
III.5.1.2. Determinación del área superficial específica	III-20
III.5.1.3. Espectroscopía de Absorción Atómica	III-28
III.5.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	III-30
III.5.2. Medición de las propiedades ácido-base	III-31
III.5.2.1. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD)	III-31
III.5.2.2. Espectroscopía IR	III-38
III.6. Medición del contenido de carbón de los catalizadores empleados en reacción	III-44
III.7. Experiencias de actividad catalítica	III-48
III.7.1. Descripción del equipo de reacción	III-48
Referencias del Capítulo III	III-53

IV. CAPÍTULO IV: PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN, SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

IV.1. Puesta en marcha de la reacción	IV-1
IV.1.1. Ensayo en blanco, sin catalizador	IV-1
IV.1.2. Ensayos con metanol	IV-1
IV.1.2.1. Ensayos con metanol – Descomposición térmica	IV-2
IV.1.2.2. Ensayos con metanol sobre distintos catalizadores	IV-2
IV.1.3. Separación de productos y obtención de los factores de respuesta cromatográficos	IV-9
IV.1.3.1. Separación de productos	IV-9
IV.1.3.2. Factores de respuesta cromatográficos	IV-13
IV.1.4. Estudio de la existencia de limitaciones difusionales externas e internas	IV-16
IV.1.4.1. Limitaciones difusionales externas	IV-17
IV.1.4.2. Limitaciones difusionales internas	IV-23
IV.1.5. Reproducibilidad de los resultados catalíticos	IV-27
IV.1.6. Selección de las condiciones de reacción	IV-29
IV.1.6.1. Selección de la temperatura de reacción	IV-29
IV.1.6.2. Selección de la composición de la alimentación	IV-31
IV.2. Selección inicial y caracterización de los catalizadores	IV-31
IV.3. Caracterización de los catalizadores	IV-35

IV.3.1. Estructura cristalina y propiedades físicoquímicas	IV-35
IV.3.1.1. Difracción de Rayos X	IV-35
IV.3.1.2. Isotermas de adsorción	IV-39
IV.3.2. Caracterización de la acidez	IV-46
IV.3.2.1. Densidad y fuerza de sitios ácidos: TPD de NH ₃	IV-46
IV.3.2.2. Naturaleza de los sitios ácidos: IR de piridina	IV-50
IV.3. Caracterización de los catalizadores	IV-35
IV.4. Resumen del Capítulo IV	IV-60
Referencias del Capítulo IV	IV-62

V. CAPÍTULO V: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

V.1. Introducción	V-1
V.1.1. Reacción de sustitución electrofílica aromática	V-1
V.1.2. Estudio termodinámico de la reacción de alquilación de fenol con metanol	V-3
V.2. Condiciones operativas	V-7
V.3. Definición de conversión, selectividades y rendimientos	V-7
V.4. Ensayos catalíticos en condiciones estándares	V-9
V.5. Determinación del esquema de reacción a 473 K	V-15
V.5.1. Formación de los productos de reacción primarios	V-18
V.5.2. Formación de los productos de reacción secundarios	V-19
V.5.3. Formación de productos a partir de anisol	V-24
V.5.4. Esquema de reacción	V-46
V.6. Propiedades ácidas, estructura de poros y comportamiento catalítico	V-49
V.7. Efecto de la difusión intracristalina sobre HZSM5	V-58
V.8. Desactivación de los catalizadores	V-59
V.8.1. Perfiles de oxidación a temperatura programada de los catalizadores ensayados en la alquilación de fenol con metanol	V-60
V.8.2. Relación entre el contenido de carbón y la desactivación de los catalizadores	V-63
V.8.3. Estudio de la formación de carbón en función del tiempo de contacto empleado en la reacción	V-70
V.8.4. Naturaleza química de los residuos carbonosos	V-80
V.9. Ensayos catalíticos a mayor temperatura	V-82
V.9.1. Comparación del comportamiento de los distintos catalizadores	V-82
V.9.2. Identificación de productos primarios y secundarios – Esquema de reacción	V-88
V.9.3. Relación entre las propiedades ácidas de los catalizadores y su actividad catalítica	V-91
V.9.4. Desactivación de los catalizadores empleados en reacción a 673 K	V-96
V.9.5. Ensayos adicionales con NaY	V-102
V.10. Resumen del Capítulo V	V-105
Referencias del Capítulo V	V-109

VI. CAPÍTULO VI: BÚSQUEDA DE *para*-SELECTIVIDAD

VI.1. Modificación post-síntesis de catalizadores	VI-1
VI.1.1. Modificación de la acidez superficial de las zeolitas Y y ZSM5	VI-2
VI.1.1.1. Preparación de los catalizadores ZnY y ZnHZSM5	VI-4
VI.1.1.2. Caracterización físicoquímica de los catalizadores	VI-5
VI.1.1.3. Propiedades ácidas de los catalizadores – Densidad y fuerza de los sitios	VI-7
VI.1.1.4. Propiedades ácidas de los catalizadores – Naturaleza y fuerza de los sitios	VI-9
ácidos	
VI.1.1.5. Actividad catalítica	VI-13
VI.1.2- Modificación del tamaño de poros de HZSM5 por agregado de antimonio	VI-19
VI.1.2.1. Preparación de los catalizadores	VI-21
VI.1.2.2. Fundamentos de la técnica de reacción en estado sólido	VI-22
VI.1.2.3. Caracterización físicoquímica de los catalizadores	VI-24
VI.1.2.4. Caracterización de las propiedades ácidas de los catalizadores	VI-26
VI.1.2.5. Actividad catalítica	VI-28
VI.2. Preparación de nuevos catalizadores – Zeolita MCM22	VI-34
VI.2.1. Características de la zeolita MCM22	VI-34
VI.2.2. Síntesis de la zeolita MCM22	VI-36
VI.2.3. Caracterización físicoquímica de la zeolita MCM22	VI-39
VI.2.3.1. Análisis por DRX de la estructura cristalina	VI-39
VI.2.3.2. Morfología de los cristales de MCM22	VI-43
VI.2.3.3. Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	VI-44
VI.2.4. Densidad de sitios ácidos: TPD de NH ₃	VI-49
VI.2.5. Naturaleza y fuerza de los sitios ácidos: IR de piridina	VI-52
VI.2.6. Resultados catalíticos	VI-59
VI.2.6.1. Ensayos con metanol	VI-59
VI.2.6.2. Ensayo de la zeolita MCM22 en la alquilación de fenol y metanol	VI-61
VI.2.6.3. Esquema de reacción sobre MCM22 y velocidades de formación de los	VI-65
distintos productos	
VI.2.6.4. Estructura de poros de la zeolita MCM22 y <i>p</i> -selectividad	VI-69
VI.2.6.5. Búsqueda de mayores rendimientos hacia <i>p</i> -cresol	VI-75
VI.2.7. Estudio de la desactivación	VI-78
VI.2.7.1. Estudio de la velocidad de formación de coque	VI-78
VI.2.7.2. Relación entre la variación de la temperatura de reacción y el contenido de	VI-80
coque	
VI.2.7.3. Relación entre la desactivación de los catalizadores y el contenido de coque	VI-81
VI.3. Resumen del Capítulo VI	VI-84
Referencias del Capítulo VI	VI-87

VII. CAPÍTULO VII: ESTUDIOS CINÉTICOS

VII.1. Selección de los catalizadores a ensayar	VII-1
VII.2. Estudios cinéticos con zeolita HBEA	VII-1
VII.2.1. Obtención de los órdenes de reacción	VII-2
VII.2.1.1. Planificación de las experiencias	VII-2
VII.2.1.2. Determinación del orden de reacción para el metanol	VII-4
VII.2.1.3. Determinación del orden de reacción para fenol	VII-8
VII.2.2. Cálculo de la energía de activación aparente sobre HBEA	VII-10
VII.3. Estudios cinéticos con zeolita MCM22	VII-15
VII.3.1. Obtención de los órdenes de reacción	VII-16
VII.3.1.1. Planificación de las experiencias	VII-16
VII.3.1.2. Determinación del orden de reacción para el metanol	VII-17
VII.3.1.3. Determinación del orden de reacción para fenol	VII-19
VII.3.2. Cálculo de la energía de activación aparente sobre MCM22	VII-22
VII.4. Propuesta de un mecanismo de reacción	VII-26
VII.4.1. Resultados catalíticos	VII-26
VII.4.2. Relación entre el mecanismo de reacción y el tipo de sitios ácidos	VII-27
VII.4.3. Propuesta de un mecanismo tipo Hougen y Watson (H-W)	VII-33
VII.5. Resumen del Capítulo VII	VII-40
Referencias del Capítulo VII	VII-42

VIII. CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES

VIII.1. Resumen y conclusiones	VIII-1
VIII.2. Tareas futuras	VIII-6

ANEXO

Estudio termodinámico de la alquilación de fenol con metanol	A-1
--	-----

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. Uso de catálisis ácida en reacciones de alquilación

I.1.1. Empleo de sólidos ácidos en reemplazo de catalizadores homogéneos en reacciones de Química Fina

Tradicionalmente, los productos de Química Fina y especialidades se han elaborado 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] (en su mayoría ácidos, bases, sales inorgánicas y subproductos). Además, muchas veces se requieren múltiples etapas de reacción 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 adverso sobre el medio ambiente. Precisamente, 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 (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 actividad, selectividad y mayor vida útil que los líquidos empleados en catálisis homogénea. Por lo 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.

Una encuesta realizada por Tanabe y Hölderich [2] recogió datos sobre los distintos tipos de procesos industriales que emplean catalizadores sólidos ácido-base, los cuales se informan en la Tabla I-1. 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. Los autores contabilizaron un total de 127 procesos sin diferenciar entre las variantes de las distintas compañías y los tipos de catalizadores usados, sino sólo considerando el tipo de reacción química. Además, agregan que más del 40 % de los procesos antes mencionados son catalizados por sólidos zeolíticos.

Tabla I-1. Procesos industriales que emplean catalizadores sólidos ácido-base

Proceso industrial empleando catalizadores sólidos ácidos o básicos	
Deshidratación y condensación	18
Isomerización	15
Alquilación	13
Eterificación	10
Aminación	9
Craqueo	8
Aromatización	7
Hidratación	7
Oligomerización y polimerización	6
Procesos MTG/MTO	5
Hidrocraqueo	4
Hidrogenación	4
Esterificación	3
Desproporción	2
Otros	16
Total	127

I.1.2. Diferentes tipos de catalizadores sólidos ácidos

Los catalizadores suelen clasificarse según las características de la fase activa que lo componen y en general se distinguen dos grandes grupos. El primero lo forman los elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores de electrones, mientras que el segundo grupo incluye los sólidos carentes de electrones libres. Esta

clasificación identifica los componentes del primer grupo como metales y semiconductores, que en general, dan lugar durante el proceso catalítico a la formación de especies tipo radical y como sólidos aislantes, a los que integran el segundo grupo y originan en general especies de tipo iónicas.

En la Tabla I-2 se muestra una clasificación más completa de los distintos tipos de catalizadores, sus principales aplicaciones y algunos ejemplos de cada tipo de sólido.

Tabla I-2. Clasificación general de catalizadores

<i>Tipos de fase activa</i>	<i>Procesos</i>	<i>Ejemplos</i>
Metales	Hidrogenación Deshidrogenación Combustión total Metanación Oxidación	Ni, Pd, Pt, Ag
Óxidos metales semiconductores	Deshidrogenación Desproporción de olefinas Polimerización Deshidrocloración	Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃
Sales metálicas	Hidrodesulfuración Oxicloración	SCo, SNi, Cl ₂ Cu
Catalizadores ácido-base	Isomerización Deshidratación/Hidratación Isomerización Alquilación/Acilación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , zeolitas, MgO
Bifuncionales	Reformado	Pt/Al ₂ O ₃

Los catalizadores que se emplearán durante el desarrollo de la presente Tesis se clasifican dentro de los catalizadores sólidos ácido-base. En la Tabla I-3 se muestran los distintos tipos de catalizadores ácido-base empleados en los procesos industriales de la Tabla I-1, donde se corrobora que los catalizadores sólidos más ampliamente utilizados a nivel industrial incluyen zeolitas, óxidos simples y complejos, resinas de intercambio iónico y fosfatos. Dentro de las zeolitas, la más empleada es la zeolita ZSM5 [2].

Tabla I-3. Tipos de catalizadores empleados en procesos industriales

Zeolitas	74
Oxidos simples y complejos	54
Resinas de intercambio iónico	16
Fosfatos	16
Sólidos ácidos (no especificado)	7
Arcillas	4
Enzimas inmovilizadas	3
Sulfatos, carbonatos	3
Polisiloxanos sulfonados	3
Total	180

I.1.3. Empleo de catalizadores ácidos en reacciones de alquilación

Los aspectos y regulaciones medioambientales se han ido incrementando tanto en el ámbito público, político y económico durante las últimas décadas debido a que la calidad de vida está estrechamente relacionada con la conservación del medio ambiente. Actualmente, los impulsos en el desarrollo de nuevos catalizadores, más eficientes y selectivos y el diseño de nuevos procesos y tecnologías deben ser compatibles con la preservación del medio ambiente. El objetivo es evitar la producción de desechos, en particular la formación de sales, y obtener un 100 % de selectividad, lo cual requeriría un “reactor o una producción integrada a la protección del medio ambiente” [2].

Un excelente ejemplo que demuestra cómo se tuvo en cuenta este objetivo, es la alquilación de compuestos aromáticos. Antiguamente, estas reacciones se llevaban a cabo en presencia de catalizadores ácidos homogéneos tales como AlCl_3 , FeCl_3 , HF, BF_3 , etc. Las desventajas ampliamente conocidas del empleo de este tipo de catalizadores desaparecieron con el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en el uso de catalizadores sólidos. En este aspecto, el descubrimiento de la zeolita ácida ZSM5, la cual puede ejercer efectos de selectividad de forma en diferentes reacciones de interés industrial, y el desarrollo por parte de Mobil/Badger de un proceso para producir etilbenceno (precursor del estireno y poliestireno) a partir de benceno y etileno fueron los impulsores para el desarrollo de nuevas tecnologías que reemplacen el uso de catalizadores ácidos homogéneos por catalizadores sólidos.

Dentro de los diferentes catalizadores sólidos ácidos empleados en numerosas reacciones a nivel industrial, cabe remarcar el creciente uso de zeolitas desde el comienzo de su síntesis hasta el día de hoy. En realidad, algunas zeolitas son conocidas desde hace más de 250 años y se encuentran en la naturaleza (faujasita, mordenita, ofretita, ferrerita, erionita y chabazita), pero fue recién en los años 1948-1955, cuando

se comenzó a sintetizar este tipo de material en los laboratorios, que las zeolitas adquirieron una gran atención dentro del campo de la catálisis. Fue, probablemente, con el uso de faujasitas sintéticas (zeolitas X e Y) en el craqueo catalítico (FCC) a escala industrial durante el año 1962 que comenzó el auge por este tipo de sólido. Estos nuevos materiales, no sólo resultaron mucho más activos que los sólidos amorfos de sílice-alúmina usados previamente sino que provocaron un importante aumento en el rendimiento de gasolina que era el producto más valioso de las plantas de FCC. Luego de 1962, las zeolitas fueron empleadas en muchos procesos adicionales dentro del campo de la petroquímica básica y refinería del petróleo. Dentro de los procesos más importantes se destacan el hidro craqueo, el aumento del octanaje de gasolina liviana por isomerización, la síntesis de etilbenceno (tal como se mencionó anteriormente), la desproporción de tolueno en benceno y xilenos y la isomerización de xilenos (para producir *para*-xileno, el precursor químico del ácido tereftálico) [3].

Como se mencionó anteriormente, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos cuya estructura tridimensional está construida de unidades tetraédricas de $(\text{Si}^{+4}\text{O}_4^{-2})$ y $(\text{Al}^{+3}\text{O}_4^{-2})$. Cada tetraedro se une a través de sus átomos de oxígeno compartiéndolos con el siguiente tetraedro formando redes tridimensionales, en las que iones y moléculas pequeñas pueden entrar y salir a través de la red de la zeolita; de esta manera diferentes moléculas pueden ser separados de acuerdo a su tamaño, por lo cual estos materiales son conocidos como tamices moleculares [4]. La red de una zeolita puede contener canales, intersecciones entre canales y/o cavidades internas de dimensiones muy variadas, dentro de los cuales pueden existir moléculas de agua y pequeños cationes que compensan las cargas negativas de la estructura. La composición química de una zeolita puede representarse de la siguiente forma: $\text{A}^{m+}_{y/m}[(\text{SiO}_2)_x(\text{AlO}^-_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$, donde A es un catión con carga m , $(x+y)$ es el número de

tetraedros por celda unidad y x/y es la relación Si/Al. La regla de Löwenstein [5] predice que la unión entre dos tetraedros contiguos conteniendo aluminio, es decir, uniones Al-O-Al, están prohibidas. Los átomos de Si y Al en la estructura de una zeolita normalmente suelen ser denominados átomos T. En la Figura I-1 se muestran las estructuras de cuatro zeolitas seleccionadas y dimensiones de poros. En esta forma común de representar zeolitas, los átomos T están localizados en los vértices y las líneas que los conectan son los enlaces T-O-T. Por ejemplo, si 24 tetraedros se conectan entre sí cómo se muestra en la parte superior de la Figura I-1, se forma una β -cage o sodalita la cual es una importante estructura secundaria a partir de la cual se forman numerosas zeolitas. si las unidades sodalitas se unen a través de sus caras hexagonales, la zeolita resultante será la faujasita, la cual posee la misma estructura que las zeolitas X ($1 \leq \text{Si/Al} \leq 1.5$) e Y ($\text{Si/Al} > 1.5$).

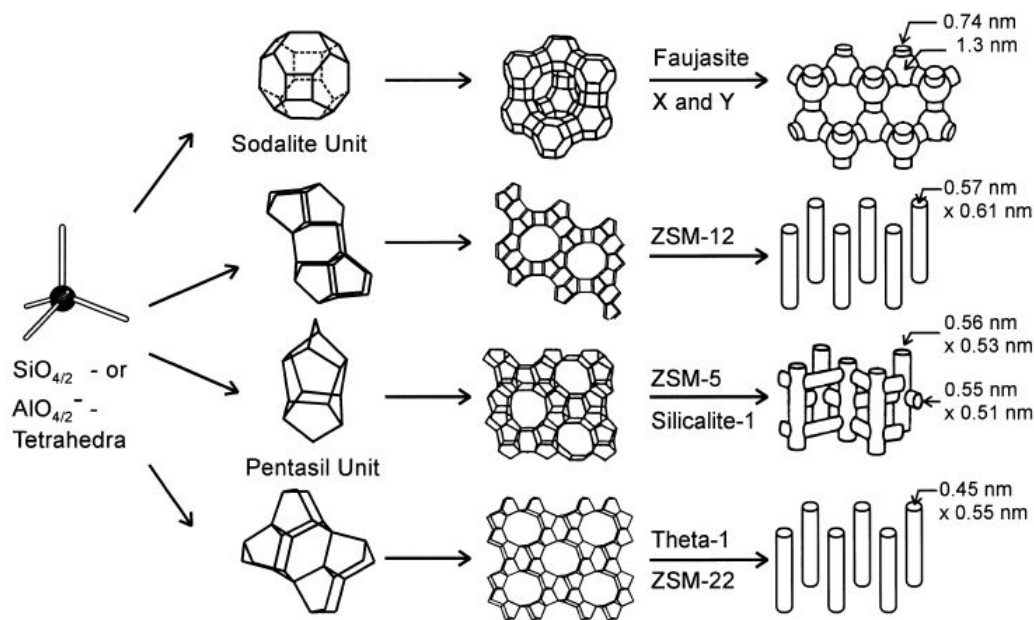


Figura I-1. Esquema de las estructuras de cuatro zeolitas seleccionadas (faujasita o zeolita Y o X, zeolita ZSM12, zeolita ZSM5 o silicalita y zeolita theta-1 o ZSM-22) y sus respectivos sistemas de poros.

Entre las características específicas que diferencian a las zeolitas de los catalizadores sólidos convencionales se destacan: i) sus estructuras ordenadas y sus poros de tamaños uniformes y ii) sus diámetros de poros del orden de las dimensiones moleculares. Teniendo en mente la clasificación según la IUPAC para materiales microporos, mesoporosos y macroporosos:

Sólidos microporosos: $2.0 \text{ nm} \geq d_p$

Sólidos mesoporosos: $2.0 \text{ nm} < d_p \leq 50 \text{ nm}$

Sólidos macroporosos: $d_p > 50 \text{ nm}$,

siendo d_p el diámetro de poro, podemos concluir que las zeolitas son típicos materiales microporosos.

Por lo todo lo expuesto anteriormente, dentro de los numerosos sólidos ácidos que se conocen actualmente, las zeolitas son muy empleadas tanto en procesos industriales como en áreas de investigación.

I.2. Nuestro producto de interés: *p*-cresol

I.2.1. Propiedades del *p*-cresol

Los cresoles (o metilfenoles) son muy utilizados actualmente como intermediarios en numerosas síntesis en Química Fina, tales como síntesis de fármacos (Dialtazem, Triptopherin, etc), herbicidas, antioxidantes, agroquímicos y colorantes. Los cresoles en general, poseen propiedades bactericidas y fungicidas por lo cual se los utiliza también como desinfectantes.

En particular, el *p*-cresol es un compuesto de vasta utilización en Química Fina dado que se emplea en la síntesis de numerosos productos valiosos, tales como protectores solares, agroquímicos, perfumes y fármacos.

En la Figura I-2 se muestran las moléculas de *o*-, *m*- y *p*-cresol y en la Tabla I-4 se informan las principales propiedades de estos compuestos.

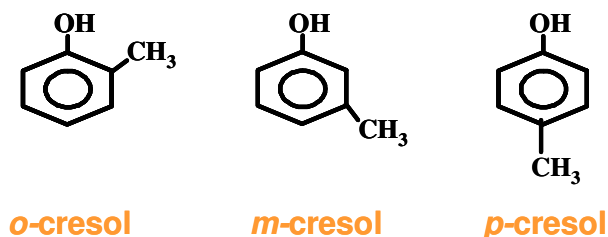


Figura I-2. Esquema de las moléculas de *o*-, *m*- y *p*-cresol

Tabla I-4. Propiedades de los cresoles

Propiedad	<i>o</i>-cresol	<i>m</i>-cresol	<i>p</i>-cresol
Fórmula química	C ₇ H ₈ O	C ₇ H ₈ O	C ₇ H ₈ O
Peso molecular (g/mol)	108.14	108.14	108.14
Punto de fusión a 101.3 KPa (K)	303.99	285.22	307.69
Punto de ebullición a 101.3 KPa (K)	464.00	475.23	474.94
Densidad a 273 K (g/cm ³)	1.135	1.030	1.154
Constante de disociación a 298 K	4.8 10 ⁻¹¹	8.1 10 ⁻¹¹	5.4 10 ⁻¹¹
Temperatura crítica (K)	697.4	705.6	704.4
Presión crítica (MPa)	5.01	4.56	5.15
Densidad crítica (kg/m ³)	384	346	391
Solubilidad en agua a 298 K (% peso)	2.6	2.3	1.9
Solubilidad en agua a 373 K (% peso)	4.8	5.3	4.8
Densidad de vapor (aire = 1)	3.72	3.72	3.72

I.2.2. Separación de los distintos isómeros de cresol

Sólo el isómero *orto* puede separarse como producto puro por destilación a partir de mezclas conteniendo los tres isómeros. *m*-Cresol y *p*-cresol se obtienen como una única fracción debido a que la diferencia entre sus puntos de ebullición es muy pequeña como para poder ser separados por destilación, aún cuando ésta se llevara a cabo bajo vacío. Por este motivo, es de primordial importancia diseñar procesos donde se obtenga *p*-cresol en ausencia de *m*-cresol, para evitar así la dificultosa separación de ambos lo cual encarece enormemente el costo de producción de *p*-cresol.

Dentro de los métodos que permiten la separación de *m*-cresol y *p*-cresol podemos mencionar:

1) *Cristalización*: De acuerdo a los diagramas de puntos de fusión (Figura I-3) para mezclas *m*-/*p*-cresol es posible obtener, a presiones normales, *p*-cresol puro de una mezcla conteniendo más del 58 % de *p*-cresol y *m*-cresol puro a partir de mezclas conteniendo más del 89 % de *m*-cresol. Mezclas conteniendo entre 42 y 89 % de *m*-cresol no pueden ser separadas por una cristalización a presiones normales porque *m*- y *p*-cresol existen como un compuesto molecular en una relación molar 2:1 dentro de ese rango de concentraciones.

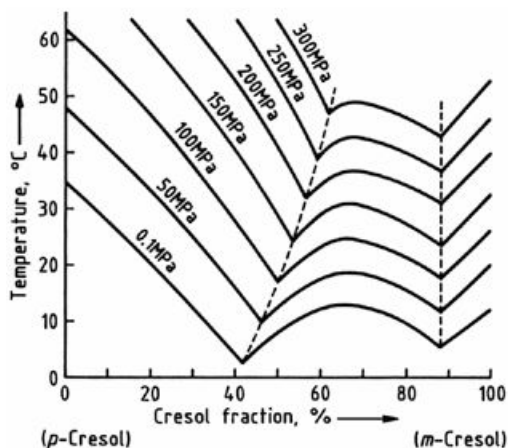


Figura I-3. Diagrama de fases líquido-sólido para mezclas de *m*-cresol y *p*-cresol bajo presión [6]

El rango dentro del cual se puede aislar *p*-cresol puro por cristalización puede ser extendido aplicando presión (Figura I-2); simultáneamente aumenta la temperatura de cristalización y también los rendimientos de *p*-cresol alcanzados, respecto de la cristalización a presión normal [6, 7]. La cristalización es una técnica importante para la separación de *p*-cresol puro a partir de una mezcla de *p*- y *m*-cresol con elevados contenidos del isómero *para* y usualmente es conducida a presiones normales [8]. Existe una planta en Japón, de Sumitomo Chemical Co. que separa 500 t/a de *p*-cresol de pureza > 99.5 % a partir de mezclas conteniendo 70 % de *p*-cresol y empleando una cristalización a presiones elevadas.

2) *Adsorción*: Algunos compuestos tales como zeolitas de tipo X, A [9, 10], L o ZSM5 [11] modificadas con metales alcalinos o alcalinos térreos y también dióxido de titanio, adsorben el *p*-cresol más fuertemente que el *m*-cresol. Por lo tanto, se pueden separar mezclas de *m*- y *p*-cresol en una columna de adsorción y disolverlos nuevamente con un líquido desorbente apropiado como por ejemplo una mezcla de 1-hexanol y 2-heptanol o una cetona [12]. Una versión continua de este proceso fue desarrollada por UOP [13].

3) *Otros métodos fisicoquímicos para la separación de mezclas de m- y p-cresol*: Rectificación azeotrópica con alcohol benzílico [14] o extracción en contracorriente con solventes selectivos [15]. Estos procesos no se emplean actualmente.

4) *Separación mediante adición de otros componentes*: *m*- y *p*-cresol pueden formar compuestos de adición con bromuro de calcio anhidro; el compuesto formado con *p*-cresol tiene una mayor estabilidad térmica. Si una mezcla de *m*-/*p*-cresol en tolueno se calienta a 373 K con un mol de bromuro de calcio por mol de *p*-cresol, el precipitado contiene prácticamente la totalidad del *p*-cresol presente en la mezcla original. Este compuesto conteniendo *p*-cresol se descompone posteriormente calentando a 673 K y se puede obtener *p*-cresol con una pureza del 98 % junto con bromuro de calcio el cual es

reutilizable [16]. También pueden emplearse bromuro de litio, bromuro de magnesio o cloruro de magnesio en vez de bromuro de calcio, pero los resultados son menos satisfactorios [17-20]. Además muchos compuestos orgánicos nitrogenados reaccionan con *m*- o *p*-cresol para formar compuestos de adición cristalinos los cuales pueden ser separados posteriormente de la mezcla de reacción y descompuestos para regenerar el compuesto nitrogenado y el respectivo isómero de cresol [21].

5) *Separación por sustitución nuclear*: se pueden separar parcialmente ambos cresoles teniendo en cuenta la menor solubilidad del ácido *p*-cresolsulfónico en ácido sulfúrico [22], la más rápida formación del ácido *m*-cresolsulfónico durante la sulfonación [23] o considerando que la hidrólisis del ácido *m*-cresolsulfónico es más rápida que la del *p*-cresolsulfónico [24]. Un proceso industrial de este tipo es empleado por Bayer en Alemania y por Sumitomo y Honshu en Japón, y comprende la separación de *m*- y *p*-cresol a partir de sus derivados di-terbutílicos lo cual se describe en [25].

Todas las técnicas de separación descriptas anteriormente suponen un importante aumento en el costo de obtención de *p*-cresol de alta pureza. Por lo tanto, el principal objetivo es tratar de mejorar los procesos existentes o diseñar nuevas tecnologías que permitan la obtención de *p*-cresol en ausencia de *m*-cresol. Las mezclas *o*-cresol/*p*-cresol, como se mencionó anteriormente, son fácilmente separables por destilación, lo cual nos permite obtener dichas mezclas y posteriormente separarlas sin incrementar demasiado el costo de producción.

I.2.3. Principales usos de los cresoles

Usos del o-Cresol

Gran parte del *o*-cresol producido a nivel mundial es clorada a 4-cloro-*o*-cresol, materia prima para la producción de importantes herbicidas selectivos. Una proporción

mucho menor es nitrada a 4,6-dinitro-*o*-cresol, el cual tiene propiedades herbicidas e insecticidas, y también es usado como inhibidor de polimerización para la producción de estireno. El *o*-cresol de alta pureza es muy utilizado actualmente en la producción de resinas tipo Novolak, las cuales se utilizan como material sellante para circuitos integrados. También se emplea como precursor de varios intermediarios en la fabricación de colorantes, de los cuales el más importante es el ácido *o*-hidroximetilbenzoico, que también se utiliza para la producción de fármacos. La alquilación del *o*-cresol con propeno produce carvacrol (3-isopropil-6-metilfenol), el que se usa en antisépticos y fragancias. Pequeñas cantidades de *o*-cresol son alquiladas con isobuteno y se utilizan en la producción de antioxidantes y como componentes de materiales termosensibles [26].

Usos del m-Cresol

El *m*-cresol es una materia prima importante para la producción de insecticidas por contacto e insecticidas piretroides y es también utilizado para la producción de compuestos fotorresistivos y materiales termosensibles. La alquilación selectiva de *m*-cresol con metanol produce un compuesto muy valioso: el 2,3,6-trimetilfenol, el cual se utiliza como materia prima para la síntesis de vitamina E. El *m*-cresol puro se utiliza también ampliamente en la producción de aromatizantes y saborizantes: por isopropilación da timol, del cual puede obtenerse (-)-mentol por hidrogenación y separación de los isómeros formados. El 4-cloro-*m*-cresol obtenido por cloración selectiva del *m*-cresol puro o mezclas *m/p*-cresol se utiliza como desinfectante y agente preservante [26].

Usos del p-Cresol

Uno de los principales productos obtenidos a partir del *p*-cresol es el 2,6-di-*tert*butil-*p*-cresol o tolueno hidroxibutilado (BHT) que es un antioxidante resistente a la luz con un amplio rango de aplicaciones. El proceso convencional de producción de BHT se basa en la reacción de *p*-cresol con *tert*butanol en presencia de ácido sulfúrico pero existen nuevos estudios que buscan reemplazar esta tecnología por el uso de heteropoliácidos soportados sobre zirconia [27], o catalizadores sólidos de WO_x/ZrO_2 [28].

Los 2-alkil-*p*-cresoles obtenidos por la monoalkilación de *p*-cresol en la posición *orto*, por ejemplo: *tert*-butil-, ciclohexil-, metilciclohexil-, α -metilbencil o nonil-*p*-cresoles pueden condensarse con formaldehído o dicloruro de azufre para dar 2,2'- metilen o 2,2'-tiodifenoles, los cuales son también importantes como antioxidantes. El 2,6-diciclopentil-*p*-cresol, que se obtiene por diciclopentilación del *p*-cresol, es un antioxidante muy efectivo. El acoplamiento de 2-*tert*-butil-*p*-cresol con 4-cloro-2-nitroanilina diazotada produce el Tinuvin 326, un filtro UV que se usa, por ejemplo, para películas y recubrimientos de polietileno y polipropileno. El 2,6-dinitro-*p*-cresol (DNCP) se usa también como un inhibidor de polimerización de estireno. En la industria del perfume, el *p*-cresol se utiliza para obtener ésteres del ácido *p*-cresolcarboxílico, particularmente el *p*-cresol metil éter [26].

Gran parte del *p*-cresol se utiliza en la producción de *anisaldehído*, el cual a su vez es importante en la producción de 2-etilhexil-*p*-metoxicinamato, un filtro UV en protectores solares, y para varios fármacos como por ejemplo, el terapéutico coronario Diltiazem [29] y quimioterapéuticos como el Trimethoprim [26], cuya síntesis a partir de *p*-cresol fue informada por Ji et al. [30].

La oxidación directa del *p*-cresol da el *p*-hidroxibenzaldehído, el cual se eterifica

para obtener anisaldehído, o bien puede utilizarse para la producción de aromas. De acuerdo a una patente de Sumitomo Co. [31], el *p*-hidroxibenzaldehído puede obtenerse por oxidación del *p*-cresol utilizando CoCl_2 como catalizador homogéneo, metanol y una solución bastante concentrada de NaOH. A 1 atm y 333 K, se obtuvo una conversión de 92 % del *p*-cresol con una selectividad del 75 % hacia el *p*-hidroxibenzaldehído [32]. También se encuentran en bibliografía otras vías de síntesis de este compuesto utilizando *p*-cresol como material de partida pero utilizando catálisis heterogénea. Así se puede utilizar óxido de cobalto soportado sobre distintos tipos de resinas [33], CoAPO-5 en reacción cuasi-heterogénea, CoBr_2 en reacciones homogéneas o complejos de cobaltos utilizados en reacciones bifásicas [32].

Otro producto de interés industrial que se obtiene a partir del *p*-cresol es *el p-hidroxibenzonitrilo* (p-HBN) que se utiliza para sintetizar numerosos agroquímicos [26]. La síntesis involucra la amoxidación del *p*-cresol utilizando óxidos de Bi-Mo y B – P soportados [34].

Como en el caso de los demás cresoles, el *p*-cresol se utiliza como componente de varios colorantes, siendo el 2-nitro-*p*-cresol el intermediario más importante [26].

En la Figura I-4 se resumen los principales uso de nuestro producto de interés: *p*-cresol.

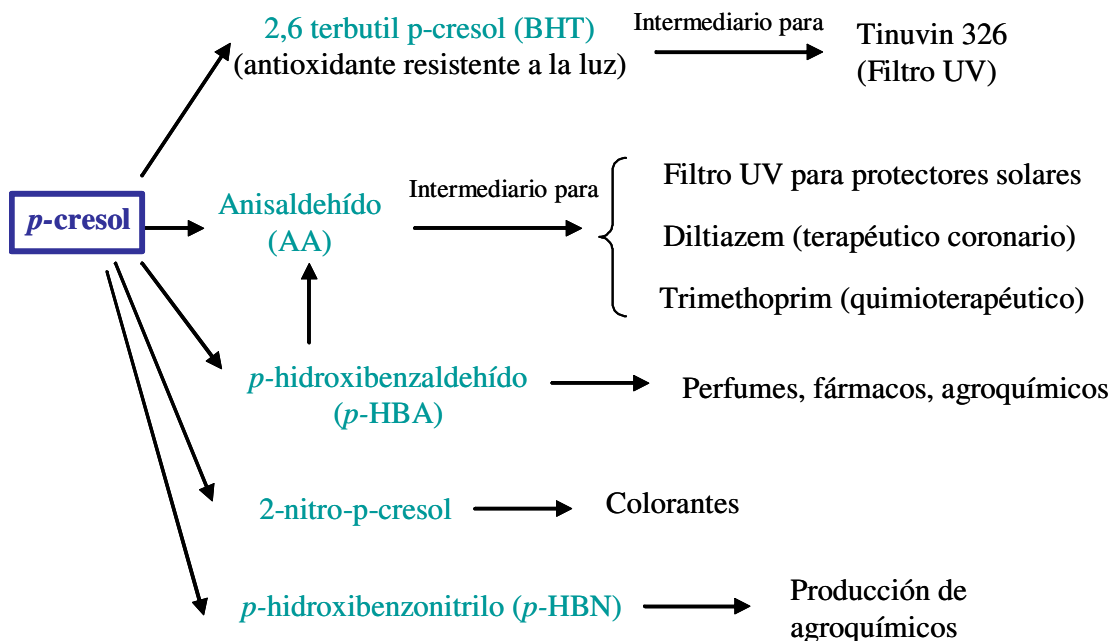


Figura I-4. Principales aplicaciones industriales del *p*-cresol

I.2.4. Métodos empleados para obtener *p*-cresol a nivel industrial

Existen diferentes métodos empleados industrialmente para la obtención de cresoles. Antiguamente, éstos eran obtenidos a partir del alquitrán de hulla y efluentes cáusticos de refinerías, pero a partir de 1965, la creciente demanda de estos compuestos impulsó su producción por vía sintética. Los procesos de obtención de cresoles son:

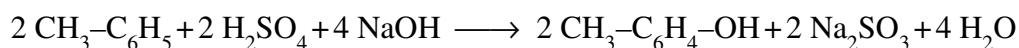
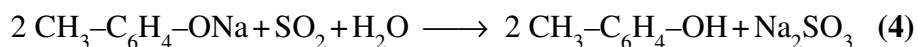
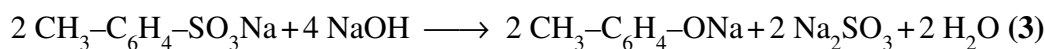
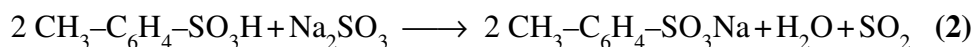
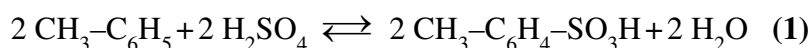
- Fusión alcalina de toluensulfonatos
- Hidrólisis alcalina de clorotolueno
- Craqueo de hidroperóxido de cimeno
- Metilación de fenol

Los tres primeros procesos utilizan el tolueno como material prima, mientras que el cuarto proceso parte del fenol. Las distintas síntesis difieren en la distribución de

isómeros obtenidos. El método empleado en la actualidad para la producción de *p*-cresol es la fusión alcalina de toluensulfonatos.

I.2.4.1. Fusión alcalina de toluensulfonatos [35-37]

Es el método actualmente utilizado para la obtención de *p*-cresol e involucra 4 etapas:



La sulfonación del tolueno (etapa 1) se lleva a cabo normalmente con ácido sulfúrico concentrado a 393-403 K y presión atmosférica. Para asegurar que todo el ácido sulfúrico ha reaccionado, el agua de la reacción es arrastrada con exceso de vapor de tolueno. La mezcla de ácido sulfúrico se neutraliza luego con sulfito de sodio (y/o hidróxido de sodio) (etapa 2) y luego se funde con exceso de hidróxido de sodio a 603-623 K (etapa 3). Luego, el sulfito de sodio se separa por filtrado y la fase acuosa se acidifica con dióxido de azufre proveniente de la segunda etapa de reacción y/o con ácido sulfúrico (etapa 4). Se obtiene una fase acuosa conteniendo sulfito de sodio que se retorna a la unidad neutralizadora (etapa 2) y una fase de cresol crudo, que se deshidrata por destilación azeotrópica. La planta y el proceso industrial son similares a los utilizados para la producción de fenol por fusión alcalina de bencensulfonato de sodio. La fase con cresoles deshidratada es separada por destilación fraccionada en fenol, *o*-

cresol, una mezcla de *m*- y *p*-cresol y un residuo que contiene ditolil sulfonas, xilenoles, fenoles pesados y otros compuestos.

La distribución de los distintos isómeros de cresol depende principalmente de las condiciones de sulfonación. Normalmente se obtiene una mezcla con la siguiente composición: 6-12 % *o*-cresol, 6-12 % *m*-cresol, 80-85 % *p*-cresol.

Es posible obtener un rendimiento de cresol de hasta el 80 % basado en tolueno [38]. Bajo condiciones de sulfonación y fusión alcalina controladas es posible producir una mezcla de cresoles con muy pequeñas cantidades de *m*-cresol. Se ha reportado la producción de una mezcla *o*-/*p*-cresol de 15:85, libre de *m*-cresol, mediante una sulfuración con ácido clorosulfónico a 306-318 K con un rendimiento del 90 % calculado en base al tolueno [39].

La sulfonación de tolueno con mezclas trióxido de azufre-dióxido de azufre a 298-323 K también puede conducir a la obtención de una mezcla libre de *m*-cresol con una mayor cantidad de *p*-cresol (*o*-/*p*-cresol = 3:97) [40].

Si la sulfonación se realiza en condiciones de control termodinámico (altas temperaturas, elevados tiempos de reacción y uso de una mezcla de sulfonación con bajo contenido de agua) se obtiene una mezcla en equilibrio con 5 % *o*-, 54 % *m*-, y 41 % *p*-ácido *p*-toluensulfónico [41]. La fusión alcalina de dicha mezcla conduce a una distribución de isómeros de cresol de 5 % *o*-cresol, 56 % *m*-cresol, y 39 % *p*-cresol [42].

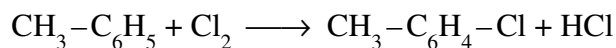
Luego de remover el *o*-cresol por destilación, puede obtenerse *p*-cresol con una pureza de aproximadamente 90 %. Para una mayor purificación del *p*-cresol puede emplearse una técnica de fusión-cristalización y obtener así un mayor grado de pureza del *p*-cresol.

El proceso ácido toluensulfónico-cresol 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.

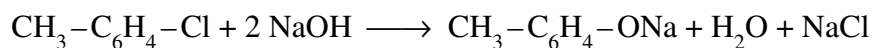
1.2.4.2. Hidrólisis alcalina de clorotolueno

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/a.

En la primera etapa de reacción se produce una mezcla de *o*- y *p*-clorotolueno en una relación 1:1 mediante la cloración de un mol de tolueno con un mol de cloro en presencia de cloruro férrico y Cl_2S_2 . Con FeCl_3 y otro co-catalizador se pueden obtener relaciones *o*-/*p*- desde 3:1 [43] hasta 1:2 [44, 45]



En la siguiente etapa la mezcla es hidrolizada con un exceso de solución de hidróxido de sodio (2.5 – 3.5 mol/mol) a 633-663 K y 280-300 Bar (28-30 MPa) [46].



La reacción exotérmica se lleva a cabo a altas presiones en tubos de varios metros de longitud hechos de acero al níquel para resistir la acción corrosiva de la mezcla de reacción. La separación de los componentes, los cuales son introducidos por medio de una cámara de mezcla, se previene obligando a la masa reaccionante a

fluir a velocidades altas y con cambios frecuentes en la dirección del flujo; finalmente, la mezcla de reacción se homogeneiza.

Mediante una neutralización se obtienen los cresoles a partir de la solución conteniendo cresolatos de sodio y para este propósito puede utilizarse el ácido clorhídrico formado durante la etapa de cloración. El co-producto cloruro de sodio puede ser retornado para su electrólisis.

Por razones económicas, es importante que los materiales de partida sean producidos en plantas suficientemente cercanas por el problema de las cañerías. La tecnología de este proceso corresponde a Dow–Bayer proceso de hidrólisis clorobenceno–fenol [47]. No obstante en la producción de cresoles las cantidades de subproductos formados son mayores que en este proceso: estos incluyen bis(metifenil) éteres, en particular tolilcresoles y pequeñas cantidades de tolueno, fenol, ácido benzoico y gases de craqueo (metano e hidrógeno). Las pequeñas cantidades de fenol pueden separarse por destilación azeotrópica, por ejemplo con clorotolueno [48].

Si bien es difícil controlar la cantidad de tolilcresol que se forma, la formación de ditolil éter puede limitarse mediante el ajuste de la temperatura, tiempo de residencia y concentración de hidróxido de sodio. Adicionalmente, la formación de este subproducto puede ser minimizada mediante reciclado. Esta posibilidad surge debido a que los éteres de ditolilo son hidrolizables, aunque menos fácilmente que su homólogo el difenil éter. Por lo tanto, si la reacción se controla en forma óptima, pueden alcanzarse rendimientos de alrededor del 80 %, basado en clorotolueno. El ditolil éter, no obstante, tiene varias aplicaciones, por ejemplo como medio para transmisión de calor (Diphykl DT), como aislante eléctrico (Baylectrol 4800, sustituto de los PCB), y como precursor de agentes de teñido. Por

lo tanto el ditolil éter no se recicla actualmente, ajustándose las condiciones operativas para aumentar la selectividad hacia este compuesto.

Con este proceso se pueden obtener cresoles de elevada pureza. Con una mezcla 1:1 de *o/p*-clorotolueno, los isómeros *o*-, *m*-, y *p*-cresol isómeros estarán presentes en una proporción aproximada de 1:2:1. Esta relación difiere de aquella obtenida vía clorotolueno debido a que puede ocurrir una isomerización vía arínicos [49, 50] bajo las severas condiciones de hidrólisis. Luego de separar el *o*-cresol por destilación se obtienen una mezcla de los isómeros *m/p*-cresol conteniendo un 70% de *m*-cresol.

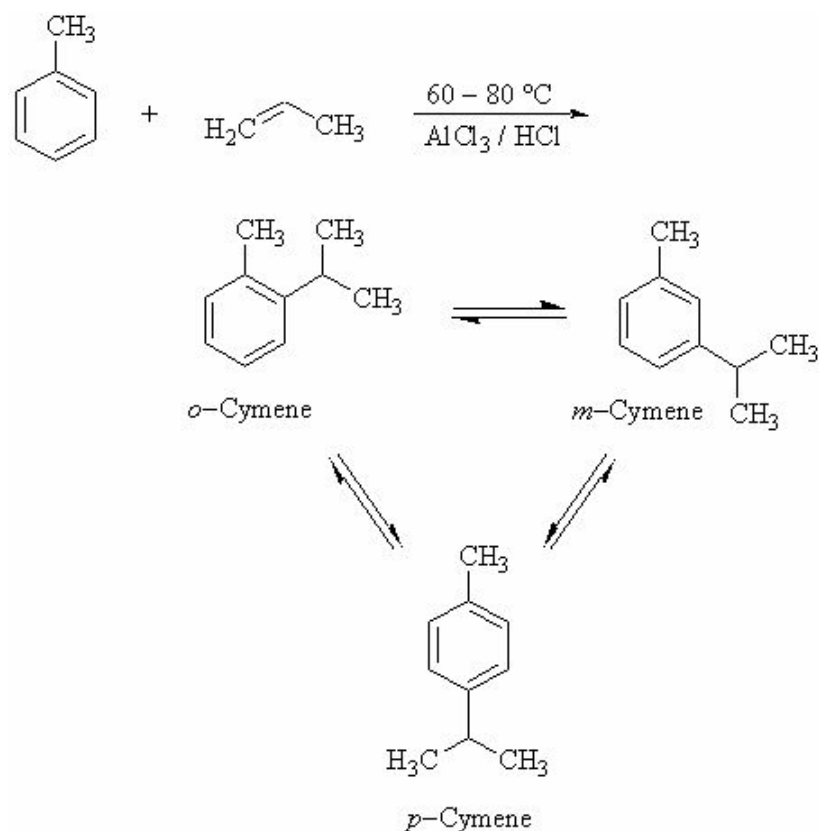
La planta puede también ser operada con *o*- o *p*-clorotolueno puros. La hidrólisis del *p*-clorotolueno conduce a una mezcla *m/p*-cresol 1:1, y la hidrólisis del *o*-clorotolueno conduce a una mezcla *o/m*-cresol 1:1. El *m*-cresol se obtiene por destilación de esta última mezcla, separando así el *o*-cresol del *m*-cresol.

La hidrólisis del clorotolueno prácticamente sin isomerización puede ocurrir en condiciones suaves (473-623 K) con hidróxido de metal alcalino [51], carbonatos de metal alcalino [52], hidróxido de amonio [53] o con acetato de metal alcalino o solución propiónica de metal alcalino [54] en presencia de cobre o compuestos con cobre. Estos procesos no son utilizados a nivel industrial debido, entre otras cosas, a que el rendimiento espacio/tiempo disminuye drásticamente a temperaturas tan bajas. Los mejores resultados (aproximadamente 100 % de conversión de *p*-clorotolueno en 3-6 h) fueron obtenidos a 523-553 K con hidróxido de metal alcalino en presencia de cobre y/o compuestos de cobre y un agente oxidante adicional, por ejemplo oxígeno o peróxido de hidrógeno [55].

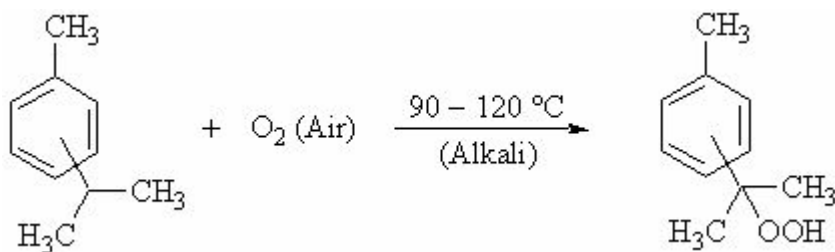
I.2.4.3. Craqueo de hidroperóxido de cimeno

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. El proceso consta de 3 etapas:

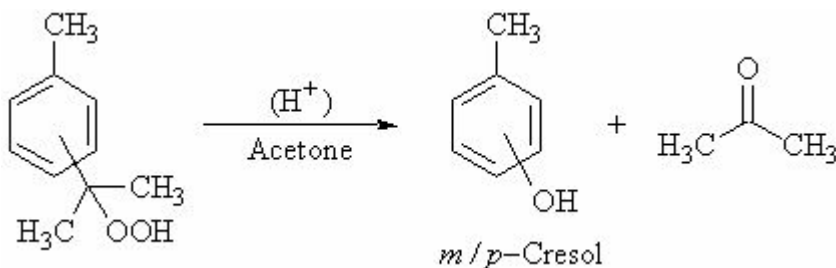
1) Propilación de tolueno e isomerización de cimeno



2) Oxidación de cimeno a hidroperóxido de cimeno



3) Craqueo



Por comparación con el proceso análogo de Hock para la obtención de acetona, el proceso cimeno-cresol tiene un menor rendimiento espacio/tiempo, involucra una destilación considerablemente más costosa, necesita de un tratamiento mayor de residuos y su rendimiento es un 20-30 % más bajo. Todo esto se debe a las siguientes razones:

1) Los tres isómeros, *o*-, *m*- y *p*-cimeno, se forman durante la propilación del tolueno. De los tres isómeros, el *o*-cimeno no sólo es difícilmente oxidado sino que también inhibe notablemente la oxidación de los otros cimeno [56] a medida que su concentración en la mezcla aumenta. Para oxidación continua, el contenido de *o*-cimeno en la mezcla debe ser mantenido debajo del 10 % en todo momento [57]. Por lo tanto, se requieren mezclas que contengan tan poca cantidad de *o*-cimeno como sea posible. El contenido más bajo de *o*-cimeno es el correspondiente a una mezcla en equilibrio termodinámico [58, 59]. Puede utilizarse cloruro de aluminio para alcanzar el equilibrio lo más rápidamente posible [60]. La relación de isómeros obtenida con cloruro de aluminio en la práctica es aproximadamente 3 % de *o*-, 64 % de *m*- y 33 % de *p*-cimeno. A medida que la concentración de *o*-cimeno aumenta durante el avance de la oxidación, una gran cantidad de cimeno debe ser devuelta a la primera etapa del proceso después de que el hidroperóxido de cimeno y otros subproductos son separados, de modo que el contenido de *o*-cimeno pueda

nuevamente ser disminuido hasta el 3 % por isomerización con cloruro de aluminio.

Los di-isopropil-toluenos formados como subproductos en la alquilación y separados por destilación son también retornados a esta etapa de isomerización.

2) Las velocidades de oxidación de los cimenos son menores que la del cumeno. Además los cimenos pueden ser oxidados hasta un contenido de peróxido de solo aproximadamente 20 %, mientras que niveles de oxidación mayores que 30 % son posibles para el cumeno. La proporción de cimeno no reaccionado que debe ser destilado y retornado a la etapa de reacción es por lo tanto mayor que para el proceso cumeno-fenol. A mayores grados de oxidación, la formación de subproductos debidos a una excesiva oxidación del grupo isopropilo hasta dimetil(tolil) metanol y metilacetofenona aumenta grandemente.

3) El grupo metilo de los cimenos puede oxidarse en forma similar (Boardman et al. informaron el mecanismo de oxidación de *p*-cimeno [61]). La proporción en la que los grupos metilo e isopropilo sufren el ataque oxidativo puede ser tan alta como 1:4 [62]. Como el peróxido primario es menos estable que el terciario, aquél es más fácilmente convertido en productos secundarios (alcohol isopropilbencílico, isopropil benzaldehído, ácido cumínico). Una dificultad más importante es que en la ruptura ácida fuertemente exotérmica, aparte del isopropil fenol se forma un mol de formaldehído por cada mol de peróxido primario aún presente y debido a que el formaldehído puede ligarse hasta a dos moléculas de cresol como resina formaldehídica, el rendimiento de cresol se ve sustancialmente disminuido. Más aún, la presencia de resinas hace que el producto sea más difícilmente procesable.

4) La mezcla reaccionante, después de la ruptura acídica del peróxido contiene no solo cresol, acetona y cimeno no reaccionado, sino también isopropenil tolueno, 2-tolil propano, alcohol isopropil bencílico, isopropil benzaldehído,

metilacetofenona, isopropilfenol y numerosos compuestos más. La separación de estos subproductos es relativamente costosa debido a su gran cantidad, sus puntos de ebullición similares y la formación de azeótropos [63]. La cantidad de subproductos puede disminuirse si el peróxido primario es hidrogenado selectivamente en primer lugar sobre un catalizador Pd/C o Pd/titania y luego la mezcla reaccionante, después de concentración por destilación y ruptura ácida del peróxido, es nuevamente hidrogenada sobre el mismo tipo de catalizador en condiciones algo más severas. El cimeno así reformado aumenta el rendimiento de cresol (basado en el cimeno consumido) hasta un 80-85 %.

Cuando se utiliza *p*- o *m*-cimeno puros, se evita el alto costo de reciclado e isomerización requerido en presencia de *o*-cimeno, y *m*-cresol y *p*-cresol pueden ser obtenidos de manera directa. Por ejemplo, hasta 1972, Hercules Powder Co. operaba una planta en Gibbstown, Estados Unidos para la producción de *p*-cresol a partir de *p*-cimeno obtenido de terpenos naturales [64].

Debido a la proximidad de los puntos de ebullición de los isómeros del cimeno, el *m*-cimeno, a lo sumo, puede ser aislado a un costo razonable de la mezcla de cimenos resultante de la propilación del tolueno [65]. Sin embargo, *m*-cimeno y *p*-cimeno puros pueden obtenerse según el proceso UOP Cymex de *p*-cimeno-tamiz molecular selectivo 13X usando tolueno como agente de desorción [66]. El proceso corresponde a UOP's Parex para la separación de *p*-xileno a partir de aromáticos C₈. Una planta cimeno-cresol, basada en el proceso UOP y tecnología Hercules Powder, para la producción de *m*-cresol puro y *p*-cresol (para producir luego el antioxidante 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (BHT)) fue inaugurada en 1986 por Beijing Yanshan Petrochemical Corp. en China (capacidad 20000 t/a). Pero actualmente estas

instalaciones son utilizadas también para la producción de fenol por el proceso de cumeno [67].

I.2.4.4. Metilación de fenol

Con respecto a la alquilación de fenol con metanol cabe mencionar que durante la década del '80 y a principios de los '90, científicos de todo el mundo mostraron un gran interés en el estudio de esta reacción, particularmente en fase gas, utilizando distintos catalizadores. Así, actualmente el *o*-cresol y el 2,6-xilenol se obtienen casi exclusivamente por este método empleando catalizadores básicos como MgO u MgO modificado con otros óxidos y temperaturas del orden de los 673-773 K. Esta reacción es altamente *orto*-selectiva y se obtiene *o*-cresol y 2,6 xilenol con elevados rendimientos a nivel industrial. Sin embargo, no es utilizada para la producción de los demás isómeros de cresol, es decir, *m*-cresol y *p*-cresol [26].

Según lo expuesto anteriormente, la alquilación de fenol con metanol aún no es empleada industrialmente para la producción de *p*-cresol y nuestros esfuerzos se orientarán a tratar de encontrar catalizadores lo suficientemente activos y selectivos de manera de que hagan rentable esta nueva ruta de obtención de *p*-cresol.

I.2.5. Plantas productoras de *p*-cresol

Luego de una exhaustiva búsqueda bibliográfica en enciclopedias y particularmente en Internet, podemos numerar una serie de plantas productoras y comercializadoras de nuestro producto de interés: *p*-cresol. Ninguna de estas empresas se encuentra radicada en nuestro país, perteneciendo su mayoría a USA, Japón, Inglaterra, Alemania y China, entre otros países.

Merisol

Merisol [68] nace en 1997 por la unión de dos industrias dedicadas a la producción de ácidos cresílicos: Merichem Company y Sasol Ltd. Merichem producía cresoles, tanto mezclas como los distintos isómeros puros a partir de fuentes naturales. Sasol es el mayor proveedor de las materias primas para la producción de cresoles.

Merisol opera principalmente en sus dos mayores plantas para la producción de cresoles: Greens Bayou Plant en Houston, Texas, y Sasolburg Plant cerca de Johannesburg, Sudáfrica. El grupo Merisol también incluye Merisol Antioxidantes, el mayor productor de BHT (producido a partir de *p*-cresol), localizado en Oil City, Pennsylvania.

Las materias primas para la producción de cresoles en Merisol provienen de muchas fuentes en todo el mundo, destacándose entre ellas plantas de combustibles sintéticos, refinerías de petróleo y operaciones de coquización de hulla. La producción de *meta* y *para*-cresol puros es el resultado de un emprendimiento conjunto entre Sumitomo Chemicals de Japón y Merisol.

Sumitomo

Los orígenes de Sumitomo Chemical [69] se remontan a 1913, cuando la compañía usaba emisiones de dióxido de azufre de la mina de cobre Besshi, en la región japonesa de Shikoku, para producir fertilizantes de superfosfato cálcico, reduciendo así la polución ambiental y contribuyendo a la mejora de las cosechas de productos de agricultura.

Actualmente el grupo Sumitomo Chemical incluye unas 100 compañías que operan en todo el mundo dentro de cinco sectores comerciales: productos químicos

básicos, productos petroquímicos y plásticos, productos de química fina, agroquímicos y productos farmacéuticos.

La producción de *p*-cresol emplea como materia prima tolueno. Adicionalmente a la producción de *p*-cresol, en enero de 2001, Sumitomo Chemical Company y Merisol se han unido para construir y operar una nueva planta en Sasolburg, Sudáfrica para obtener resinas *o*-cresol Novolac (OCN). El costo de la nueva planta fue estimado en US\$6 millones. Esta empresa fabrica OCN para Sumitomo, utilizando *o*-cresol como materia prima suministrado por Merisol y utilizando tecnología de Sumitomo.

Lanzhou Changxing Petrochemical

Fundada in 1992 y radicada en la ciudad de Lanzhou, provincia de Gansu, China, la planta petroquímica Lanzhou Changxing Petrochemical [70] produce y comercializa *p*-cresol. La planta abarca una superficie de 22000 m² y tiene cerca de 200 empleados.

Desde 1997 produce 1500 ton/año de *p*-cresol (pureza 96 %). En 1999, de acuerdo a los requerimientos de pureza exigidos por USA y la unión Europea para el *p*-cresol, comenzaron la reconstrucción de la planta para obtener 13000 ton/año de cresol con más alta pureza. En una primera etapa se pudieron obtener exitosamente 6000 ton/año de *p*-cresol con una pureza mayor al 99.7%, constituyéndose así en la primera industria China que pudo solucionar los problemas que acarrea la variabilidad del grado de pureza del producto obtenido. Esta empresa posee certificación ISO 9001:2000, ISO 24001 EM y ISO 28001 PSM.

El *p*-cresol se exporta a Gran Bretaña, Alemania, India y Bélgica. Debido a la alta pureza del *p*-cresol obtenido, éste puede ser utilizado en la industria farmacéutica tanto en USA como en la Unión Europea.

El *p*-cresol que producen es de tres clases distintas según el uso al cual esté destinado: dos grados farmacéuticos de distinta pureza y un grado industrial.

Cabe remarcar que esta empresa produce también *o*-cresol con una pureza del 99 %, fenol con pureza de aproximadamente 90 % y una mezcla de cresoles rica en *p*-cresol.

Las materias primas empleadas son: tolueno, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio.

Shandong Reipu Chemicals

Shandong Reipu Chemicals Co. [71], es otra importante industria que produce *p*-cresol a nivel mundial y se encuentra localizada en Yancheng, China.

Los principales productos que se obtienen en dicha planta son *p*-cresol utilizado como intermediario farmacológico, ácido ascórbico utilizado como aditivo alimentario y sorbato de potasio. Emplean una avanzada técnica de rectificación para la producción de *p*-cresol cumpliendo así los más altos estándares de pureza. Actualmente estos productos tienen una importante participación en el mercado local y son exportados a Europa, USA, Japón, Corea y otros países. La exportación representa más del 60 % de las ventas totales, convirtiendo a la empresa en una fuente de ingresos de exportación importante en Dezhou, en la provincia de Shandong.

A mediados del 2000 la empresa decidió invertir en un proyecto de una planta de 2000 ton/año de *p*-cresol de alta pureza para satisfacer las necesidades del mercado. Se introdujeron tecnologías avanzadas que permiten obtener un producto de 99.99 % de pureza. En el año 2001 la compañía invirtió nuevamente en la construcción de una tercera planta de producción (5000 ton de *p*-cresol/año), basándose en la experiencia previa adquirida.

Luego de las dos expansiones, la producción anual fue incrementada a 10000 ton de *p*-cresol.

Bayer

Bayer [72, 73] produce también *p*-cresol a nivel mundial utilizando tolueno como material prima.

Actualmente la mayor parte de Bayer Chemicals y parte de Bayer Polymers se unieron para formar una nueva compañía llamada Lanxess, la cual opera desde julio de 2004. Esta nueva compañía tiene sede en Pittsburgh y cuenta con 2100 empleados, produciendo más de 5000 diferentes productos en seis diferentes plantas ubicadas en distintas ciudades de Estados Unidos.

Jingma Chemicals Ltd

Esta industria química radicada en China [74] también produce *p*-cresol, junto con muchísimos otros productos. No existe información disponible acerca del modo de obtención y pureza del producto obtenido.

Se trata de una de las empresas privadas de mayor crecimiento en China, y trabaja en colaboración con la Universidad de Zhejiang y la Universidad Tecnológica de Zhejiang. Posee actualmente dos plantas. Toda la producción está destinada principalmente a fármacos y agroquímicos.

Degussa (ex-Laporte)

Laporte era una compañía dedicada a la producción de diferentes químicos con 42 plantas en varios países y sede en Londres. Dentro de los muchos productos obtenidos se encuentra también el *p*-cresol y demás isómeros [75, 76].

En la actualidad Degussa (ex-Laporte) produce 16000 ton/año de *p*-cresol en su planta de química fina ubicada en Knottingley, Inglaterra.

Konan Chemical Manufacturing Co

Konan Chemical Manufacturing Co. Ltd [77], ubicada en Yokkaichi-Shi, Mie, Japón también produce *p*-cresol desde el año 1959 junto con ácido *p*-toluensulfónico monohidratado. En 1969 comenzaron a producir también *p*-etilfenol y actualmente producen también 2,4-xilenol.

El *p*-cresol obtenido puede ser de dos grados de pureza distintos: con pureza > 99.5 % para uso farmacológico y con pureza > 90 % para la fabricación de resinas fotorresistentes y antioxidantes.

PMC (ex – Sherwin-Williams)

PMC [78, 79], ex Sherwin-Williams, produce 18000 t/año de *p*-cresol por el método de fusión alcalina de toluensulfonatos [26]. Produce también BHT, el cual se obtiene empleando *p*-cresol como materia prima.

Atul (ex- Honshu Chemical Industry)

Esta empresa produce *p*-cresol por el método de fusión alcalina de toluensulfonatos [26].

Esta compañía [80, 81] inició sus actividades en 1975 en Ahmedabad, Japón, produciendo cresol sintético y sus subproductos como sulfato y sulfito de sodio, yeso, carbonato de sodio, colorantes y otras drogas, productos químicos y fármacos. Posteriormente se establecieron convenios con compañías japonesas para la provisión de know-how e ingeniería básica para plantas de producción de cresoles sintéticos por

sulfonación. En 1994 se comenzó la instalación de plantas de producción de *para*-cresidina y *para*-anisaldehído obtenido empleando *p*-cresol como materia prima. En 1996 se instaló una nueva planta para la producción de 3000 ton/año de *p*-cresol con una pureza del 99 %.

A continuación se informan dos compañías que si bien no producen específicamente el isómero *p*-cresol, producen *o*-cresol empleando la reacción que nos ocupa en esta tesis: alquilación de fenol con metanol.

General Electric

General Electric [82] produce *o*-cresol y 2,6-xilenol por metilación de fenol en fase gas en su planta de Selkirk, Nueva York. Además, esta compañía es productora de materiales de alta performance como plásticos industriales, resinas para productos de telecomunicación, televisión y autopartes, y muchos otros productos.

Nippon Crenol (Japón)

Formada por la unión de Asahi Chemical Industry y Nipón Steel Chemical Company), produce *o*-cresol y 2,6 xilenol por metilación de fenol [83].

Asahi Kasei Corporation comenzó la producción de 2,6-xilenol a fines de 1984, usando tecnología propia. Mediante un emprendimiento conjunto con Nipón Steel Chemical Co., se logró la producción de 2,6-xilenol y *o*-cresol en un mismo proceso utilizando un reactor de lecho fluidizado, usando como materia prima metanol y fenol.

En conclusión, nuestra búsqueda bibliográfica sobre las empresas productoras de *p*-cresol a nivel mundial nos muestra que no existe ninguna planta productora de

cresoles en Argentina (ni en Sudamérica), estando las principales plantas ubicadas en USA, Japón, Inglaterra, Alemania y China, entre otros países. Además, ninguna de estas compañías utiliza la alquilación de fenol con metanol para la obtención de *p*-cresol, sino que en su mayoría emplean el método antes descripto de la fusión alcalina de toluensulfonatos, el cual requiere de 4 etapas, emplea líquidos altamente corrosivos y de manejo peligroso, y produce una elevada cantidad de sulfito de sodio como subproducto el cual es perjudicial para el medio ambiente.

I.2.6. Estudio del mercado

I.2.6.1. Cresoles

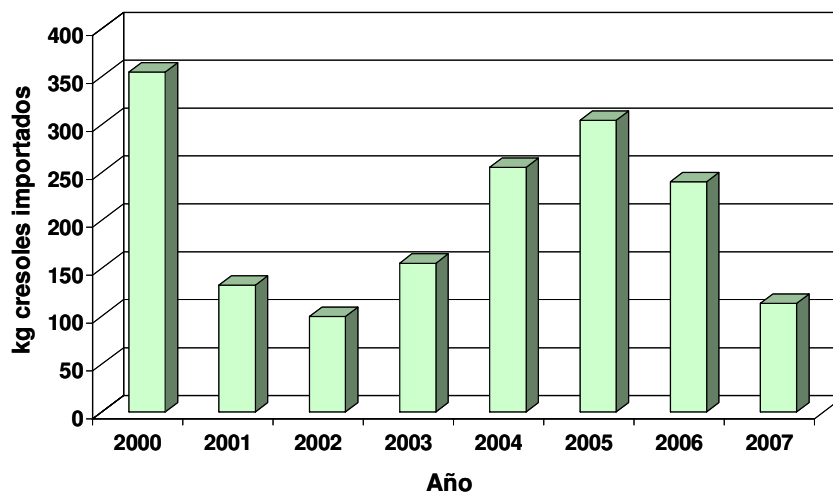
La producción total de cresoles durante 1998 en USA, Europa, Japón y Sudáfrica fue estimada en 175000 toneladas, de las cuales 105000 ton se obtuvieron por vías sintéticas y el resto corresponde a cresoles naturales los cuales se obtuvieron a partir de carbón y efluentes de refinerías [26]. En ese año, aproximadamente 42000 toneladas fueron producidas en USA, 50000 toneladas en Europa, 58000 toneladas en Japón y cerca de 25000 ton en Sudáfrica.

Tal como se mencionó anteriormente, no existen plantas productoras de cresol en el país, por lo tanto todo el cresol empleado a nivel nacional para la síntesis de numerosos productos de Química Fina es importado. A continuación se presentan datos estadísticos obtenidos de los registros de aduana respecto de las importaciones de cresoles en Argentina entre los años 2000 y 2007. En la Tabla I-5 se informan los kg de cresol importados por año, el monto FOB (en dólares) que se pagó por esas cantidades y un precio promedio por kg de cresol.

Tabla I-5. Importaciones de cresoles en Argentina durante los años 2000-2007

Año	Cresoles importados (kg)	Precio FOB (USD)	Precio promedio por kg de cresol (USD/kg)
2000	354.72	5046.94	14.22
2001	132.43	2643.7	19.96
2002	99.82	1745.35	17.49
2003	155.29	2393.24	15.41
2004	255.04	5365.57	21.04
2005	304.31	6705.76	22.03
2006	204.05	5338.38	22.24
2007	113.2	2417.85	21.36

En las Figuras I-5 y I-6 se muestra esquemáticamente la variación en la cantidad de cresoles importados durante estos 8 años y su precio.

**Figura I-5.** Importación de cresoles en Argentina

Fuente: www.scavage.com, www.afip.gov.ar

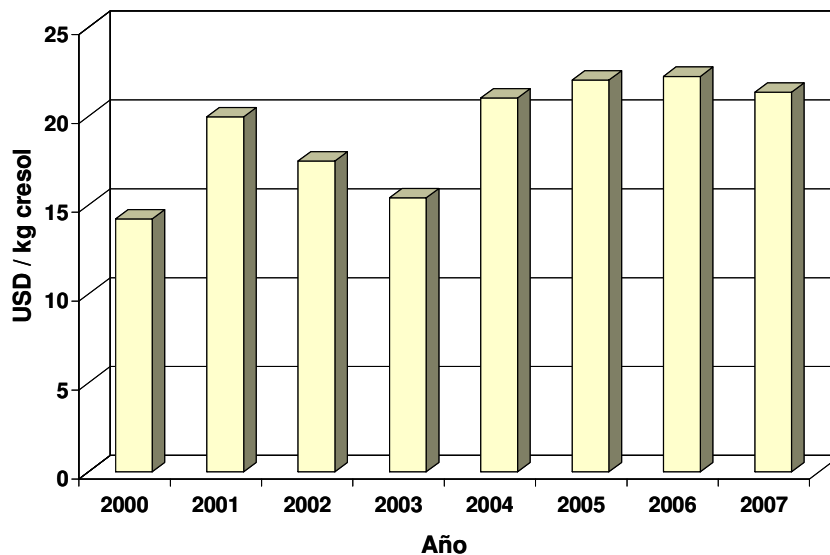


Figura I-6. Precio promedio por kg de cresol importado durante los años 2000-2007

Fuente: www.scavage.com, www.afip.gov.ar

De los datos obtenidos de los registros aduaneros se deduce que las cantidades de cresoles importados por Argentina entre el año 2000 y hasta mayo de 2007 oscila entre los 100 y 350 kg anuales registrándose los mayores consumos de cresol en los años 2000 y 2005. Los principales importadores son las siguientes empresas: Merck Química Argentina, Sigma-Aldrich Argentina, Interchemistry S.A., Firmenich Saicyf, Aventis Pharma S.A. y P. Robertet Arg. SAIC entre otros.

En cuanto al costo de los cresoles, se debe recordar que el precio varía mucho según se trate de mezclas de isómeros o de un isómero puro dependiendo a su vez fuertemente del grado de pureza requerido. Tal como se mencionó anteriormente, la dificultad de separación de los isómeros *para* y *meta* encarece el precio de estos productos. Por lo tanto, los costos informados en la Figura I-6 son un promedio de las diferentes importaciones realizadas en Argentina, lo cual supone que el costo de *p*-cresol de alta pureza importado para ser utilizado como materia prima de numerosas

síntesis de productos de Química Fina será mayor que este promedio que incluye también mezclas de cresoles. A modo de ejemplo, podemos mencionar que durante los años 2005 y 2006, ciertas empresas argentinas han importado *p*-cresol de elevada pureza pagando más de 90 USD por kg de *p*-cresol.

Según los resultados mostrados en la Figura I-6 podemos ver que el precio promedio de importación de los cresoles no sufrió grandes variaciones entre el año 2004 y el día de hoy, y es algo mayor a 20 USD/kg cresol, lo cual ubica a nuestro producto de interés dentro de la clasificación de especialidades o producto de Química Fina.

I.2.6.2. Fenol y metanol

Se realizó también una búsqueda bibliográfica a fin de estudiar el mercado de nuestros productos de partida, es decir, fenol y metanol. Se encontró que no se produce fenol en el país y todo lo que se consume en Argentina se importa tal como ocurría en el caso de los cresoles. En cambio, existen empresas en el país que producen metanol, con lo cual en el mercado del metanol existe tanto la producción local como la importación y exportación del mismo. Los dos principales productores de metanol radicados en el país son: Repsol YPF con una capacidad de producción de 400000 ton/año y LD Manufacturing con una capacidad de producción de 50000 ton/año (ambos valores informados en [84] para el año 2005). Ambas empresas emplean el proceso Lurgi para la obtención de metanol empleando gas natural como materia prima. En las Figuras I-7 y I-8 se grafican las cantidades de nuestros reactivos que se producen, importan o exportan en nuestro país. No se observan variaciones importantes en las cantidades de fenol importadas entre los años 1996 y 2004, siendo entre 14000 y 160000 ton la cantidad de fenol que ingresó al país por año. Respecto del metanol, entre los años 1995 y 2001 se registró una tendencia creciente en la cantidad de metanol importado, cayendo

a partir de ese año y hasta la fecha este ingreso de metanol al país, a la vez que aumentó enormemente la cantidad de metanol producida en Argentina y exportada al exterior. Así, en los años 2003, 2004 y 2005 se produjeron alrededor de 430000 ton/año de metanol y se exportaron casi 300000 ton/año.

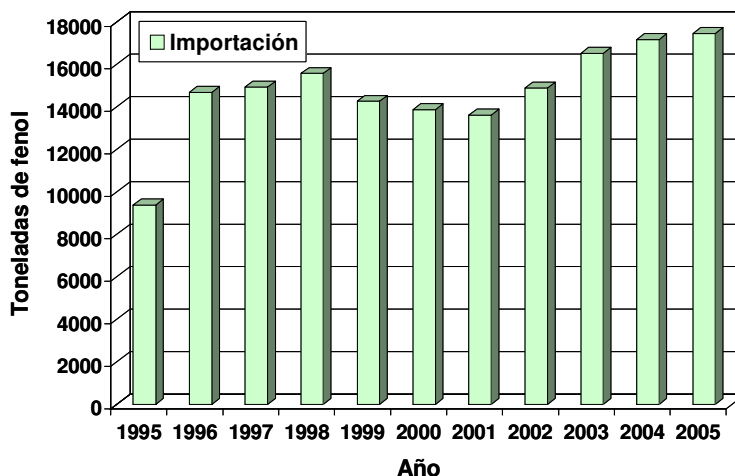


Figura I-7. Toneladas de fenol importadas en Argentina entre los años 1995 y 2005.

Fuente: Información estadística de la Industria Petroquímica y Química de la Argentina
26° Edición – Año: 2006 – Instituto Petroquímico Argentino

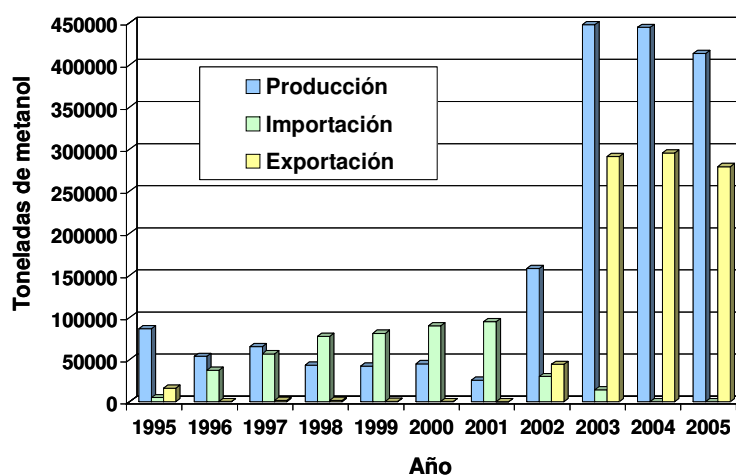


Figura I-8. Toneladas de metanol producidas, importadas y exportadas en Argentina entre los años 1995 y 2005.

Fuente: Información estadística de la Industria Petroquímica y Química de la Argentina
26° Edición – Año: 2006 – Instituto Petroquímico Argentino

En las Figuras I-9 y I-10 se muestra la variación de los precios promedios en USD/ton del fenol y del metanol, respectivamente durante los años 1995 y 2005.

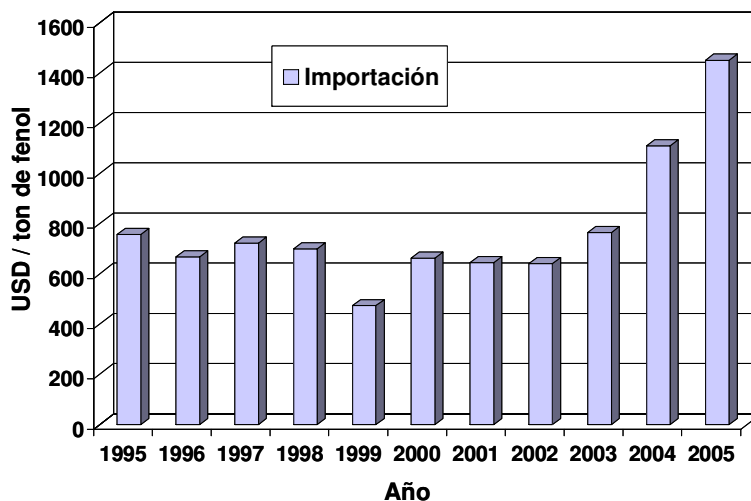


Figura I-9. Precio (en dólares por tonelada) del fenol importado por Argentina entre los años 1995 y 2005.

Fuente: Información estadística de la Industria Petroquímica y Química de la Argentina
26° Edición – Año: 2006 – Instituto Petroquímico Argentino

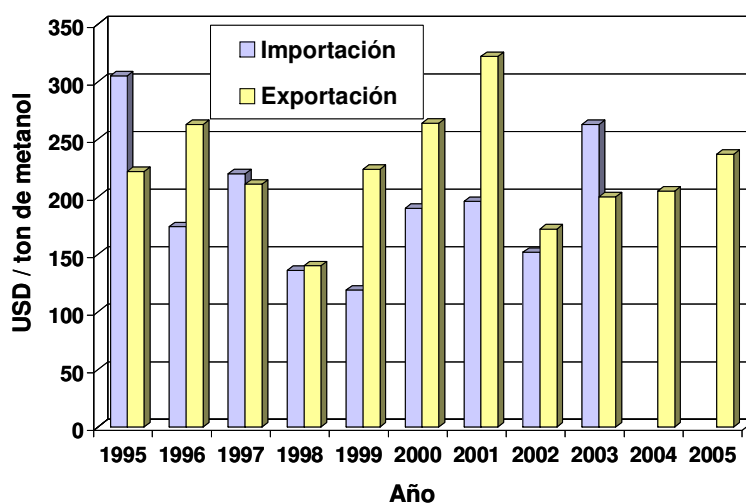


Figura I-10. Precio (en dólares por tonelada) del metanol importado y exportado por Argentina entre los años 1995 y 2005.

Fuente: Información estadística de la Industria Petroquímica y Química de la Argentina
26° Edición – Año:2006 – Instituto Petroquímico Argentino

El precio de fenol importado entre los años 1995 y 2003 fue cercano a los 600 USD/tonelada, registrándose un importante aumento en su precio durante el año 2004 y 2005 (durante el año 2005 el precio promedio del fenol importado fue aproximadamente 1400 USD/tonelada). Respecto del metanol podemos decir que el precio promedio entre el metanol importado y exportado osciló entre 140 y 300 USD/tonelada entre los años 1995 y 2005.

Así, podemos concluir que existe una diferencia importante de costos entre nuestras materias primas (fenol y metanol) y nuestro producto de interés *p*-cresol, lo cual podría hacer rentable la obtención del mismo mediante alquilación de fenol con metanol.

Debido a que el proceso empleado en la actualidad a nivel mundial para producir *p*-cresol es la fusión alcalina de toluensulfonatos que emplea como materia prima el tolueno (junto con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio), se buscó también información respecto del mercado de dicho producto. A diferencia del fenol, existen plantas productoras de tolueno en el país entre las cuales se destacan: Petrobras Energía S.A. con una capacidad de producción de 150000 ton/año y Repsol YPF con una capacidad de 120000 ton/año (ambos valores informados en [84] para el año 2005). El proceso de obtención de tolueno empleado por las dos empresas mencionadas emplea nafta cruda como materia prima. La producción nacional de tolueno entre los años 1997 y 2005 fue aproximadamente de 150000 ton/año. El precio promedio del tolueno entre los 1995 y 2003 fue cercano a 300 USD/tonelada, registrándose un importante aumento en los años 2004 y 2005 donde la tonelada de tolueno pasó a costar aproximadamente 550 USD. Este análisis pone de manifiesto que el tolueno es una materia prima más barata que el fenol y que además, se produce en nuestro país. Pero no hay que olvidar que la síntesis de *p*-cresol partiendo de tolueno involucra 4 etapas lo cual encarece el proceso, requiere

del uso de ácidos y bases extremadamente tóxicos y corrosivos (NaOH y H₂SO₄) y produce grandes cantidades de sulfito en solución como subproducto.

I.3. Objetivo de la tesis

Como se analizó previamente, la tecnología actual para producir *p*-cresol (fusión alcalina de toluensulfonatos) es altamente nociva para el medio ambiente debido a los subproductos que se forman inevitablemente. Además, el proceso emplea reactivos altamente corrosivos y de manejo peligroso. El objetivo del presente trabajo de tesis es entonces, desarrollar un nuevo proceso para la síntesis de *p*-cresol que disminuya o, si es posible, elimine el problema de contaminación ambiental, siendo a la vez económicamente competitivo. Específicamente, se estudiará la síntesis catalítica heterogénea de *p*-cresol mediante la alquilación de fenol con metanol en fase gas.

Esta reacción se emplea actualmente para producir *o*-cresol y 2,6-xilenol con elevada selectividad empleando sólidos básicos como catalizadores a temperaturas de alrededor de 673 K. Sin embargo, existen estudios que señalan que pueden obtenerse distintos productos (anisol, *o*-, *m*- y *p*-cresol, xilenoles y metilanosoles) empleando sólidos ácidos a temperaturas entre 473 y 573 K. No obstante, las selectividades y rendimientos hacia *p*-cresol alcanzados hasta el momento resultan aún muy bajos para que el proceso comercial sea rentable ya que si éste no es altamente selectivo, los costos de separación son muy elevados.

Por lo tanto, se investigará el empleo de distintos sólidos ácidos en la metilación de fenol y las condiciones de reacción más adecuadas con el objetivo de obtener catalizadores que sean altamente activos y selectivos hacia nuestro producto de interés. Un esquema simplificado de la reacción involucrada en la síntesis de *p*-cresol a partir de fenol y metanol se muestra en la Figura I-11.

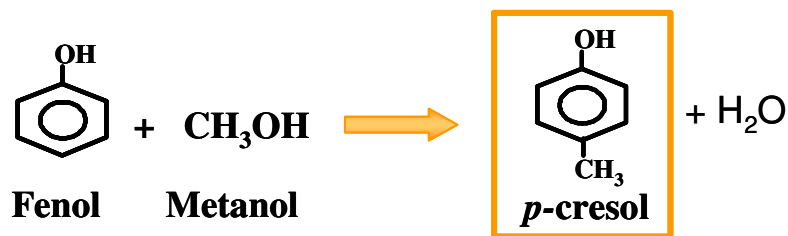


Figura I-11. Formación de *p*-cresol por alquilación de fenol con metanol

Entre los distintos productos de reacción que pueden formarse junto con *p*-cresol se destacan: anisol (producto de la O-alkilación de fenol), *o*-cresol, *m*-cresol (productos de la C-alkilación del fenol, al igual que el *p*-cresol), xilenoles (productos dialquilados formados por la introducción de dos grupos metilos en el anillo aromático del fenol) y metilanoles (productos de la C-alkilación de una molécula de anisol). En la Figura I-12 se muestran las moléculas de los posibles productos a obtener además de *p*-cresol.

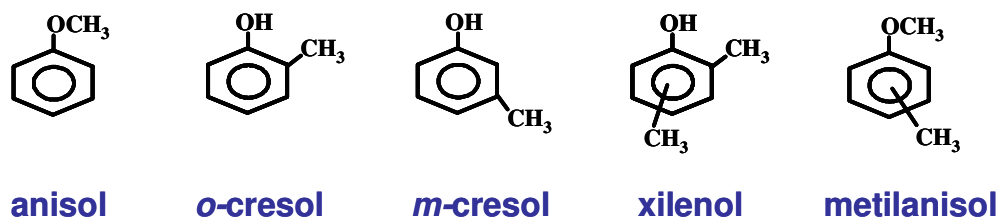


Figura I-12. Moléculas de distintos productos de la alquilación de fenol

Por lo tanto, en la presente Tesis se realizará un detallado estudio de la alquilación de fenol con metanol sobre diferentes catalizadores sólidos ácidos con el fin de favorecer la formación de *p*-cresol. Para lograr este objetivo, se estudiará el mecanismo de la reacción en cuestión y se determinarán cuáles son los requerimientos que debe reunir el catalizador, tanto estructurales como de naturaleza y fuerza ácida superficial, para promover la formación selectiva de *p*-cresol.

Referencias del Capítulo I

- [1] R. A. Sheldon, Chem. Ind. (1992) 906.
- [2] K. Tanabe, W.F. Hölderich, Appl. Catal. A:Gen 181 (1999) 399.
- [3] J. Weitkamp, Solid State Ionics 131 (2000) 175.
- [4] R.M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolite" (1985), Department of Chemistry, Imperial College of Science and Technology, London.
- [5] W. Löwenstein, Am.Mineralogist 39 (1954) 92.
- [6] M. Moritoki T. Fujikawa, Process Technol. Proc. 1984, Vol. 2, Ind. Crist, 369.
- [7] Sumitomo Chemical Co., DE 2 530 859, 1975.
- [8] L. Ma, C. Xu, S. Zhang, H. Ma, J. Pang, Chem. Abstr. 126 (1997) 173.
- [9] Universal Oil Prod. Co., US 3 969 422, 1966.
- [10] Bayer AG, EP 552 633, 1993.
- [11] Mitsui Petrochem. Ind., JP 82 59 824, 1980; Chem. Abstr. 97 (1982) 127.
- [12] Toray Ind. Inc., DE 3 327 146, 1982.
- [13] R. W. Neuzil, D. H. Rosback, R. H. Jensen, J. R. Teague, A. J. de Rosset, Chemtech 10 (1980) 498.
- [14] Pure Oil Co., US 3 031 383, 1959.
- [15] R. Rigamonti, G. Schiavino, Chim. Ind. 36 (1954) 611.
- [16] Koppers Co., US 4 267 389, 1979.
- [17] Koppers Co., US 4 267 390, 1979.
- [18] Koppers Co., US 4 267 391, 1979.
- [19] Koppers Co., US 4 267 392, 1979.
- [20] Koppers Co., US 4 394 526, 1980.
- [21] A. Dierichs, R. Kubika, Phenole und Basen, Akademie Verlag, Berlin 1958.
- [22] S. N. Vyas, S. R. Patwardhan, M. M. Bhave, Sep. Sci. Technology 16 (1981) 377.
- [23] Y. Muramoto, H. Asakura, Chem. Abstr. 83 (1975) 113.
- [24] Koppers Co., US 3 785 776, 1972.
- [25] W. Weinrich, Ind. Eng. Chem. 35 (1943) 264.
- [26] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed en CD rom, (2004).
- [27] B.M. Devassy, G.V. Shanbag, F. Lefebvre, S.B. Halligudi, J. Mol. Catal. A. 210 (2004) 125.
- [28] S. Sarish, B.M. Devassy, S.B. Halligudi, J. Mol. Catal A: Chem. 235 (2005) 44.

- [29] <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/druginfo/medmaster/a684027-es.html>
- [30] Y-F Ji, Z-M Zong, X-Y Wei, *Synth. Commun.* 32(18), (2002) 2809.
- [31] K. Nishizawa, K. Hamada, T. Aratani, *European Patent* 12,939 (1979).
- [32] D.S. Kim, S.H. Chang, W.S. Ahn, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 179 (2002) 175.
- [33] G. Zhenghong, S.Y. Jing, W. Siping, Y. Ping, *Appl. Catal. A: Gen.* 209 (2001) 27.
- [34] M.V. Landau, M.L. Kaliya, M. Herskowitz, *Appl. Catal. A: Gen.* 208 (2001) 21.
- [35] S. W. Eglund, R. S. Aries, D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 189.
- [36] D. McNeil, *Chem. Eng. Monogr.* 15 (1982) 209.
- [37] H. Wang, C. Xu, D. Zhang, *Chem. Abstr.* 129 (1998) 330.
- [38] G. D. Kharlampovich, *Khim. Promst. (Moscow)* 44 (1968) 16.
- [39] G.D. Kharlampovich, V. F. Kollegow, *Khim. Tekhnol., Resp. Mezhved. Nauchno.-Tekh. Sb.* 5 (1966) 77.
- [40] Tennessee Corp., US 2 828 333, 1956; US 2 841 612, 1956.
- [41] A.A. Spryskow, Z.O. Khim. 30 (1960) 2449-2453; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 16 464.
- [42] Honshu Chem. Ind. Co., JP 70 28 976, 1967; *Chem. Abstr.* 74 (1971) 12 828.
- [43] Bayer AG, EP586918, 1993 (H. Schrage, H. Fiege).
- [44] Bayer AG, EP292824, 1988 (F.-J. Mais, H. Fiege, K. Röhlk, K. Wedemeyer).
- [45] Bayer AG, EP368063, 1989 (F.-J. Mais, H. Fiege).
- [46] R. N. Shreve, C. J. Marsel, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 254.
- [47] O. Lindner, *Chem. Ing. Tech.* 36 (1964) 769.
- [48] Bayer AG, DE 29 04 831, 1979.
- [49] A. T. Bottini, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 1458.
- [50] M. Zoratti, J. F. Bunnet, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1769.
- [51] Dow Chem. Co., US 4 001 340, 1975.
- [52] Dow Chem. Co., US 1 959 283, 1930; US 2 126 610, 1933.
- [53] Asahi Chem. Ind., JP 69 17 372, 1967; *Chem. Abstr.* 71 (1969) 112 620.
- [54] Frontier Chem. Co., US 3 413 341, 1965.
- [55] Bayer AG, DE19633808, 1996 (D. Bielefeld, M. Jautelat, V. Handschuh).
- [56] Sumitomo Chem. Co., DE 18 03 036, 1968.
- [57] Sumitomo Chem. Co., DE 23 25 354, 1973.
- [58] Hercules Powder, GB 754 872, 1954.
- [59] R. H. Allen, T. Alfrey, L. D. Yats, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 42.
- [60] R. H. Allen, L. D. Yats, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2799.

- [61] H. Boardman, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 1376.
- [62] G. D. Serif et al., Can. J. Chem. 31 (1953) 1229.
- [63] R.S. Sushko, V.N. Kiva, Vses. Konf. Teor. Prakt. Rektifikatsii, [Dokl.] 3rd ed., vol. I, E. G. Melamed (ed.), 1973, pp. 177–180; Chem. Abstr. 88 (1978) 63 599.
- [64] Chem. Eng. News 1953, 246; 1964, 29.
- [65] Cosden Oil & Chemical Co., DE 22 47 308, 1972.
- [66] R.W. Neuzil, D.H. Rosback, R.H. Jensen, J.R. Teague, A.J. de Rosset, Chemtech 10 (1980) 498.
- [67] "Coproductión of Phenol and Acetone in the m-Cresol Unit of the Yanshan Petrochemical Corp.", China Chem. Rep., (1995) no. 17, 10 Sept., p. 6.
- [68] <http://www.merisol.com>
- [69] <http://www.sumitomo-chem.co.jp/english/company/index.html>
- [70] <http://www.chemchangxing.com>
- [71] <http://www.rpchem.com>
- [72] <http://www.chembuyersguide.com/partners/bayer.html>
- [73] <http://www.us.lanxess.com/about%5Fus/lanxess%5Foverview/index.cfm>
- [74] <http://www.jmcchem.com/INTERMIDATES.htm>
- [75] http://www.morningsun.net/stories/101900/loc_1019000009.shtml
- [76] http://www.finechemicals.de/service/raschig_seite2.htm
- [77] <http://www.konan-japan.com/>
- [78] <http://www.pmcsg.com/aboutus/index.asp>
- [79] http://www.pmcglobalinc.com/pmcglobal/pmc_frame.htm
- [80] <http://www.atul.co.in>
- [81] <http://www.chemchannels.com/chemchannel/homepage>
- [82] <http://www.plastics-technology.com/projects/selkirk/>
- [83] <http://www.akchem.com/emt/eng/common/xylenol.html>
- [84] Información estadística de la Industria Petroquímica y Química de la Argentina - 26° Edición – Año: 2006 – Instituto Petroquímico Argentino

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1. Reacciones de alquilación en Química Fina

Las reacciones de alquilación son de gran interés en Química Fina. En particular, los productos de alquilación de moléculas aromáticas son intermediarios valiosos en numerosas síntesis de antioxidantes, fármacos, perfumes, aromatizantes y agroquímicos. Una gran variedad de alquilaciones se llevan a cabo en la actualidad a nivel industrial, tal como se ejemplifica en la Tabla II-1 [1].

Tabla II-1. Ejemplos de procesos industriales de alquilación

Tipo de reacción	Descripción del proceso industrial
Alquilación de aromáticos	
Benceno y etileno para dar etilbenceno	a) Fase líquida, 358-368 K, 1 bar, catalizadores: AlCl_3 (BASF, Dow), zeolitas (Lummus, Unocal, UOP), zeolita MCM22 (EBMax, Mobil) b) Fase gas, 523-723 K, 10-80 bar, catalizadores: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Koppers), $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ (UOP), $\text{BF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (UOP, Alkar process), zeolita ZSM5 (Mobil/Badger)
Benceno y propeno para dar cumeno	a) Fase líquida, 308-343 K, 5-10 bar, catalizadores: ácido fosfórico sólido (UOP), AlCl_3 (Monsanto/Kellog), H_2SO_4 (proceso Hock) b) Tecnología empleando zeolitas (Mobil, UOP-QMax, CD-Tech, Dow/Kellog y Enichem)
Benceno y propeno para dar <i>p</i> -diisopropilbenceno	Fase líquida, 423-523 K, 1 bar, catalizadores: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Shell), zeolitas.
Benceno y olefinas $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ (o cloruros de alquilo) para dar alquilbencenos	Fase líquida, 283-353 K, 1 bar, catalizadores: HF, H_2SO_4 , AlCl_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fluorada (UOP-Detal)

Alquilación de fenoles	
Fenol y olefinas C ₆ -C ₂₀ para dar alquifenoles	a) Fase líquida, 293-373 K, 1-20 bar, catalizadores: BF ₃ , H ₂ SO ₄ soportado, resinas de intercambio iónico b) Fase gas, 573-673 K, 1-30 bar, catalizadores: BF ₃ soportado, H ₃ PO ₄ soportado, SiO ₂ -Al ₂ O ₃ .
Fenol y metanol para dar <i>o</i> -cresol	Fase líquida, 573-633 K, 40-70 bar, catalizadores: SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , ZnBr ₂ -HBr
Fenol y acetona para dar bisfenol A	323 K, catalizadores: H ₂ SO ₄ , HCl, resinas de intercambio catiónico
N-alquilaciones	
Amoníaco y metanol para dar metilaminas	623-673 K, catalizadores: SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , H ₃ PO ₄ soportado
O-alquilaciones	
Metanol e isobuteno para dar metil-terbutil-éter	< 373 K, catalizadores: resinas de intercambio aniónico
Alquilaciones metálicas	
Aleación Na/Pb y RCl para dar PbR ₄	343 K, sin catalizador

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 en general tienden a incrementar el carácter nucleofílico del sustrato (catalizadores básicos) o el carácter electrofílico del reactivo (catalizadores ácidos).

II.2. Búsqueda de *para*-selectividad en reacciones de alquilación

A continuación se enumeran algunos ejemplos de productos importantes obtenidos por alquilación *para*-selectiva con el objetivo de mostrar la importancia del empleo de condiciones de reacción adecuadas de manera de favorecer la formación de un isómero (el isómero *para* en este caso) frente a los demás productos.

El *p*-xileno se obtiene por alquilación de tolueno con metanol y luego de ser convertido a ácido tereftálico es el componente mayoritario de las fibras de poliéster [2]. El ácido *p*-*tert*butilbenzoico y el *p*-*tert*butilbenzaldehído, los cuales son extensamente utilizados en perfumería y en la industria de los plásticos [3], pueden obtenerse mediante alquilación de tolueno con *tert*butanol y posterior oxidación. Al emplear isopropanol como agente alquilante se obtiene el *p*-cimeno. Entre sus aplicaciones más importantes se puede mencionar su uso para enmascarar olores en productos industriales, como intermediario en la producción de perfumes, pesticidas y fungicidas y, previa oxidación, se emplea como antioxidante [1]. Otra molécula aromática muy utilizada en este tipo de reacción es el fenol, el cual puede ser alquilado por numerosas moléculas. Si se emplea *tert*butanol, se obtiene *p*-*tert*butil fenol, el cual se utiliza en la síntesis de numerosos agroquímicos, fragancias, polímeros termorresistentes, antioxidantes y adsorbentes UV [4, 5]. Otro compuesto obtenido por alquilación de fenol es el *p*-etilfenol. En este caso, el agente alquilante es el etanol y el producto obtenido se utiliza como materia prima para la producción de 4-vinilfenol, muy utilizado en la síntesis de fármacos y antioxidantes [6, 7]. Finalmente, 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona, puede obtenerse por alquilación de fenol con 4-hidroxibutan-2-ona o metil-vinil cetona. Este compuesto es un importante químico aromático muy utilizado en la industria alimenticia y de perfumería. También exhibe actividad biológica inhibiendo la formación de la melanina y promoviendo la degradación de

lípidos. Por estas propiedades, se emplea en productos para el cuidado de la piel y en suplementos para adelgazar [8].

La *p*-selectividad en una reacción puede lograrse modificando diferentes variables entre las que se destacan:

- 1) las propiedades ácido-base del catalizador (de manera de promover la formación del *p*-isómero)
- 2) el tamaño de poros del catalizador y/o el bloqueo de los sitios activos externos que no ejercerían ningún efecto de selectividad de forma.

Respecto de la *p*-selectividad provocada por la naturaleza y fuerza de los sitios activos presentes en el catalizador, Zhang et al. [9, 10] estudiaron la *ter*butilación de fenol sobre zeolitas, en particular zeolita HBEA, y concluyeron que los sitios fuertemente ácidos favorecen la formación de productos dialquilados (2,4-diterbutil fenol), los sitios de fuerza media conducen a la formación de *p*-*ter*butilfenol mientras que los sitios de acidez más débil son eficaces para producir *o*-*ter*butilfenol. No obstante, el tamaño de poros tan pequeño de las zeolitas provoca importantes problemas difusivos en el interior de los poros. Por esta razón, se ensayaron otros materiales, en especial sólidos mesoporosos del tipo MCM41. Selvam et al. [11] estudiaron la misma reacción empleando AlMCM41 y Fe-AlMCM41 y propusieron que la acidez moderada de estos catalizadores favorece la formación de *p*-*ter*butilfenol. Nandhini et al. [12] estudiaron como influye la acidez del ácido tungstofosfórico soportado sobre AlMCM41 en la misma reacción, encontrando que el HPA introduce sitios ácidos del tipo Brønsted los cuales favorecen la adsorción planar del fenol (a través de los electrones π de anillo aromático). Este modo de adsorción del fenol, favorecería la *p*-alquilación lo cual explica la elevada formación de *p*-*ter*butilfenol formada sobre estos sólidos. Los autores remarcan que adicionalmente, puede existir también cierto efecto

de selectividad de forma que favorece la difusión del producto de menor tamaño (*p*-isómero) frente a los de mayores dimensiones (*o*-isómero y dialquilados) dentro de los canales. Vinu et al. [4] estudiaron también la misma reacción empleando AISBA15 obteniendo una elevada producción de *p*-terbutilfenol. Los autores coinciden en que la *p*-selectividad observada se debe al tipo y fuerza de los sitios ácidos presentes, lo cual había sido previamente observado para otros sólidos mesoporosos tales como AIMCM41 o FeMCM41 en condiciones de reacción comparables. A 423 K, en fase gas, se obtuvo una conversión del 82 % sobre AISBA15 siendo la selectividad hacia *p*-terbutilfenol del 41 %, lo cual es mayor que el valor correspondiente al equilibrio termodinámico. Kumar et al. [13] han realizado recientemente un estudio de la alquilación de fenol con terbutanol empleando ácido tungstofosfórico soportado sobre SBA-15 (tamaños de poros entre 50 y 300 Å) como catalizador, encontrándose que también en este caso el producto mayoritario es el *p*-terbutilfenol lo cual se atribuyó al tipo de acidez presente en el sólido.

El mismo efecto de *p*-selectividad provocada por las propiedades ácidas del catalizador, puede observarse entre otras reacciones de alquilación. A manera de ejemplo, se cita la alquilación de fenol con 4-hidroxibutan-2-ona en fase líquida empleando zeolita HBEA modificada por diferentes técnicas (tratamiento térmico, dealuminación, pasivación de la superficie externa, etc) [14]. El producto de la *p*-alquilación es un producto muy empleado en perfumería y en la industria de los saborizantes por su olor a frambuesa y en la actualidad se obtiene empleando catalizadores homogéneos (H₂SO₄, H₃PO₄ o HCl acuoso). Los autores que estudiaron esta reacción sobre distintas zeolitas HBEA proponen que el *p*-producto se formaría tanto por C-alquilación directa como por un rearrreglo del producto de O-alquilación y depende fuertemente del tipo de sitio ácido. Así, los sitios ácidos de Lewis favorecerían

la formación del producto de la O-alquilación mientras que los sitios ácidos de Brønsted favorecerían la formación del *p*-producto de la C-alquilación. Se propone además, que la formación del *p*-isómero a partir del producto de O-alquilación probablemente ocurriría dentro de los poros del catalizador mediante una alquilación del fenol con el producto de la O-alquilación y no, por un reordenamiento intramolecular.

Otro método empleado para favorecer la formación del isómero *para* modificando las propiedades ácido-base de un sólido, es la nitrificación de, por ejemplo, una zeolita. Esta modificación se basa en la introducción de sitios básicos en una zeolita sin alterar el área superficial o su cristalinidad. Sin embargo, la basicidad del N incorporado en zeolitas es menor que cuando se agrega a fases amorfas ya que la zeolita reacciona con mayor dificultad con el amoníaco debido a su cristalinidad y a su inestabilidad. Guan et al. [15] emplearon este método (tratamiento con amoníaco a elevadas temperaturas) para modificar zeolitas HZSM5 sin alterar la microporosidad de la muestra de partida y las ensayaron en la alquilación de etilbenceno con etanol. Mediante diversas técnicas, los autores corroboraron que la nitrificación ocurre principalmente sobre los sitios ácidos de Brønsted y provoca una variación importante en las propiedades ácido-base de la zeolita. Así, las muestras modificadas exhibieron una mayor *p*-selectividad y resultaron más estables que la zeolita HZSM5 de partida. La mejora en la *p*-selectividad de las muestras modificadas fue atribuida a la disminución de la cantidad de sitios ácidos fuertes los cuales causarían la isomerización del *p*-dietilbenceno. Los autores informaron que se obtuvieron selectividades hacia el isómero *para* mayores al 90 % cuando se agregó un 1.21 % de N (en peso) a la zeolita HZSM5.

Por otra parte, la *p*-selectividad en una reacción puede lograrse también debido al efecto de selectividad de forma provocado especialmente en tamices moleculares con poros pequeños. El concepto de selectividad de forma fue introducido por primera vez

por Weisz y Frilette en 1960 [16] y fue explicado experimentalmente años después por García y Weissz [17]. El hecho de que los poros de las zeolitas y las moléculas que interactúan con la superficie de estos sólidos tengan dimensiones del mismo orden de magnitud conduce a este efecto de selectividad de forma. Dentro de este comportamiento especial se incluyen todos los efectos en los cuales la selectividad de un catalizador heterogéneo depende del tamaño de poros o de la estructura microporosa del catalizador. Sin bien existen numerosos casos de selectividad de forma, en general estos efectos pueden agruparse en tres grandes grupos:

i) Selectividad de forma de reactivo: se da cuando existen al menos dos reactivos con diferencias en sus dimensiones moleculares. Si se impide la difusión de las moléculas más voluminosas dentro de los canales de la zeolita, reaccionarán preferentemente las moléculas de menor tamaño. El caso límite, es aquél en el que existe una completa exclusión de uno de los reactivos (moléculas de mayores dimensiones) abandonando por lo tanto, el lecho catalítico sin sufrir modificaciones (conversión cero para ese reactivo).

ii) Selectividad de forma de producto: este caso ocurre cuando pueden formarse en forma paralela o en reacciones consecutivas, al menos dos tipos de productos con dimensiones moleculares diferentes. Si se impide la difusión del producto más voluminoso dentro de los canales de la zeolita, se favorecerá la formación del producto con menores dimensiones. El caso límite, es aquél en el que se inhibe totalmente la formación del producto de mayor tamaño.

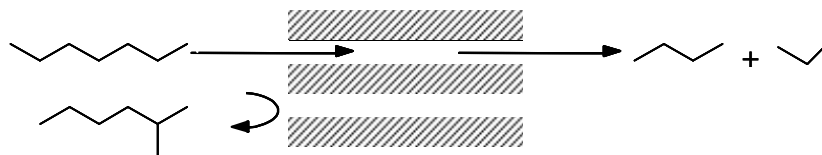
iii) Selectividad de forma del estado de transición: en este caso ni las moléculas de reactivos ni los productos presentan problemas para difundir en los poros del catalizador, sin embargo, al llevarse a cabo al menos dos reacciones distintas (en paralelo o consecutivas) existe la posibilidad que los estados de transición o los

intermediarios involucrados en alguna de ellas sea demasiado voluminoso para poder formarse dentro de los poros. En estos casos, se puede favorecer una reacción más que otra, llegando al caso extremo en que no podrán obtenerse determinados productos de reacción debido a que se debe pasar por intermediarios muy voluminosos. Este efecto es particularmente interesante cuando una misma molécula puede reaccionar mediante dos mecanismos: uno monomolecular y otro bimolecular; en caso de existir selectividad de forma del estado de transición se favorecerá indudablemente la reacción unimolecular.

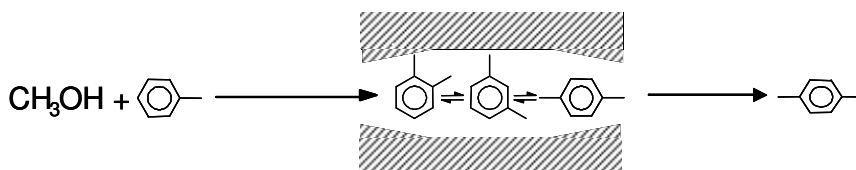
En la Figura II-1 se esquematizan estos distintos casos de selectividad de forma en catalizadores con poros pequeños. Los casos i) y ii) (selectividad de forma por reactivos y por productos) son de naturaleza idéntica y son debidos a efectos de transferencia de masa. Si se desea, estos efectos pueden ser amplificados (o reducidos) empleando cristales de mayor (o menor) tamaño de una misma zeolita (alargando o acortando los caminos por los cuales debe difundir la molécula dentro de los poros) o usando otra zeolita con poros de menor (o mayor) tamaño. Por el contrario, el caso iii) (selectividad de forma por el estado de transición) se debe a un efecto químico intrínseco, y la selectividad será independiente del tamaño de cristal.

La selectividad de forma en procesos catalíticos empleando zeolitas ha sido ya aplicada en varias industrias. En la mayoría de los casos, los efectos de selectividad observados se encuadran dentro de las tres categorías mencionadas anteriormente. No obstante, existen investigaciones recientes donde se introducen nuevos conceptos de selectividad de forma, a saber: efecto ventana (“window”), adsorción dirigida de moléculas en los sitios activos, selectividad de forma secundaria, inversa y catálisis de boca de poro.

i) Selectividad por reactivos:



ii) Selectividad por productos:



iii) Selectividad por el estado de transición:

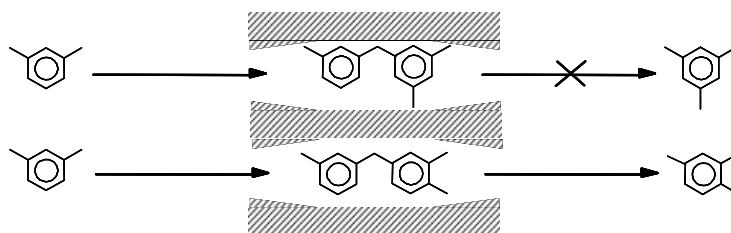


Figura II-1. Distintas formas de selectividad de forma en poros pequeños

Entre los numerosos sólidos que pueden provocar algún efecto de selectividad de forma en determinadas reacciones, en primer lugar encontramos varias zeolitas que en sí mismas, debido a sus estructuras microporosas, favorecen la difusión relativa de los compuestos de menor tamaño dentro de sus poros al dificultar la formación o difusión dentro de los canales de los productos más voluminosos. Entre estos sólidos podemos citar la zeolita ZSM5 cuya capacidad de provocar efectos de selectividad de forma ha sido aplicada en numerosos procesos industriales tales como isomerizaciones, alquilaciones, transalquilaciones de alquil-aromáticos, producción de gasolina a partir de metanol, etc. La ZSM5 es una zeolita que por su estructura particular tiene una selectividad de forma capaz de discernir entre diferencias muy pequeñas dentro de un grupo de moléculas, distinción que para otras zeolitas sería imposible. Presenta canales interconectados más o menos elípticos y con aperturas de 5.3 a 6 Å, o sea que difiere de

las zeolitas de poros grandes como las faujasitas o la mordenita así como de las de poro pequeño como la erionita o la zeolita A. Podemos decir, a manera de resumen, que la selectividad de forma de la ZSM5 combina dos tipos de efectos: a) el primero relacionado con restricciones estéricas en los sitios activos y b) el segundo debido a la presencia de caminos difusionales preferenciales (que son los canales elípticos y lineales) o los canales en zigzag, casi circulares (para las moléculas más pequeñas). Existen además muchos otros materiales microporosos que también pueden ejercer efectos de selectividad de forma tales como zeolita ZSM11, MCM22, MCM56, etc. Otra forma de obtener catalizadores con una microestructura porosa que provoque un efecto de selectividad de forma aún mayor, es la modificación post-sintética de sólidos depositando distintos óxidos en la superficie externa. Se ha informado en bibliografía que se puede aumentar la *para*-selectividad en la alquilación de tolueno con metanol empleando zeolita HZSM5 modificada por deposición de reactivos fosforados [18] o mediante el agregado de óxidos de Ca, Mg, B o Mn restringiendo así la difusión de los isómeros *meta* y *orto* [19]. La deposición de óxidos en la superficie de zeolitas se puede realizar por impregnación [20], intercambio iónico [21], deposición química por CVD (chemical vapor deposition) [22] y reacciones de estado sólido [23]. Respecto de esta última técnica para depositar óxidos, Zheng et al. [24] estudiaron cómo ocurre la reacción en estado sólido entre óxido de antimonio y zeolita HZSM5 concluyendo que el agregado de antimonio permite estrechar el diámetro de la boca de poros lo que podría provocar cierta selectividad de forma en distintas reacciones.

Una reacción muy conocida que emplea catalizadores *p*-selectivos es la alquilación de tolueno con metanol, la cual ha sido ampliamente estudiada con el objetivo de obtener elevados rendimientos hacia *p*-xileno empleando distintos tipos de zeolita ZSM5. La zeolita ZSM5 en sí, es decir, sin que sea modificada por ningún

método, resulta *p*-selectiva para lo cual en general se proponen dos explicaciones. La primera supone que existen restricciones estéricas para formar el estado de transición conducente a los isómeros *o*- y *m*-xileno, mientras que la segunda propone que existen limitaciones difusionales que dificultan la salida de los compuestos más voluminosos de los canales de esta zeolita. Algunos autores afirman que no es un problema del estado de transición sino que la diferencia de velocidades de difusión de los distintos isómeros favorece las isomerizaciones conducentes a la formación del isómero *para* [25]. Adicionalmente, puede modificarse la zeolita ZSM5 mediante el agregado de P o B, por ejemplo, lo cual provoca una disminución en el tamaño efectivo de poros de la zeolita, con lo que se aumenta considerablemente la selectividad hacia el *p*-xileno, aunque en muchas ocasiones disminuye la actividad del catalizador [26]. Li et al. [27] demostraron que zeolitas HZSM5 modificadas con óxido de antimonio resultaron más *para*-selectivas en la alquilación de tolueno con metanol y en la desproporción de tolueno.

En reacciones catalizadas por zeolitas, ocurre en varias circunstancias que dentro de los canales se forma el producto *p*-selectivo debido a la selectividad de forma provocada por sus estrechas dimensiones y la mayor velocidad de difusión de este isómero respecto de los demás productos. Sin embargo, el *p*-isómero formado dentro de los canales, puede muchas veces isomerizarse en los sitios externos de la zeolitas, los cuales no ejercen ningún efecto de selectividad, con lo cual disminuye el rendimiento global hacia el producto de interés. Por este motivo se han estudiado distintas técnicas de manera de disminuir o, si es posible, anular la actividad debida a los sitios ubicados en la superficie externa de la zeolita. A continuación, se ejemplifica cómo se ha aplicado este concepto en reacciones de alquilación con el objetivo de aumentar la selectividad hacia el isómero *para*.

Una forma de pasivar los sitios externos es depositando sílice sobre la superficie exterior de la zeolita. Este método fue empleado para favorecer la formación de *p*-etilfenol en la alquilación de fenol con etanol. El proceso industrial de obtención de *p*-etilfenol es similar al empleado en la actualidad para producir *p*-cresol (explicado en el Capítulo I) y se basa en una sulfonación de etilbenceno seguida de una fusión alcalina para lo cual se emplean ácidos y bases inorgánicos muy corrosivos y nocivos para el medio ambiente. Se ha estudiado el reemplazo de esta tecnología por la alquilación de fenol con etanol en fase gas (650-698 K) empleando zeolitas ZSM5 con distintas relaciones Si/Al y muestras de las mismas zeolitas modificadas por deposición química de vapor *in situ* con tetraetilortosilicato (TEOS) [7]. Empleando zeolita ZSM5 sin modificar, ya se obtuvieron altos rendimientos hacia *p*-etilfenol (mayores a los correspondientes al equilibrio termodinámico para esas temperaturas). Al depositar sílice en la superficie externa de la zeolita, se observó un aumento en la *p*-selectividad lo cual fue atribuido a que la molécula de TEOS no puede entrar en los canales de la zeolita por lo cual provoca un estrechamiento de la boca de poro sin afectar la estructura interna. La deposición de sílice también bloquea parte de los sitios ácidos externos, los cuales no provocarían ningún efecto de selectividad de forma. Los autores encontraron que al aumentar la temperatura, disminuir la velocidad espacial o al aumentar el contenido de etanol en la alimentación se provoca un aumento en el rendimiento hacia etilfenoles obteniéndose en todos los casos, *p*-etilfenol como producto mayoritario. Halgeri y Das [28] también estudiaron cómo influye la regulación del tamaño de apertura de la boca de poros en la zeolita ZSM5 en distintas reacciones que involucran compuestos aromáticos tratando de favorecer la formación del producto *para*. La disminución del tamaño de boca de poros se realizó mediante sililación de la zeolita ZSM5 por medio de una deposición química en fase vapor empleando

tetraetilortosilicato como fuente de Si. Las reacciones estudiadas fueron: alquilación de etilbenceno con etanol, desproporción de tolueno, conversión de parafinas a aromáticos y alquilación de fenol con etanol. Respecto de la alquilación de etilbenceno con etanol en fase gas (623 K) los autores observaron que la muestra sililada provocó cierta disminución en la conversión (de 24 % a 15 %), no obstante favoreció la formación de dietilbencenos en general, correspondiendo el 99 % de los mismos al isómero *para*. Otra reacción estudiada por los autores fue la desproporción de tolueno para obtener xilenos. En general, la proporción de los distintos isómeros de xileno producidos por esta vía es cercana a la del equilibrio termodinámico. Debido a que el *p*-xileno es el más importante industrialmente dentro de los tres isómeros, se han hecho muchos intentos por encontrar catalizadores *p*-selectivos que sean activos en esta reacción. Se encontró que la zeolita HZSM5 con agregado de Si provocó un aumento considerablemente en la proporción del *para*-isómero manteniéndose prácticamente constante la producción global de xilenos, para una conversión del 23 %, respecto de la muestra HZSM5 sin sililar (reacción en fase gas a 773 K). Se verificó nuevamente que la deposición de Si provoca un estrechamiento de la boca de poros a la vez que inertiza los sitios externos lo cual conduce a un aumento de la *p*-selectividad. Otra reacción en la cual se ensayaron catalizadores modificados por deposición de Si fue la formación de aromáticos (BTX) a partir de n-pentano. En general, la fracción de xileno suele constituir un 20-30 % del total de aromáticos producidos y contiene los distintos isómeros en proporciones cercanas a la del equilibrio termodinámico. Cuando la aromatización de n-pentano se lleva a cabo sobre Ga₂O₃-ZSM5 se obtiene un 98 % de conversión siendo el contenido de *p*-xileno dentro del total de xilenos producidos cercano al 24 % lo cual ya es significativamente mayor a lo obtenido sobre ZSM5 sin el agregado de Ga. No obstante, si se deposita Si (22 %) en la muestra Ga₂O₃-ZSM5 se observa que prácticamente el

único xileno que se obtiene es el *p*-xileno para una conversión de parafina del 77 %. Este resultado muestra una vez más cómo la deposición de Si regula la apertura de poros e inertiza los sitios ubicados en la superficie externa. Por último, en la etilación de fenol (en fase gas, a 673 K) se verificó el mismo efecto que en las reacciones anteriores cuando se empleó la muestra modificada por deposición de Si, favoreciéndose la formación del *p*-etilfenol respecto de los demás productos de reacción.

Recientemente, Sugi et al. [29] han empleado zeolitas HZSM5 modificadas con La_2O_3 y CeO_2 en la alquilación de etilbenceno con etanol con el objetivo de obtener elevados rendimientos hacia *p*-dietilbenceno. En ambos casos los catalizadores se prepararon mediante impregnaciones con solución etanólica de los nitratos correspondientes. Se ha comprobado que La_2O_3 y CeO_2 desactivan únicamente los sitios superficiales externos de la zeolita HZSM5 debido a que sus cationes son demasiado grandes para entrar en los poros. Así, con ambos catalizadores se logró evitar la isomerización del *p*-dietilbenceno la cual ocurre en los sitios externos de la zeolita. Adicionalmente, la zeolita HZSM5 modificada con La_2O_3 favoreció aún más la *p*-selectividad debido a que provocó una selectividad de forma de producto resultante de la difusión preferencial del *p*-dietilbenceno en los canales microporosos. En este caso, el La_2O_3 provocó una reducción en el tamaño de la boca de poros además de desactivar los sitios externos donde el producto de interés, *p*-isómero, podría isomerizarse.

II.3. Estado del arte de la alquilación de fenol con metanol

Si bien la alquilación de fenol con metanol no es utilizada actualmente a nivel industrial para producir *p*-cresol, se ha informado en bibliografía el uso de varios sólidos con distintas propiedades ácido-base como catalizadores potencialmente aptos para producir cresoles mediante este proceso. Casi la totalidad de los artículos relacionados trabajan en fase gas y a presión atmosférica, aunque existen algunos autores que ensayaron la reacción en fase líquida. En todos los casos, los principales productos de la alquilación de fenol con metanol son los cresoles, anisol, xilenoles (dimetilfenoles) y metilansoles. También se puede obtener por sobrealquilación, trimetilfenoles y dimetilansoles. El anisol es el producto primario proveniente de la alquilación del grupo OH del fenol (O-alquilación) mientras que los cresoles son también productos primarios, pero provienen de la C-alquilación o alquilación del anillo aromático del fenol. En la Figura II-2 se muestra un esquema simplificado de la reacción en estudio.

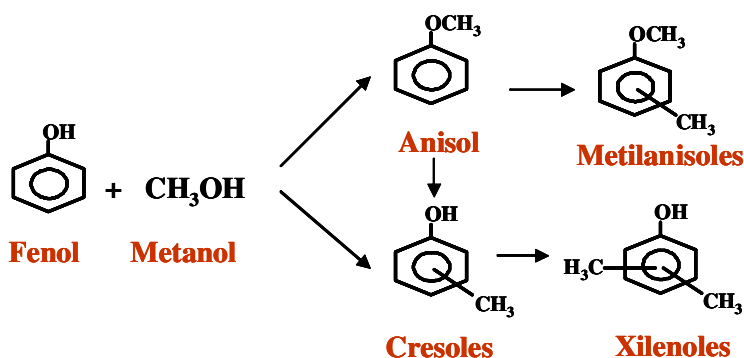


Figura II-2. Esquema simplificado de la alquilación de fenol con metanol

Uno de los primeros trabajos sobre alquilación de fenol con metanol en fase gas fue el de Tanabe et al. [30] quienes estudiaron la selectividad de catalizadores óxidos en la reacción de alquilación de fenol con metanol. Analizaron el comportamiento de dos

tipos de catalizadores sólidos bien diferenciados: MgO, que posee sitios básicos fuertes y sitios ácidos muy débiles, y SiO₂-Al₂O₃, que posee sitios ácidos de Lewis y básicos de Lewis de fuerza moderada. Con SiO₂-Al₂O₃ a 546 K se obtuvieron los tres isómeros de cresoles y además varios xilenoles mientras que con MgO a 769 K se observó una fuerte *orto*-selectividad obteniéndose casi exclusivamente *o*-cresol y 2,6-xilenol. La alimentación fue siempre una solución equimolar de metanol y fenol. En base a los resultados obtenidos los autores propusieron dos mecanismos de reacción, según el tipo de sitio activo de cada catalizador, cuya diferencia radica en la forma de adsorción de la molécula de fenol lo cual fue evidenciado por IR. En ambos casos el fenol se adsorbe a través del O, interactuando con el Mg en el caso del MgO o con el Al en caso de la sílice-alúmina. En este último caso el anillo aromático interacciona a su vez con la superficie a diferencia del caso del MgO donde no hay interacción entre el anillo y la superficie del catalizador. Entonces, como al emplear sílice-alúmina el anillo se encuentra más próximo a la superficie, el catión metilo generado a partir del metanol puede atacar cualquier posición del anillo, es decir *orto*, *meta* o *para*. Por el contrario, en el caso del MgO, sólo la posición *orto* puede ser atacada ya que es la única cercana a la superficie. La diferencia en la adsorción de fenol se debe a las diferentes fuerzas ácidas de los catalizadores. Como la fuerza de los sitios ácidos en la sílice-alúmina es elevada, estos sitios pueden interaccionar con los electrones π del anillo bencénico del ion fenolato. Pero como esta interacción no puede ocurrir en presencia de los sitios tan débilmente ácidos del MgO, en este caso el fenol se adsorbe de manera más vertical favoreciendo el ataque en la posición *orto*. Respecto del metanol, cabe remarcar que los autores consideran que el agente alquilante es el catión metilo, lo cual fue muy discutido posteriormente y en la actualidad se cree que en realidad, la especie alquilante no es un catión sino que es una especie metoxi superficial. Finalmente, los autores proponen un

catalizador *orto*-selectivo que trabaje a menores temperaturas que el MgO. El TiO₂-MgO tiene sitios fuertemente básicos y sitios ácidos débiles como el MgO, por lo cual el anillo no interactúa con la superficie del catalizador favoreciendo así la *orto*-selectividad, teniendo la ventaja de trabajar a menor temperatura (673 K).

Durante la década del `80 se publicaron varios trabajos relacionados con la alquilación de fenol con metanol, en fase gas principalmente, cuyas conclusiones pueden resumirse tal como se informa a continuación. Los catalizadores ácidos zeolíticos tales como mordenitas, HBEA, HY, NaY, HZSM5, etc suelen ser los menos selectivos hacia algún producto en particular obteniéndose en general mezclas de cresoles y anisol para lo cual se emplean normalmente temperaturas menores a 573 K. Los óxidos simples, tales como MgO, CeO₂, Mn₃O₄ presentan *orto*-selectividad y requieren mayores temperaturas de reacción (mayor a 723 K). Por último, los óxidos mixtos tales como hidrotalcitas calcinadas, AlPO₄-TiO₂, V₂O₅/ZrO₂ y AIMCM41 normalmente son empleados para obtener *o*-cresol requiriéndose temperaturas entre 523 y 723 K. A continuación, se explicará con mayor detalle los resultados más relevantes informados en bibliografía, agrupados según el tipo de catalizador empleado y el producto mayoritario obtenido en cada caso.

a) Empleo de catalizadores orto-selectivos

Existen numerosos trabajos que utilizan catalizadores básicos *orto*-selectivos en fase gas, la mayoría basados en MgO y temperaturas del orden de 673-723 K, a presión atmosférica [31, 32]. La actividad y la selectividad dependen de las condiciones de operación, la relación fenol/metanol en la alimentación y del catalizador empleado, pero en general se obtienen selectividades hacia los productos *orto*-sustituídos, es decir, *o*-cresol y 2,6 xilenol mayores al 90% [33-35]. La actividad y selectividad del MgO

pueden ser mejoradas mediante el agregado de otros óxidos tales como metales alcalinos [36], manganeso [37], cobre [38], titanio, zirconio y cromo [39]. El agregado de estos óxidos permite obtener una mayor selectividad hacia 2,6-xilenol. Cabe recordar que el proceso utilizado actualmente para la producción de 2,6-xilenol y *o*-cresol es precisamente la alquilación del fenol con metanol en fase gas utilizando catalizadores basados en MgO [1]. Choi et al. [32] estudiaron catalizadores de MgO modificados por adición de pequeñas cantidades de vanadio, manganeso y otros componentes. Estos catalizadores mostraron mayor actividad que el MgO a 733 K alimentando una mezcla de fenol y metanol con relación molar 1:5. En esas condiciones obtuvieron una selectividad del 100% hacia *o*-cresol para una conversión de fenol de 8.2 %. Entre todos los catalizadores ensayados, V-Mn-MgO resultó ser el más activo y selectivo hacia 2,6-xilenol. La *orto*-alquilación fue explicada en base a las propiedades ácido-base del catalizador. La conversión de fenol y la selectividad hacia 2,6-xilenol aumentaron con la acidez del mismo mientras que la selectividad hacia *o*-cresol disminuyó. El uso de CeO₂-MgO preparado por el proceso de citrato fue investigado por Sato et al. [40]. Se obtuvieron selectividades hacia *o*-cresol y 2,6-xilenol mayores al 98 % a temperaturas de 723-823 K sin observarse disminución de la actividad. El CeO₂ puro presenta una elevada *orto*-selectividad y actividad a 773 K, mientras que el MgO puro muestra una óptima actividad a 823 K con una disminución de su actividad catalítica con el tiempo de reacción. Esto se debe a la diferencia de fuerza de los sitios básicos de ambos catalizadores: el CeO₂ posee únicamente sitios básicos débiles a diferencia del MgO que posee sitios fuertemente básicos. En cuanto al mecanismo de reacción con CeO₂-MgO, los autores proponen que el fenol se adsorbe perpendicularmente sobre los sitios débilmente básicos de CeO₂ y es alquilado en la posición *orto* por el metanol que es activado probablemente en forma de formil o hidroximetil más que como catión metilo.

También se han estudiado otros sólidos con el objetivo de mejorar los catalizadores empleados industrialmente para la obtención de *o*-cresol y 2,6-xilenol, entre los cuales se encuentran las hidrotalcitas. Velu et al. [31] estudiaron la alquilación de fenol con metanol sobre hidrotalcitas calcinadas con relación Mg/Al entre 3 y 10. La temperatura de reacción se varió entre 623 y 723 K y se alimentó una mezcla de metanol y fenol cuya relación molar era 7:1. Los principales productos fueron anisol, *o*-cresol y 2,6-xilenol. A 673 K se obtuvo una conversión de fenol del 100 % con una hidrotalcita cuya relación Mg/Al fue aproximadamente igual a 4. En general se observó que a bajas temperaturas, anisol es el producto mayoritario mientras que a altas temperaturas se obtiene *o*-cresol y 2,6 xilenol. Esto se atribuyó a que la energía de activación de la O-alquilación es menor que la de la C-alquilación [41]. Para comparar, también se utilizaron MgO y alúmina obtenidos por calcinación de Al(OH)₃ y Mg(OH)₂ respectivamente a 723 K durante 8 h. MgO mostró una baja actividad a 623 K (aproximadamente 5 %) y la alúmina mostró una elevada actividad inicial (aproximadamente 90 %) pero desactivó rápidamente (al cabo de dos horas la conversión fue del 20 %) debido a la formación de coque. Los autores concluyeron que la *orto*-selectividad de estas hidrotalcitas se debe a que el fenol se adsorbe verticalmente formando un ion fenolato, siendo la posición *orto* la más cercana a la superficie y por lo tanto la más susceptible de ser atacada por el agente alquilante.

También se informa en bibliografía la utilización de otros catalizadores óxidos, solos o combinados, obteniéndose en estos casos una alta selectividad hacia los productos derivados de la *orto*-alquilación. Así, Bezouhanova et al. [42] estudiaron la alquilación de fenol con metanol utilizando Mn₃O₄ como catalizador, el cual se obtuvo por descomposición del hidroxicarbonato. Se realizaron experiencias a distintas temperaturas (673 a 798 K), a distintos LHSV (0.87 a 3.50 h⁻¹) y con alimentaciones de

distinta relación molar metanol/fenol (2 a 6). En todos los casos los productos obtenidos fueron *o*-cresol y 2,6-xilenol. Sato et al. [40] utilizaron CeO_2 , que resultó ser también un catalizador *orto*-selectivo. La reacción se llevó a cabo a 773 K alimentando una mezcla de fenol /metanol 1:4 y se obtuvieron selectividades del 90 % hacia *o*-cresol y 10 % hacia 2,6-xilenol para conversiones de aproximadamente 25 %. Por su parte, Grabowska et al. [43] ensayaron dos espinelas de aluminato de zinc, una de las cuales contenía además alúmina en su matriz, en la reacción de alquilación de fenol con metanol en fase gas alimentando una mezcla de fenol/metanol/agua de 1:5:1. La metilación del fenol sobre la espinela de aluminato de zinc comienza a partir de aproximadamente 600 K mientras que sobre la espinela conteniendo alúmina la reacción comienza unos 100 K antes, es decir, cerca de los 490 K. Por este motivo, la temperatura de reacción empleada se varió entre 603 y 693 K para el primer catalizador y entre 488 y 608 K para el segundo. Se observó que sobre la muestra de aluminato de zinc sin alúmina, la cual prácticamente no posee acidez, se obtiene una elevada *orto*-selectividad mientras que sobre la espinela con alúmina, que se comporta como un sistema bifuncional ácido-base, se formaron tanto productos de la C-alquilación como de O-alquilación. Los autores proponen que la *orto*-selectividad está gobernada por el tipo de adsorción del fenol en la superficie del catalizador y depende de la fuerza ácida de los sitios. Sobre el catalizador más ácido, el anillo del fenol se ubica más paralelamente a la superficie con lo cual todas las posiciones se encuentran activadas de manera similar mientras que si el catalizador es menos ácido, el fenol se adsorbe a través del O de manera más vertical quedando la posición *orto* más favorecida para el ataque por parte del agente alquilante. También se ensayaron otras espinelas [44], en este caso conteniendo Fe, Ni y Co, en las siguientes proporciones: $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0$ a 1). Todos los catalizadores mostraron elevada *orto*-selectividad (> 94 %) para el rango de temperatura estudiado (573-773 K).

A bajas conversiones el producto mayoritario es *o*-cresol mientras que a mayores conversiones prevalece la formación de 2,6-xilenol. Se encontró que la actividad y selectividad dependen fuertemente de la relación $\text{Co}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$ en la matriz de la espinela. La sustitución de Co^{+2} por Ni^{+2} , provoca un aumento en la acidez del sistema que conduce a un aumento en la conversión de fenol y selectividad hacia 2,6-xilenol. Los sitios fuertemente ácidos favorecen las alquilaciones sucesivas conducentes a 2,6-xilenol mientras que los sitios más débiles favorecen la formación del producto primario, *o*-cresol. Muchos otros óxidos simples o combinados se ensayaron en la alquilación de fenol con metanol mostrando también elevadas *orto*-selectividades. Sobre óxido de vanadio soportado sobre zirconia (% de vanadio entre 2.5 y 12.5 %) se obtuvieron únicamente productos de C-alquilación, predominando la formación de 2,6-xilenol, en fase gas a 673 K [45]. Se ha encontrado una carga óptima de V_2O_5 que corresponde al 7.5 % en peso, con la cual se obtiene el máximo rendimiento hacia productos *orto*-selectivos. Se determinó que la acidez aumenta con la carga de V hasta dicho valor y luego, al seguir adicionando V, la acidez comienza a disminuir, lo cual explica el comportamiento óptimo encontrado sobre el catalizador con 7.5 % de V_2O_5 . Otro óxido que mostró elevada *orto*-selectividad fue el TiO_2 . Este sólido se ensayó en la alquilación de fenol con metanol en fase gas en un rango de temperatura que abarca desde 523 a 753 K [46]. Se obtuvo un 100 % de selectividad hacia productos *orto*-alquilados (60 % de *o*-cresol y 40 % de 2,6-xilenol) para una conversión de fenol del 40 % cuando la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 753 K. Por último, Klimkiewicz et al. [47], ensayaron una serie de óxidos simples y óxidos mixtos que incluyen CeO_2 , SnO_2 , óxido mixto de Sn y Ce, óxido mixto de Sn y Rh y óxido mixto de Sn, Ce, y Rh, en la metilación de fenol a 523-698 K. Se ha demostrado que el CeO_2 resulta muy activo y *orto*-selectivo en esta reacción de alquilación pero su elevado costo

ha impulsado a proponer modificaciones de manera de hacer más rentable el proceso. Luego de ensayar esta serie de catalizadores, los autores encontraron que el catalizador que mejor se desempeñó fue el óxido mixto de Sn, Ce y Rh, obteniéndose a 643 K una conversión de fenol del 71 % y una selectividad hacia *o*-cresol y 2,6-xilenol mayor al 93 %. Cabe remarcar que la formación de productos de O-alkilación (es decir, anisol) fue despreciable sobre todos estos óxidos.

Por otra parte, se ha encontrado que la γ -alúmina es también un catalizador *orto*-selectivo y requiere menores temperaturas de reacción (aproximadamente 573 K) a diferencia de los distintos óxidos nombrados anteriormente [1]. Las bajas temperaturas evitan la formación fenoles di y trialquilados [48], aunque para temperaturas menores de 573 K se obtiene también cantidades importantes de anisol [49, 50]. Marczewski et al. [51] estudiaron el comportamiento de la alúmina en la alquilación de fenol con metanol en fase gas a 473 K alimentando una mezcla equimolecular de ambos reactivos. A tiempo de contacto tendiendo a cero se obtuvo 60 % anisol y 40 % *o*-cresol. Con respecto a la formación de anisol con este catalizador, los autores proponen que como el metanol es más básico que el fenol, éste se adsorbe sobre sitios protónicos para formar $\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}_2$ y así el anisol se forma siguiendo un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ entre el metanol adsorbido y el fenol en fase gas o adsorbido sobre sitios básicos a través de su O. Por otra parte, la *orto*-sustitución se favorece por la adsorción del fenol sobre sitios fuertemente básicos que permite la sustitución electrofílica en posición *orto*. Santacesaria et al. [52] también estudiaron el comportamiento de γ -alúmina, la cual contiene fuertes sitios ácidos de Lewis, en un rango de temperatura que abarca desde 473 a 673 K alimentando una solución de relación molar Metanol/Fenol = 0.5 en la mayoría de los casos y empleando valores de W/F_p^0 entre 45 y 92 g h/mol. Este catalizador resultó ser fuertemente *orto*-selectivo, siendo los principales productos *o*-

cresol y 2,6-xilenol. A 673 K se obtiene también *m*-cresol, mientras que a bajas temperaturas anisol es el principal producto, pero disminuye hasta desaparecer a temperaturas mayores de 573 K. Los autores encuentran que la O-alquilación ocurre dos veces más rápido que la C-alquilación, a bajas temperaturas, pero este valor disminuye al aumentar la temperatura debido a que la C-alquilación tiene una mayor energía de activación.

b) Catalizadores que favorecen la O-alquilación (formación de anisol)

Anisol y otros metilariléteres (MAE) son empleados para aumentar el octanaje de la gasolina [53]. También se emplea en varias síntesis de compuestos orgánicos tales como fragancias y fármacos. En general, los catalizadores que favorecen la formación de anisol son aquellos que contienen sitios básicos. Sin embargo, catalizadores ácidos tales como fosfatos promueven también la O-alquilación [54].

Con el objetivo de obtener anisol, se estudiaron catalizadores básicos del tipo zeolíticos como por ejemplo zeolita CsNaX [55], la cual fue ensayada tanto en fase gas (523-563 K y 1 atm de presión) como en fase líquida (autoclave a 573 K) siempre alimentando metanol en exceso (relación molar metanol:fenol en la alimentación: 8:1). En todos los casos el único producto de reacción fue anisol, observándose además un incremento de la conversión al aumentar la basicidad del catalizador. También se informó el uso de KNaX y CsX [56] en la alquilación de fenol con dimetilcarbonato (DMC) en fase líquida, a presión atmosférica y utilizando dimetilsulfóxido como solvente (relación solvente/reactivos: 10:1) para mantener la temperatura de reacción en 438 K. Cuando se alimentó una mezcla equimolar de fenol y metanol, la conversión de fenol obtenida fue del 55-65 % y la selectividad hacia anisol fue del 50 % para KNaX y 25 % para CsX, observándose además la formación de *o*-cresol y 4-metilanisol. Cuando

la relación molar DMC/fenol en la alimentación fue 2:1, se obtuvieron conversiones del 100 % luego de 3-5 h con selectividades hacia anisol de 85 %; luego de 24 h la selectividad hacia anisol disminuyó a 80 % debido a la formación de 4-metilanisol. Se observó además, la formación de metanol al utilizar DMC como agente alquilante. Para estudiar cómo influía el metanol formado, los autores repitieron el procedimiento utilizando metanol en vez de DMC como agente alquilante en las mismas condiciones de reacción pero alimentando una solución metanol/fenol 4:1. Luego de 24 h de reacción la conversión fue de sólo 16 % y el rendimiento a anisol del 7 %. Por lo tanto, al utilizar metanol no se obtiene una importante O-alkilación en fase líquida a 438 K, sin embargo los autores no especifican la distribución de los demás productos de reacción obtenidos. Por su parte, Bal y Sivasanker [57] ensayaron muestras de sílice sobre la cual se soportaron óxidos de metales alcalinos (Li, Na, K y Cs) mediante impregnación húmeda. Las muestras se ensayaron en la alquilación de fenol con metanol en fase gas a 673 K, empleando una alimentación de metanol/fenol de relación molar 5:1. La sílice pura resultó poco activa y poco selectiva hacia anisol (luego de 1 h de reacción se obtuvo una conversión de fenol del 3.4 % y selectividad a anisol del 6.9 %) pero cuando se agregaron cationes alcalinos se aumentó la actividad, obteniéndose en todos los casos anisol como único producto. Al comparar las distintas muestras preparadas con igual carga de metal se observa que la producción de anisol es máxima al emplear Cs/SiO₂ (conversión de fenol del 92 % y selectividad hacia anisol del 100 %) y se sigue la siguiente tendencia: Cs/SiO₂>K/SiO₂>Na/SiO₂>Li/SiO₂. Adicionalmente, se observó que al aumentar la carga de Cs aumentaba la conversión de fenol manteniéndose en 100% la selectividad a anisol. Una tendencia similar fue observada cuando la alquilación de fenol se llevó a cabo empleando etanol, n-propanol y n-butanol, aunque metanol fue el agente alquilante que mostró mayor actividad. Otros

autores [54] emplearon zeolita NaY sobre la cual se adicionó MoO_3 (2-16 % en peso) mediante el método de impregnación. Con el agregado de Mo se logra disminuir la acidez total, lo cual provoca una disminución de la conversión de fenol obtenida. No obstante, al aumentar la carga de Mo, disminuye la formación de productos de la C-alquilación (*o*-cresol y 2,6-xilenol), favoreciéndose la obtención de anisol. De todas formas, siempre se obtuvieron mezclas de productos que incluyen *o*-cresol, 2,6-xilenol, anisol y metilanoles. Pierantozzi et al. [58] ensayaron dos catalizadores distintos (BaSO_4 y $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$) en la alquilación de fenol con metanol tanto en fase gas (reactor de lecho fijo, temperaturas entre 573 y 673 K, presión atmosférica y alimentando una solución metanol/fenol de relación molar 5:1) como en fase líquida (reactor slurry, 573 K, 1200 psi y empleando una relación de reactivos igual a la de fase gas). Tanto en fase gas como fase líquida, la muestra de BaSO_4 , que es menos ácida que la muestra de $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$ resultó menos activa pero más selectiva hacia anisol. Así en fase gas a 622 K se obtuvo una conversión de fenol de 42 % sobre $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$ y 2 % sobre BaSO_4 , siendo las selectividades hacia anisol obtenidas de 80 % y 91 % respectivamente. Cuando la reacción se llevó a cabo en fase líquida se constató que la muestras de $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$ resultó más activa que el BaSO_4 , obteniéndose luego de 4 h de reacción conversiones de fenol del 50 % y 30 % respectivamente y selectividades a anisol mayores al 97 % en ambos casos. Se cree que la selectividad hacia anisol lograda con estos sólidos se debe a la débil acidez que favorece la O-alquilación frente a la alquilación del anillo aromático.

Cabe aclarar que, si bien se mencionó anteriormente que con alúmina podían obtenerse altas selectividades hacia los productos *orto*-selectivos cuando se empleaban temperaturas cercanas a 573 K, se ha informado que si este mismo sólido se ensaya a menores temperaturas, el producto formado preferencialmente es el anisol [51, 52]. Es

decir, la alúmina a bajas temperatura favorece la O-alquilación de fenol. Tleimat-Manzalji et al. [59] estudiaron dos alúminas preparadas por distintos métodos (xerogel, $S_{\text{BET}} = 475 \text{ m}^2/\text{gr}$ y aerogel, $S_{\text{BET}} = 405 \text{ m}^2/\text{gr}$) en la reacción de alquilación de fenol con metanol a 473-523 K, alimentando una mezcla equimolecular de ambos reactivos. Observaron un período transiente de aproximadamente 1.5 h y luego se alcanzó un estado estacionario de al menos 6 h. Se observó dimetiléter como producto de una reacción paralela del metanol, el cual, según los autores, no es un buen agente alquilante. Ambos tipos de alúminas resultaron ser selectivas hacia anisol a 473 K y mostraron estabilidad con el tiempo debido a sus propiedades débilmente ácidas que las hace poco activas hacia la formación de coque.

c) Empleo de catalizadores ácidos

Con respecto al uso de catalizadores ácidos, a partir de 1977 y hasta la década del '90 se estudió intensivamente el tema aunque no se obtuvieron cantidades importantes de *p*-cresol ya que generalmente se trataba de obtener un catalizador *orto*-selectivo que remplazara al MgO y que pudiera trabajar a menor temperatura.

En 1990, se informó en bibliografía un completo estudio sobre la influencia de los diferentes tipos de sitios ácidos presentes en distintos catalizadores sobre la actividad y selectividad en la metilación de fenol en fase gas. Santacesaria et al. [52] estudiaron el comportamiento de γ -alúmina que contiene fuertes sitios ácidos de Lewis, Nafion-H con fuertes sitios ácidos de Brönsted, Sílice-Alúmina que contiene tanto sitios ácidos de Lewis como Brönsted y ácido fosfórico soportado sobre Kieselguhr que posee sitios Brönsted de mediana y débil fuerza ácida. Los autores coinciden con lo informado previamente en bibliografía respecto de que los catalizadores ácidos permiten la formación tanto de productos provenientes de la O-alquilación como de la C-alquilación

siendo los principales productos anisol, cresoles, metilanoles y xilenoles en proporciones que depende de la naturaleza y la fuerza de los sitios ácidos. γ -Alúmina resultó ser un catalizador fuertemente *orto*-selectivo en un rango de temperatura que abarca desde 473 a 673 K siendo los principales productos *o*-cresol y 2,6-xilenol. A 673 K se obtiene también *m*-cresol, mientras que a bajas temperaturas anisol es el principal producto. 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 [60, 61]. Los autores concluyen 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 los sitios fuertemente ácidos de la superficie. Cuando se empleó Nafion-H como catalizador, que contiene únicamente sitios ácidos de Brønsted fuertes, se observó que este sólido fue muy activo aún a bajas temperaturas de reacción (473 K). 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 $SiO_2-Al_2O_3$ (entre 473 y 573 K) anisol fue siempre el producto mayoritario, luego *o*-cresol y *p*-cresol. Este catalizador resultó ser 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 los sitios Lewis se vuelven cada vez más predominantes como consecuencia del envenenamiento de los sitios protónicos. Así, y

de acuerdo con Tanabe et al. [30], se afirma 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, se estudió el comportamiento de 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 el comportamiento de estos sólidos con diferentes propiedades ácidas podemos concluir que se observaron diferencias importantes en cuanto a la relación O-alquilación/C-alquilación obtenida, la relación *orto*-selectividad/*para*-selectividad y la desactivación de los catalizadores. La relación O-alquilación/C-alquilación a 473 K 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: la alúmina resultó ser *orto*-selectiva, el ácido fosfórico fue más *p*-selectivo que los demás, 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 a 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 573 K. 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 O del fenol o con un C 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

interacción 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 Brönsted también se requieren dos sitios adyacentes y en este caso todas las posiciones estarían igualmente activadas, debido a la adsorción planar del fenol, y la selectividad dependerá de la fuerza y separación entre los sitios ácidos. Cuando los sitios Brönsted 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.

En 1980, Namba et al. [62] prepararon una serie de catalizadores zeolíticos partiendo de NaY y realizando diversos intercambios con amonio y potasio a fin de obtener muestras con distintas propiedades ácidas. Estos catalizadores se ensayaron en la alquilación de fenol con metanol en fase gas en un rango de temperatura que abarca desde los 473 K hasta los 573 K, en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. El catalizador más *p*-selectivo fue el que contenía un 84 % de H^+ , 11 % de K^+ y 5 % de Na^+ y la temperatura óptima fue de 523 K. A mayores temperaturas aumenta la producción de *o*-cresol, *m*-cresol y xilenoles mientras que a temperaturas más bajas crece la cantidad de anisol formado. Los autores concluyen que las mejores condiciones para producir *p*-cresol con el catalizador antes descrito y a esa temperatura son: W/F_p^0 : 90-150 g h/mol fenol, relación molar en la alimentación: metanol/fenol 2:1. Bajo estas condiciones el rendimiento de *p*-cresol fue de un 22 %, la selectividad en base al fenol convertido fue del 35 % y la fracción de *p*-cresol en el total de los cresoles formados fue del 61 %, que es mayor que el correspondiente valor de equilibrio (23 %). Se observa

desactivación del catalizador ya que la conversión de fenol medida a los 30 minutos de reacción fue de 65 % mientras que luego de 2 h de reacción la conversión disminuyó a un 43 %. Mediante experiencias adicionales se demuestra 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 conducen a los xilenoles y la isomerización de *p*- y *o*-cresol para obtener el isómero *meta*. Por otra parte, los sitios de acidez moderada favorecen la formación de *o*-cresol y *p*-cresol. Según los resultados obtenidos, los cationes K^+ serían más efectivos que los cationes Na^+ para reducir los sitios fuertemente ácidos sin modificar los de fuerza moderada y poder así controlar la acidez de las zeolitas HY mediante la introducción de un segundo catión. Balsama et al. [63] también ensayaron distintas zeolitas (HX, HY y HZSM5) en la alquilación de fenol con metanol a 523 K alimentando una mezcla metanol/fenol de relación molar 4:1 y para un W/F_p^0 : 320 g h mol^{-1} . Adicionalmente, estudiaron la descomposición del metanol sobre los distintos catalizadores y el empleo de dimetileter (DME) como agente alquilante. A 523 K la pérdida de metanol por descomposición térmica fue para NaY: 41 %, HY: 19 %, HZSM5: 65 %, HX: 19 %, NaX: 19 %, CaNaY: 60 %. Esta pérdida se reduce al disminuir la temperatura; así para HY a 473 K la conversión de metanol en productos de descomposición fue del 8 % y menor al 1 % a 323 K. La descomposición de metanol sobre las distintas zeolitas sigue 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 anisol: 8.3 %, Selectividad cresoles: 64.7 %, Selectividad 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 [51] estudiaron una serie de zeolitas HY y mordenitas dealuminizadas, HZSM5 y alúmina en la alquilación de fenol con metanol en fase gas a 473 K alimentando una mezcla equimolecular de ambos reactivos. 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 las 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 la 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 a 473 K. Posteriormente, los mismos autores profundizaron el estudio de esta reacción sobre zeolita HY ultraestable [64] a 473 K y a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo.

Anisol, *orto*- y *para*-cresol resultaron ser productos primarios de esta reacción favoreciéndose la formación de *p*-cresol comparada con su concentración de equilibrio (*o*/*p*-cresol = 7.8), obteniéndose una relación *o*/*p*-cresol de 1.5. No obstante, la O-alquilación fue unas 3 veces más rápida que la C-alquilación. También se estudiaron las transformaciones de los productos primarios (anisol y *o*-cresol) puros o mezclados con metanol bajo las mismas condiciones de reacción. Se observó que el anisol desproporciona a metilanoles y fenol. Los autores proponen que esta reacción ocurre a través de una transferencia de metilo entre una molécula de anisol protonada y otra no protonada. La isomerización directa de anisol a cresoles no ocurre. La alquilación de fenol con anisol condujo a cresoles y metilanoles como productos primarios. Esta reacción fue 2 veces más rápida que la desproporción del anisol. 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 se obtuvo principalmente *o*-metilanol y 2,4 y 2,6-xilenol. De las experiencias realizadas se observó que aunque en la reacción de fenol con metanol existe depósito de coque que disminuye la velocidad de reacción, éste no afecta la selectividad hacia los distintos productos. En particular, la selectividad *o*/*p*-cresol no aumentó (como sucede en el caso de los xilenos en la alquilación de tolueno [65, 66]). García et al. [67] estudiaron el efecto del agregado de Na sobre zeolita HY la cual fue ensayada a 473 K y alimentando una solución equimolar de metanol y fenol. Los autores verifican que la reacción es muy sensible a la cantidad y fuerza de sitios ácidos lo cual ya había sido propuesto desde los comienzos del estudio de la alquilación de fenol con metanol. A aumentar el contenido de sodio se favorece la formación de anisol aumentando la relación anisol/cresoles, con lo cual concluyen 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. Santacesaria et al. [68] estudiaron de manera particular el comportamiento de la forma protónica HZSM5, el efecto de la difusión intracristalina y la selectividad de forma en la reacción de alquilación para lo cual prepararon muestras con distinto tamaño de cristal y distinta acidez. Observaron que el tamaño del cristal influye fuertemente sobre la actividad, aun para cristales muy chiquitos (220-280 Å), debido a la difusión intracristalina. 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. Se observó pérdida de la actividad del catalizador para lo cual los autores proponen que existen dos mecanismos de desactivación: el primero exponencial (envenenamiento de los sitios de la superficie externa) y el otro lineal (progresiva oclusión de la boca de los poros). Además se observó que la desactivación afecta muy poco la distribución de productos (la *orto/para* selectividad permanece constante e igual a 2 durante la desactivación). La ausencia de selectividad de forma relacionada con los cresoles (es decir, no se favoreció la formación de *p*-cresol por encima de la formación del isómero *orto*) excluiría la formación de coque dentro de los poros de la zeolita, el cual según la opinión de los autores se estaría formando sólo en la superficie externa. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, sí se observó selectividad de forma relacionada con los metilanoles y xilenoles, favoreciéndose la formación de los isómeros de menor tamaño (2,4-xilenol y 4-metilanol). Al variar el tiempo de contacto no se observaron variaciones en la relación O-alquilación/C-alquilación. La selectividad a anisol disminuyó con la temperatura, como era de esperar debido a la diferencia entre las

energías de activación entre anisol y los productos formados por alquilación del anillo. Extrapolando a tiempo de contacto tendiendo a cero, se encontró que anisol y cresol fueron formados competitivamente sobre HZSM5. Los autores concluyen que la actividad del catalizador se debe a la suma de dos contribuciones: la de los sitios en la superficie externa y la de los sitios dentro de los canales. La primera contribución no se vio afectada por la difusión y mostró un comportamiento similar al observado en presencia de catalizadores con sitios Brönsted, tales como sílice-alúmina, (desactivación exponencial en las primeras 50 h de reacción). Luego la desactivación ocurre más lentamente y en forma lineal, sin cambio en la distribución de productos debido a que después del envenenamiento de los sitios activos de la superficie externa, se produciría la deposición de coque en la boca de los poros. Por su parte, Sinitsyna et al. [69] estudiaron también la alquilación de fenol con metanol sobre zeolita HZSM5 con el objetivo de lograr una mayor selectividad hacia *p*-cresol. En primer lugar se ensayaron distintas muestras con altos contenidos de Si entre 623 y 723 K 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. Se había demostrado previamente en bibliografía [70] que la modificación de zeolita HZSM5 con P₂O₅ y MgO aumentaba la formación de *p*-xileno en la alquilación de tolueno con metanol. Por lo tanto, los autores prepararon muestras de zeolita HZSM5 modificadas con 5 % en masa de P₂O₅ y 6 % en masa de MgO mediante impregnación húmeda, las cuales fueron ensayadas en las mismas condiciones que las muestras sin impregnar. Sin embargo, no se logró mejorar sustancialmente la *p*-selectividad obteniéndose relaciones *o*-cresol/*p*-cresol siempre mayores a 1 con ambas muestras.

Otro intento de modificar las propiedades de la zeolita ZSM5 fue realizado por Vasiliev et al. [71] para lo cual se adicionaron cationes metálicos tales como Ni, Co y Mn en pequeñas cantidades ($< 1 \%$) y se ensayaron dichos catalizadores en la metilación de fenol en fase gas a 723 K 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 ($X_p=17.4 \%$).

Luego de un período donde disminuyó notablemente el estudio de esta reacción, con el descubrimiento de nuevos catalizadores sólidos ácidos, se volvió a investigar sobre el tema a fin de mejorar las actividades y selectividades obtenidas hasta el momento. Así, más recientemente se han reportado estudios utilizando AIMCM41 [72] con distintas relaciones Si/Al, con el fin de encontrar las condiciones óptimas para la obtención de *o*-cresol. La formación del producto deseado se vio favorecida con temperaturas de aproximadamente 573-623 K, 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 mientras que la O-alquilación requirió de sitios de baja fuerza ácida. Temperaturas elevadas, altos tiempos de contacto, exceso de metanol en la alimentación y sitios fuertemente ácidos favorecieron la formación de productos dialquilados. Al analizar el efecto de la variación de la velocidad espacial, los autores observaron que *p*-cresol y *m*-cresol pueden formarse por isomerización del *orto*-isómero. Todas las muestras ensayadas desactivaron debido a la formación de coque.

Si bien pocos trabajos informados en bibliografía buscan maximizar la producción de *p*-cresol, Moon et al. [73] estudiaron recientemente la alquilación de

fenol con metanol con el objetivo de producir selectivamente este compuesto para lo cual seleccionaron catalizadores que podrían provocar algún efecto de selectividad de forma, tales como zeolita ZSM5 y MCM22. Ambos catalizadores se ensayaron en reacción en fase líquida a 473 K, a presión autógena empleando una relación equimolar de reactivos. Las experiencias se realizaron ajustando la conversión a valores inferiores al 11 % de manera de poder considerar reactor diferencial. 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 [74] permitiendo que únicamente los sitios externos puedan ser utilizados. El envenenamiento consiste en un intercambio de todos los sitios protónicos por Na^+ y luego un segundo intercambio con bromuro de tetrapropilamonio, el cual intercambia los cationes sodio de la superficie externa por protones. Luego, por diferencia entre lo obtenido para el catalizador original y el envenenado con sodio, se pudo obtener la contribución de los sitios internos. En el caso de MCM22, se observó que al envenenar con Na^+ , tanto la conversión como la relación *p*-/*o*-cresol disminuyeron notablemente. 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 del isómero *para* tal como había sido probado anteriormente por otros autores para la reacción en estudio. Esta diferencia entre ambos catalizadores indicaría que la geometría interna de poros de la MCM22, es decir, su pequeño tamaño de poro y su sistema de poros bidimensional, es lo que favorece la formación del *p*-cresol.

Además se dealuminizaron con vapor muestras de MCM22 de manera de estudiar el comportamiento del Al extrared generado. Este tratamiento aumentó tanto la conversión de fenol (de 3.9 a 11.1 %) como la relación *p*-*o*-cresol (de 0.47 a 0.53). El Al extrared es altamente activo lo cual explicaría el aumento de la conversión y además provoca un estrechamiento de los poros de MCM22, lo cual favorecería la formación del *p*-cresol frente a *o*-cresol.

Por último, Bregolato et al. [75] han publicado recientemente un trabajo donde se estudia el efecto de la acidez y del tamaño de cristal de zeolita BEA con alto contenido de silicio en la alquilación de fenol con metanol. Los autores ensayaron diferentes zeolitas BEA a temperaturas entre 593 y 723 K, a presión atmosférica empleando un reactor tubular y alimentando una solución metanol/fenol 7:1. Gran 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 (en menores cantidades se formó además xilenol, tri- y tetra-metilbencenos). 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 723 K. No obstante, la formación de estos productos disminuye con el transcurso de la reacción a medida que aumenta 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 lo cual podría atribuirse a que el anisol se isomeriza más fácilmente hacia *o*-cresol que hacia el isómero *para*, especialmente en zeolitas poco ácidas o a que existe una

interacción entre el agente alquilante y el átomo de O del fenol que favorece la alquilación en la posición *orto*. Los autores observaron que a temperaturas de reacción elevadas todas las zeolitas desactivan a velocidades comparables. A temperaturas más bajas, la actividad catalítica inicial es mayor para zeolitas con mayor tamaño de cristal debido a que el mayor tiempo de difusión de los reactivos dentro de los poros de la zeolita favorece el contacto entre dichos reactivos y los sitios activos. Para cualquier nivel de conversión y a cualquier temperatura, la relación anisol/cresoles es menor para aquellas zeolitas con menor tamaño de cristal debido a que la transformación de anisol a cresoles, ya sea mediante un rearrreglo intramolecular o por alquilación intermolecular de una molécula de fenol, se favorece a mayores tiempos de residencia del anisol dentro de los poros. Por consiguiente, 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 de *p*-cresol en ninguna de las condiciones estudiadas por estos autores.

II.4. Conclusiones

Luego de una exhaustiva búsqueda bibliográfica podemos afirmar que la distribución de productos en la reacción de alquilación de fenol con metanol en fase gas depende fuertemente de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos o básicos. Los catalizadores con sitios básicos o débilmente ácidos favorecen la formación de anisol a bajas temperaturas pero resultaban *orto*-selectivos si la reacción se llevaba a cabo a mayores temperaturas. Sobre catalizadores con sitios de acidez moderada pueden obtenerse una gran variedad de productos entre los cuales se destacan anisol, *o*-cresol y *p*-cresol. Finalmente, si los catalizadores empleados presentan sitios fuertemente ácidos se favorecen las reacciones consecutivas obteniéndose principalmente productos

dialquilados.

Según la bibliografía consultada, puede afirmarse que aunque la *para*-selectividad aumenta claramente al emplear catalizadores ácidos en comparación con el uso de catalizadores básicos, las relaciones *para:orto* 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.

Referencias del Capítulo II

- [1] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed en CD rom, (2002).
- [2] W.W. Keating, C. Chu, L.B. Young, B. Weinstein, S.A. Butter, J. Catal. 67 (1981) 159.
- [3] D. Mravec, P. Zavadan, A. Kaszonyi, J. Joffre, P. Moreau, Appl. Catal. A: Gen. 257 (2004) 49.
- [4] A. Vinu, B.M. Debáis, S.B. Halligudi, W. Böhlmann, M. Hartmann, Appl. Catal. A: Gen. 281 (2005) 207.
- [5] K. Zhang, C. Huang, H. Zhang, S. Xiang, S. Liu, D. Xu, H. Li, Appl. Catal. A:Gen. 166 (1998) 89.
- [6] K. Shanmugapriya, R. Anuradha, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, J. Molec. Catal. A: Chem. 221 (2004) 145.
- [7] J. Das, A.B. Halgeri, Appl. Catal. A: Gen. 194-195 (2000) 359.
- [8] K.K. Cheralathan, I.S. Kumar, M. Palanichamy, V. Murugesan Appl. Catal. A: Gen. 241 (2003) 247.
- [9] K. Zhang, C. Huang, H. Zhang, S. Xiang, S. Liu, D. Xu, H. Li, Appl. Catal. A:Gen 166 (1998) 89.
- [10] K. Zhang, S. Xiung, H. Zhang, S. Liu, H. Li, React. Kinet. Catal. Lett. 77 (2002) 13.
- [11] A. Sakthivel, N. Saritha, P. Selvam, Catal. Lett. 72 (2001) 225.
- [12] K.U. Nandhini, J.H. Mabel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Micropor. Mesopor. Mater. 96 (2006) 21.
- [13] G.S. Kumar, M. Vishnuvarthan, M. Palanichamy, V. Murugesan, J. Molec. Catal. A:Chem. 260 (2006) 49.
- [14] K.K. Cheralathan, I.S. Kumar, M. Palanichamy, V. Murugesan, Appl. Catal. A:Gen. 241 (2003) 247.
- [15] X. Guan, N. Li, G. Wu, J. Chen, F. Zhang, N. Guan, J. Molec. Catal. A: Chem 248 (2006) 220.
- [16] P.B. Weisz, V.J. Frilette, J. Phys. Chem. 64 (1960) 382.
- [17] S.F. García, P.B. Weisz, J. Catal. 142 (1993) 691.
- [18] W.W. Kaeding, S.A. Butter, J. Catal., 61 (1980) 155.
- [19] L.B. Young, S.A. Butter, W.A. Kaeding, J. Catal., 76 (1982) 418.

- [20] B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet, Preparation of Catalysts, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [21] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974.
- [22] Y.H. Yue, Y. Tang, Y. Liu, Z. Gao, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 430.
- [23] H.G. Karge, K.B. Hermann, Stud. Surf. Sci. Catal. 69 (1991) 43.
- [24] S. Zheng, A. Jentys, J.A. Lercher, J. Catal. 219 (2003) 310.
- [25] G. Mirth, J.A. Lercher, J. Catal. 147 (1994) 199.
- [26] W.W. Kaeding, C. Chu, L.B. Young, B. Weinstein, S.A. Butter, J. Catal 67 (1981) 159.
- [27] B. Li, S. Li, N. Li, X. Liu, B. Lin, J. Solid State Chem. 178, (2005)1030.
- [28] A.B. Halgeri, J. Das, Catal. Today 73 (2002) 65.
- [29] Y. Sugi, Y. Kubota, K. Komura, N. Sugiyama, M. Hayashi, J.H. Kim, G. Seo, Appl. Catal. A:Gen. 299 (2006) 157.
- [30] K. Tanabe, T. Nishizaki, in: G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins (Eds.), Proceedings of the Sixth International Conference on Catalysis, vol. 2, The Chemical Society, London, 1977, p. 863.
- [31] S. Velu, C. Swamy, Appl. Catal. A: Gen. 119 (1994) 241.
- [32] W.C. Choi, J.S. Kim, T.H. Lee, S.I. Woo, Catal. Today 63 (2000) 229.
- [33] H. Hattori, K. Shimazu, N. Yoshi, K. Tanabe, Bull. Chem. Soc. Japan 49 (1976) 969.
- [34] General Electric Co., US Patent 4933509, 1989.
- [35] S. Sato, K. Koizumi, F. Nosaki, J. Catal. 178 (1998) 264.
- [36] BASF, DE 3524331, 1985.
- [37] General Electric, US 4528407, 1985.
- [38] General Electric Co, DE 3418087, 1984.
- [39] Conoco Inc, US 4359408, 1981.
- [40] S. Sato, K. Koizumi, F. Nozai, Appl. Catal. A:Gen (1995) 133 L7-L10.
- [41] E. Santacesaria, M. Diserio, P. Ciambelli, Appl. Catal. 64 (1990) 83.
- [42] C. Bezouhanova, M. Al-Zihari, Appl. Catal. A: Gen. 83 (1992) 45.
- [43] H. Grabowska, W. Mista, J. Trawczynsky, J. Wrzyszczy, M. Zawadzki, Res. Chem Intermed. Vol 27, N° 3 (2001) 305.
- [44] K. Sreekumar, S. Sugunan, J. Molec. Cat. A: Chem. 185 (2002) 259.

- [45] K.V.R. Chary, K. Ramesh, G. Vidyasagar, V.V. Rao, *J. Molec. Catal. A:Chem.* 198 (2003) 195.
- [46] A.R.Gandhe, J.B. Fernandes, *Catal. Commun.* 5 (2004) 89.
- [47] R. Klimkiewicz, H. Grabowska, H. Teterycz, *Appl. Catal. A: Gen* 246 (2003) 125.
- [48] Rutgerswerke AG, DE 2756461, 1977.
- [49] Conoco Inc, US 4381413, 1981.
- [50] R.Tleimat-Manzalji, D. Bianchi, G. Pajonk, *Appl. Catal. A:Gen.* 101 (1993) 339.
- [51] M. Marczewski, G. Perot, M. Guisnet, *Stu. Surf. Sci. Catal.* 41 (1988) 273.
- [52] E. Santacesaria, D. Grasso, D. Gelosa, S. Carrá, *Appl. Catal.* 64 (1990) 83.
- [53] G. Singerman, US 4,312,636 (1982).
- [54] K.R. Reddy, K. Ramesh, K.K. Seela, V.V. Rao, K.V.R. Chary, *Catal. Comm.* 4 (2003) 112.
- [55] S. Chul Lee, S. Woo Lee, K. Seok Kim, T. Jin Lee, D. Hyun Kim, J. Chang Kim, *Catal. Today* 44 (1998) 253.
- [56] M.D. Romero, G. Ovejero, A. Rodríguez, J.M. Gómez, I. Agueda, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 8194.
- [57] R. Bal, S. Sivasanker, *Appl. Catal. A:Gen* 246 (2003) 373.
- [58] R. Pierantozzi, A.F. Nordqist, *Appl. Catal. A:Gen* 21 (1986) 263.
- [59] R. Tleimat-Manzalji, D. Bianchi, G. Pajonk, *Appl. Catal. A:Gen.* 101 (1993) 339.
- [60] P. Beltrame, P.L. Beltrame, P. Carniti, A. Castelli, L. Forni, *Appl. Catal.* 29 (1987) 327.
- [61] P. Beltrame, P.L. Beltrame, P. Carniti, A. Castelli, L. Forni, *Gazz.Chim.Ital.* 116 (1986) 473.
- [62] S. Namba, T. Yashima, Y. Itaba, N. Hara, *Catalysis by Zeolites, Stud. Surf. Sci. Catal.* 5 (1980) 105.
- [63] S. Balsama, P. Beltrame, P. Beltrame, P. Carniti, L. Forni, G. Zuretti, *Appl. Catal.* 13 (1984) 161.
- [64] M. Marczewski, J.P. Bodibo, G. Perot, M. Guisnet, *J. Molec. Catal.* 50 (1989) 211.
- [65] T. Yashima, H. Ahmad, K. Yashima, M. Katsuta, N. Hara, *J. Catal.* 16 (1970) 273.
- [66] T. Yashima, H. Ahmad, K. Yashima, M. Katsuta, N. Hara, *J. Catal.* 17 (1970) 151.
- [67] L. García, G. Giannetto, M. Goldwasser, M. Guisnet, P. Magnoux, *Catal. Lett.* 37 (1996) 121.

- [68] E. Santacesaria, M.Di Serio, P. Ciambelli, D. Gelosa, S. Carrá, *Appl. Catal.* 64 (1990) 101.
- [69] O.A. Sinitsyna, B.V. Romanovskii, *Kinetica i Kataliz*, Vol. 33, N° 5-6 (1992) 1154.
- [70] W.W. Kaeding, C. Chu, L.B. Young, *J. Catal.* 67 (1981) 159.
- [71] A.N. Vasiliev, P.N. Galich, *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol.49, N°1 (1993) 61.
- [72] K.G. Bhattacharyya, A.K. Talukdar, P. Das, S. Sivasanker, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 197 (2003) 255.
- [73] G. Moon, W. Böhringer, C.T. O'Connor, *Catal. Today* 97 (2004) 291.
- [74] A.W. Chester, A.S. Fung, C.T. Kresge, W.J. Roth, US 5,779,882 (1998).
- [75] M. Bregolato, V. Bolis, C. Busco, P. Ugliengo, S. Bordiga, F. Cavani, N. Ballarini, L. Maselli, S. Passeri, I. Rossetti, L. Forni, *J. Catal.* 245 (2007) 285.

CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL

III.1. Reactivos, catalizadores comerciales y gases empleados

Gases

1. H₂ (AGA, 4.5).
2. N₂ (AGA, 4.8).
3. Aire (AGA, calidad industrial).
4. Helio (AGA, 5.0)
5. Mezcla NH₃/He (AGA, 1.01% ± 0.02% V NH₃, balance He 5.0).
6. Mezcla O₂/N₂ (AGA, 2 % molar de O₂)

Reactivos empleados en la síntesis de catalizadores

1. Silicato de sodio (14 % NaOH y 27 % SiO₂, Aldrich)
2. Isopropóxido de aluminio (Aldrich, > 98 %)
3. Bromuro de cetiltrimetilamonio (Aldrich)
4. Nitrato de Zinc hexahidratado (Riedel de Haën, 98 %)
5. H₂SO₄ (Cicarelli, 98 %)
6. Cloruro de amonio (Merck, 99.8 %)
7. HPA (H₃PW₁₂O₄₀.6H₂O, Merck P.A.)
8. Hexametenimina (Aldrich, 99 %)
9. HCl (Merck, 37 %)
10. MgO comercial (Carlo Erba, 99.0 %, 0.2%Na, 0.005 %Fe, S_g = 27 m²/g).

Reactivos empleados en reacción

1. Metanol (Merck, 99.8 %)

2. Fenol (Merck, > 99 %)
3. Anisol (Merck, > 99 %)
4. *o*-Cresol (Anedra, > 99 %)

Catalizadores comerciales

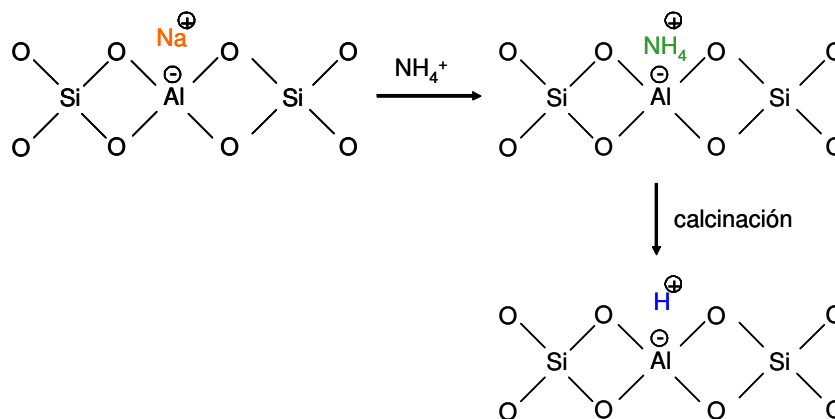
1. HZSM5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54, Si/Al = 20)
2. NaZSM5 (Zeocat Pentasil PZ-2/25, Si/Al = 12.5)
3. HBEA (Zeocat PB, Si/Al = 12.5)
4. SiO₃-Al₂O₃ (Ketjen LA-LPV)
5. NaY (UOP-Y 54, Si/Al = 2.4)
6. SiO₂ (Grace G62, 99.7%; 230 m²/g)

III.2. Preparación de los catalizadores

III.2.1. Preparación de Zeolita HY

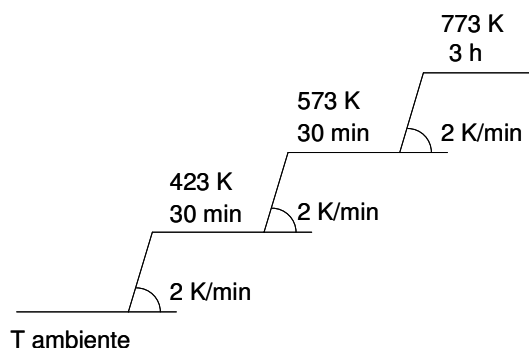
La zeolita HY se preparó mediante intercambio iónico de la forma sódica (NaY). El proceso de intercambio iónico es favorecido por altas temperaturas y está directamente relacionado al tamaño del catión a intercambiar si los cationes que participan en el intercambio tienen igual valencia [1].

Las reacciones involucradas en el proceso de intercambio iónico son:



La primera etapa representa el proceso de intercambio entre los cationes Na^+ de la zeolita y NH_4^+ de la solución acuosa de NH_4Cl a una temperatura de 353 K, mientras que la segunda etapa expresa la eliminación de amoníaco de la zeolita amónica (NH_4Y) para obtener la zeolita HY luego de realizar una calcinación en aire.

De esta manera, la zeolita HY se obtuvo a partir de muestra comercial NaY realizando dos intercambios, de 2 h cada uno, con solución de cloruro de amonio 1 M a 353 K. Se intercambiaron 10 g de zeolita NaY empleando 250 ml de solución de cloruro de amonio utilizando un rotavapor con un baño termostático a 353 K. Luego de cada intercambio, se filtró la muestra y se lavó con agua a 353 K. Posteriormente la muestra se secó en estufa a 373 K durante toda la noche y se la calcinó en aire hasta 723 K. La rampa de calcinación utilizada fue la siguiente:



Luego de cada intercambio se determinó la cantidad de Na contenido en la muestra por medio de Espectroscopía de Absorción Atómica para calcular el grado de intercambio y el área superficial de la misma. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla III-1.

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

Muestra	Área superficial (m²/g)	Contenido de Na (%)	% de Intercambio
NaY comercial	700	6.85	-
NaY + 1 intercambio	675	1.20	82.5
NaY + 2 intercambios	660	0.33	95.2

El grado de intercambio se define como:

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

Donde:

% Na inicial: porcentaje en peso de sodio inicial en la zeolita.

% Na final: porcentaje en peso de sodio en la zeolita al final del intercambio.

La zeolita NaY obtenida luego de realizar dos intercambios con NH₄Cl con calcinaciones intermedias, será llamada en adelante HY.

Características de la zeolita de partida NaY:

Fórmula Química: Na₅₆[(AlO₂)₅₆(SiO₂)₁₃₆] · 250 H₂O

Análisis químico:

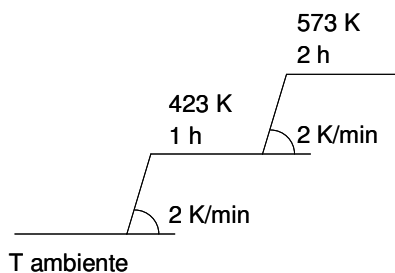
SiO₂: 50.64 %

Al₂O₃: 16.25 %

Na₂O: 10.34 %

III.2.2. Preparación de HPA/SiO₂

El ácido tungstofosfórico o HPA ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$) fue soportado sobre la sílice mediante impregnación húmeda a temperatura ambiente con una solución acuosa de HPA y llevando a $pH = 1$ con HCl concentrado (37 %), empleándose 12.5 ml de solución por g de sílice. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. Luego se secó en estufa a 373 K y se calcinó en aire a 573 K durante 2 h, según la siguiente programación de temperatura:

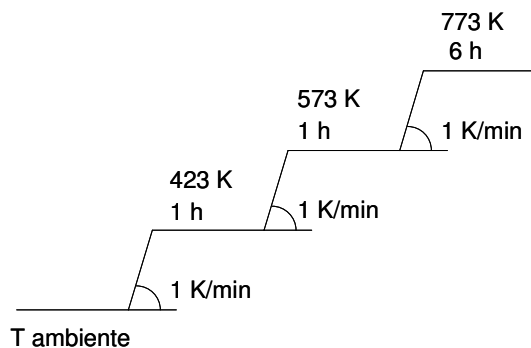


El contenido de HPA en la muestra soportada se determinó por absorción UV-visible. Pevio a la determinación, se colocó la muestra en una mufla a 1043 K para que todo el W (tungsteno) pase a WO_3 (óxido de tungsteno). Luego se realizó una digestión alcalina con NaOH y se llevó a un determinado volumen. El contenido de HPA se midió espectrofotométricamente dentro del rango del visible utilizando una curva de calibrado previamente obtenida.

III.2.3. Preparación de AIMCM41

El sólido mesoporoso AIMCM41 se preparó utilizando el método de sol-gel, siguiendo la técnica de Edler y White [2] y utilizando los siguientes reactivos: silicato de sodio e isopropóxido de aluminio como fuentes de silicio y aluminio respectivamente, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr) como surfactante y agua destilada. La preparación AIMCM41 involucra la hidrólisis y condensación de los iones

silicato y aluminatos en presencia de un surfactante a pH controlado. El procedimiento fue el siguiente: en un vaso de precipitado se colocó el surfactante junto con el agua destilada y se agitó durante 15 min a temperatura ambiente, observándose que la solución se volvió transparente. Luego se agregó el isopropóxido de aluminio junto con el silicato de sodio y se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. Al cabo de este período se llevó la mezcla hasta pH=10 empleando una solución 1M de H₂SO₄. El gel obtenido (composición: 7SiO₂-xAl₂O₃-2.7Na₂O-3.7CTMABr-1000H₂O) se trasvasó a una autoclave de acero revestida de teflón y se mantuvo a 373 K durante 4 días. Luego de la cristalización, el sólido formado se separó por centrifugación y se lavó con abundante agua destilada. El sólido separado se mantuvo en estufa a 373 K durante toda la noche. Luego, se trató en nitrógeno hasta 773 K por 6 h según la rampa de temperatura que se muestra a continuación y finalmente se calcinó en aire empleando la misma programación de temperatura que en tratamiento en nitrógeno:



En la Figura III-1 se esquematizan cada una de las etapas involucradas en la preparación del AIMCM41.



Figura III-1. Preparación de AIMCM41

Tal como se muestra en la Figura III-1, al adicionar agua al bromuro de cetiltrimetilamonio comienzan a formarse las esferas de micelas del surfactante. Con el agregado posterior de las fuentes de silicio y aluminio, se obtiene una micela cilíndrica que se junta con otras micelas similares formando una estructura de ordenamiento irregular. La estructura hexagonal característica del AIMCM41 se obtiene finalmente luego del tratamiento hidrotérmico que se realiza en la autoclave mantenida a 373 K durante 96 h.

III.2.4. Preparación de MgO

El MgO fue preparado por rehidratación a partir de óxido de magnesio comercial [3] de la siguiente manera: se pesaron 5 g de MgO comercial, se colocaron en un vaso de precipitado provisto de un agitador magnético y se agregaron 50 ml de agua destilada lentamente y con agitación a temperatura ambiente. Se calentó a 353 K y se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 4 h. El exceso de agua se eliminó por secado de la muestra en una estufa a 373 K durante 12 h. Al final de esta etapa se formó hidróxido de magnesio. El óxido de magnesio se obtuvo por descomposición térmica y calcinación

en aire del $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La muestra fue primero tratada a 623 K durante 12 h y luego se calentó hasta 773 K manteniéndose a dicha temperatura por 8 h.

III.3. Estructura de los catalizadores

III.3.1. Estructura de las zeolitas HY y NaY

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos cuya estructura tridimensional está construida de unidades tetraédricas de $(\text{Si}^{+4}\text{O}_4^{-2})$ y $(\text{Al}^{+3}\text{O}_4^{-2})$. Cada tetraedro se une a través de sus átomos de oxígeno compartiéndolos con el siguiente tetraedro formando redes tridimensionales, en las que iones y moléculas pequeñas pueden entrar y salir a través de la red de la zeolita, de esta manera pueden ser separados de acuerdo a su tamaño, por lo cual estos materiales son conocidos como tamices moleculares [4].

Al deshidratar las zeolitas queda una estructura porosa uniforme con canales cuyos diámetros varían de 3 a 10 Å [5]. La forma y tamaño de los poros dependen principalmente del tipo particular de zeolita, del tipo de catión presente y del tratamiento térmico al que se les somete [6, 7].

Las zeolitas son sólidos particularmente interesantes que, desde hace tres décadas por su alta actividad y selectividad son utilizados en una gran variedad de reacciones. En muchos casos la selectividad está asociada con la estructura del poro, lo cual permite que solamente ciertas moléculas penetren en el interior del catalizador o que solamente ciertos productos puedan escapar de su interior [8].

La zeolita Y (Figura III-2) pertenece al grupo de las faujasitas (FAU), con un tamaño de poro de 7.4 Å x 7.4 (zeolita de poros grandes). La celda unidad tiene una dimensión próxima a los 25 Å y está formada por 192 tetraedros SiO_4 y AlO_4 unidos a través de átomos de oxígeno. La estructura es muy estable y tiene el mayor volumen

vacío de las zeolitas conocidas. La celda unitaria contiene ocho grandes cavidades que tienen un diámetro de 13 Å. Estas grandes cavidades son accesibles a través de 4 ventanas circulares de 12 lados con una apertura cristalográfica de 7.4 Å en la dirección (1,1,1) y un diámetro efectivo de aproximadamente 9 Å que discurre a través de la estructura en la dirección (0,1,1). El sistema de poros es tridimensional y tiene una gran aplicación en adsorción y catálisis.

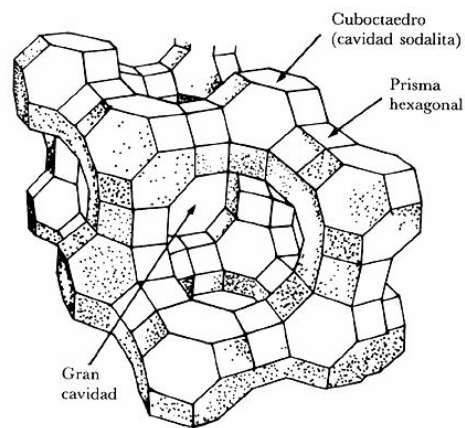


Figura III-2. Estructura de la zeolita Y

III.3.2. Estructura de la zeolita HBEA

La zeolita HBEA presenta dos sistemas de canales tridimensionales con anillos de 12 miembros de dimensiones 6.6 x 6.7 Å y 5.6 x 5.6 Å (Figura III-3). La estructura de esta zeolita se muestra en la Figura III-4.

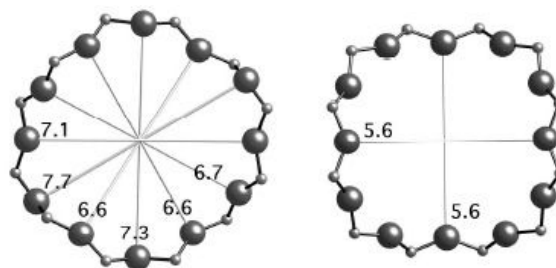


Figura III-3. Poros de 12 miembros de la zeolita HBEA

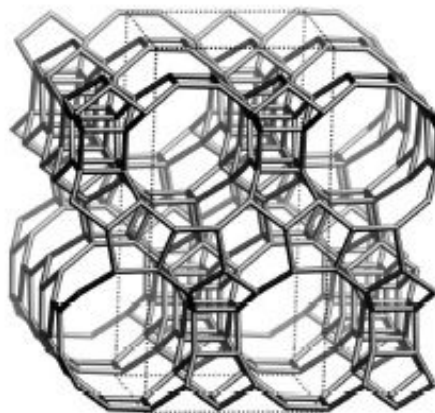


Figura III-4. Estructura de la zeolita HBEA

III.3.3. Estructura de la zeolita HZSM5 y NaZSM5

La zeolita ZSM5 tiene un sistema de canales tridimensionales con abertura elíptica de $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ interconectados en zig-zag por canales con sección transversal aproximadamente circular de $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ [9] (Figura III-5). Por su estructura particular (Figura III-6), provoca en ciertos casos una selectividad de forma capaz de discernir diferencias muy pequeñas entre distintas moléculas. La selectividad de forma de la ZSM5 combina dos tipos de efectos: *a)* el primero relacionado con restricciones estéricas en los sitios activos y *b)* el segundo debido a la presencia de caminos difusionales preferenciales (que son los canales elípticos y lineales) o los canales en zig-zag, casi circulares (para las moléculas de reactivos más ligeros). En la zeolita ZSM5 no hay cavidades como en el caso de la zeolita Y sino sólo intersecciones y es aquí el único lugar en donde se dispone de un poco más de espacio para la formación de productos más voluminosos.

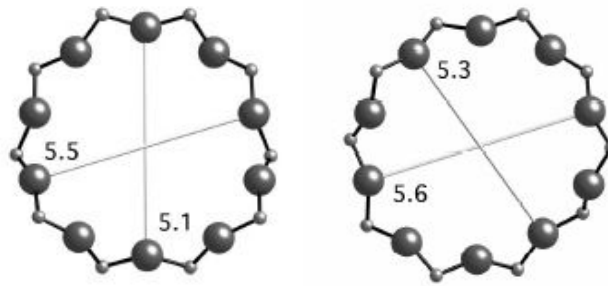


Figura III-5. Poros de 10 miembros de la zeolita ZSM5

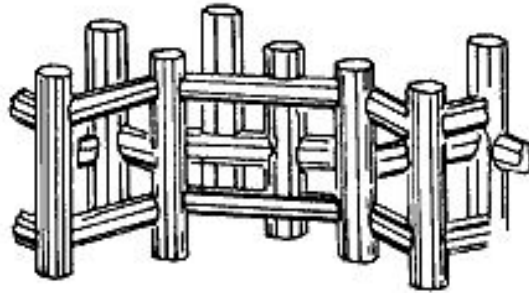


Figura III-6. Estructura de la zeolita HZSM5

III.3.4. Estructura de la sílice-alúmina

La sílice-alúmina es un sólido amorfo cuya estructura contiene átomos de Si, Al y O (Figura III-7). Las cargas negativas generadas por cada Al en la red son compensadas por un protón.

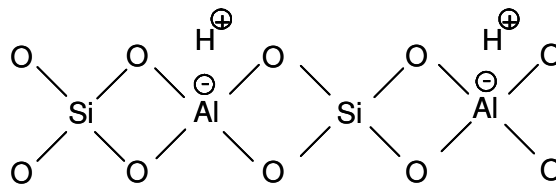


Figura III-7. Estructura de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

III.3.5. Estructura del HPA/ SiO_2

El HPA (ácido tungstofosfórico, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) pertenece a la familia de los compuestos denominados heteropoliácidos.

Los heteropolianiones son oxoaniones polimerizados los cuales se forman por condensación de dos o más oxoaniones diferentes, por ejemplo:



Existen tres tipos principales de estructuras para estos compuestos las cuales se muestran en la Figura III-8: una estructura saturada, denominada de Keggin, la estructura Lacunar con sitios vacantes y la de Dawson.

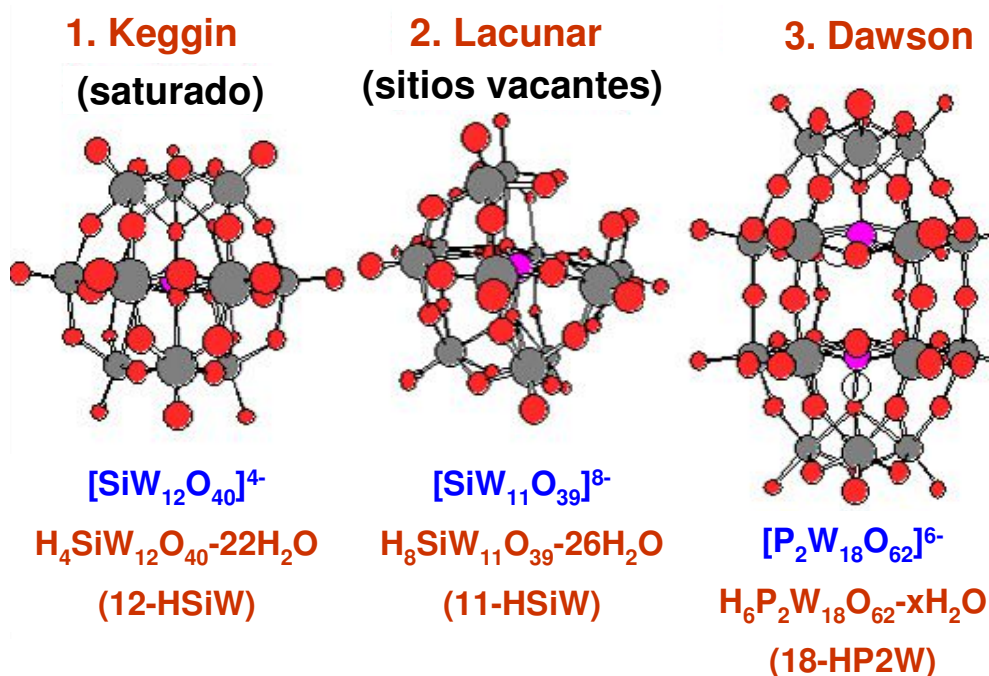


Figura III-8. Diferentes estructuras para los heteropolíácidos

Los heteropolíácidos con estructura de Keggin han sido ampliamente empleados en catálisis tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos en reacciones ácido-base y de oxidación. Estos compuestos (tipo Keggin) se representan típicamente por la fórmula $\text{H}_{8-x}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$, donde X es el heteroátomo, x es su estado de oxidación y M se denomina poliátomo. En el caso del ácido tungstofosfórico, el P^{5+} y el W^{6+} son el heteroátomo y el poliátomo, respectivamente.

La estructura del ácido tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) consiste en un grupo PO_4 tetraédrico rodeado por cuatro grupos W_3O_{13} , constituidos a su vez por tres octaedros de WO_6 que comparten aristas, unidos entre sí por medio de átomos de oxígeno que comparten vértices, formando la estructura que se muestra en la Figura III-9.

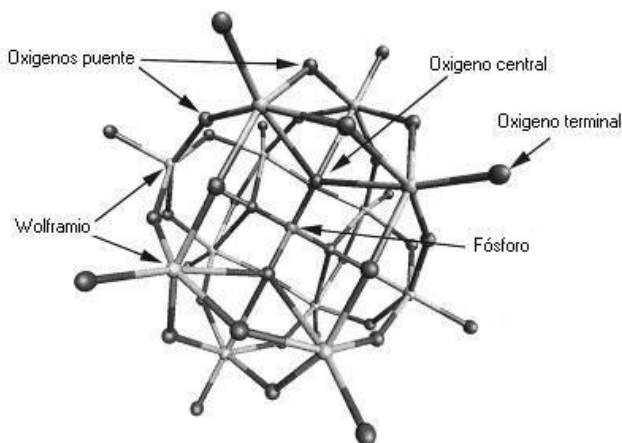


Figura III-9. Estructura primaria del HPA

En solución, los 12-heteropoliácidos tienen acidez mayor que los ácidos minerales convencionales tales como H_2SO_4 , HBr , HCl , HNO_3 y HClO_4 , ya que disocian fácilmente sus protones en medios polares. Esta capacidad se explica por medio del concepto de deslocalización electrónica, que en los HPA se ve favorecida por la estructura intrínseca de estos compuestos, al encontrarse la carga generada por la desprotonación con la posibilidad de distribuirse sobre un compuesto de gran tamaño.

Como contrapartida al carácter fuertemente ácido, los HPA másicos presentan baja área superficial (típicamente $1\text{--}10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) y baja porosidad (menor a $0,1\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$). Debido a estas pobres características texturales se soportará el HPA sobre un soporte adecuado.

Hay que tener en cuenta que la acidez y la actividad catalítica de los catalizadores soportados dependen fuertemente de las propiedades del soporte, de la concentración de catalizador y de las condiciones del pretratamiento a las que sea

sometido el material. En nuestro caso, el heteropoliácido fue depositado sobre un soporte inerte (sílice).

III.3.6. Estructura del sólido AIMCM41

A partir de los primeros informes de Mobil sobre la síntesis de materiales mesoporosos con estructura regular, los llamados tamices moleculares de la serie MCM-41 han adquirido considerable atención. Estos materiales presentan una estructura altamente ordenada con un arreglo hexagonal de poros unidimensionales de forma hexagonal con distribución uniforme de poros, cuyos diámetros pueden variarse sistemáticamente entre 1.5 y 10 nm mediante la elección adecuada del surfactante usado como agente plantilla, las condiciones de reacción y los materiales de partida empleados para la síntesis. Otras propiedades físicas muy interesantes de estos materiales mesoporosos son: su alta área superficial de hasta $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen específico de poros de hasta 1.3 ml/g y una alta estabilidad térmica. Tales características además de sus propiedades de adsorción, los hacen sumamente adecuados para diversas aplicaciones en catálisis ácida, básica o redox.

El reemplazo de silicio por aluminio coordinado tetraédricamente en la red permite crear sitios ácidos de Brønsted por descomposición térmica de iones amonio generando protones ácidos en los puentes Al-(OH)-Si. Existen muchos informes sobre la síntesis y caracterización de AIMCM41 con un amplio rango de relaciones Si/Al en la red y con diferentes fuentes de Si y de Al. La acidez de estos materiales es, sin embargo, más débil que la de las zeolitas HY y casi similar a la de la sílice-alúmina amorfa.

III.3.7. Estructura del MgO

El MgO es un compuesto cristalino con la estructura típica del cloruro de sodio. En esta estructura los átomos de Mg y O alternan en un empaquetamiento de esferas cúbico simple, estando cada átomo rodeado por otros 6 en los vértices de un octaedro regular, como puede verse en la Figura III-10.

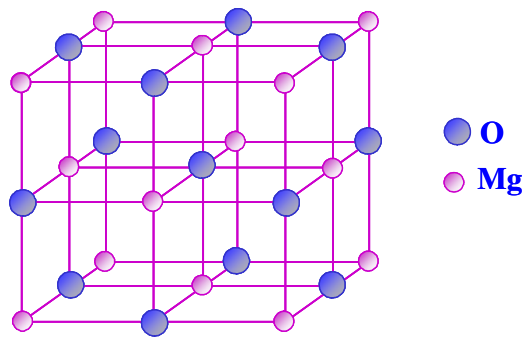


Figura III-10. Estructura del MgO

III.4. Descripción del equipo de calcinación

El equipo empleado para realizar los tratamientos térmicos necesarios para la preparación de los catalizadores, ya sean éstos realizados en aire o nitrógeno, se muestra en la Figura III-11 y consta de las siguientes partes:

1. Llaves de corte
2. Conexiones “T”
3. Llaves de 3 vías (3)
4. Tamiz molecular
5. Cartucho Pd/C
6. Cartucho Mn
7. Válvulas agujas
8. Rotámetros

9. Reactor
10. Horno
11. Programador de temperatura
12. Termocupla de medición y control de la temperatura
13. Línea de exhaustión

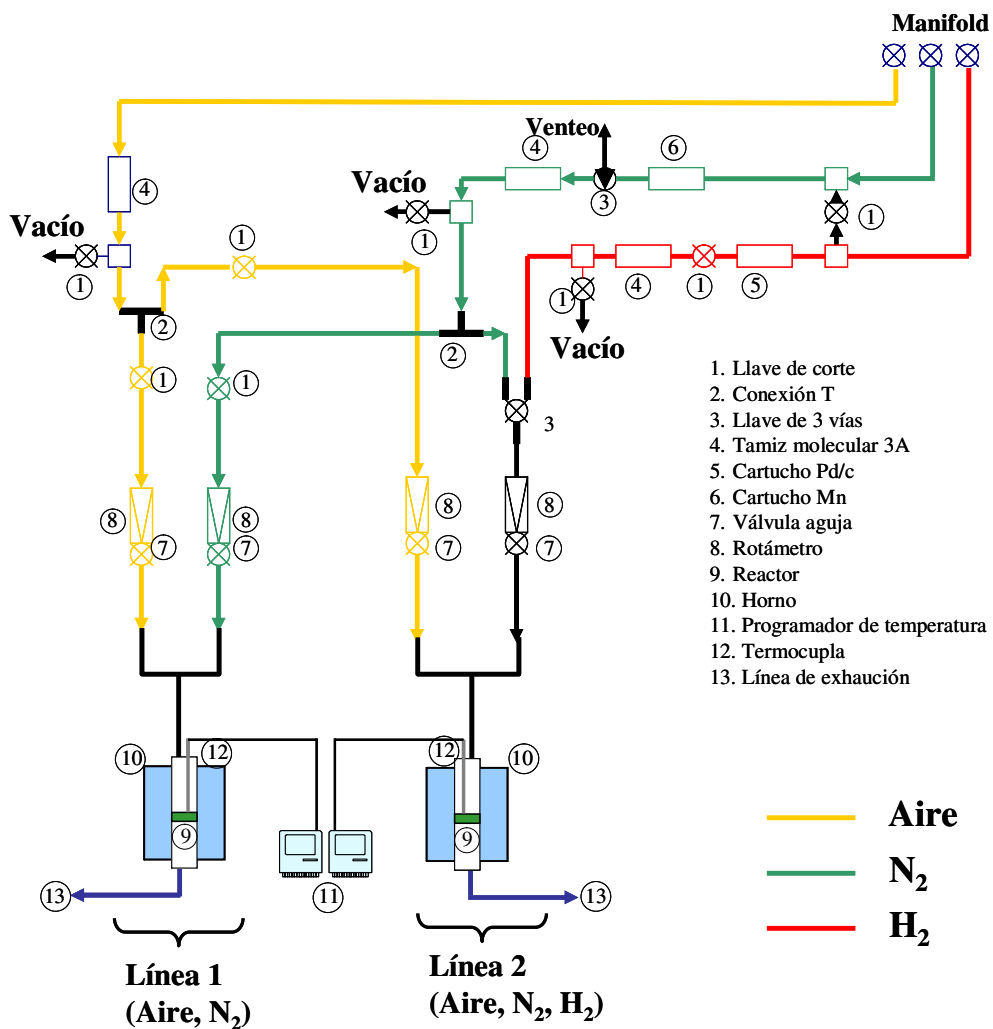


Figura III-11. Equipo de calcinación

Este equipo de calcinación puede usarse con tres gases distintos para lo cual posee un sistema de llaves que permiten realizar las conexiones deseadas. Las muestras pueden tratarse en aire, nitrógeno o hidrógeno.

El aire y nitrógeno se emplean para tratamientos de calcinación de los catalizadores, mientras que el hidrógeno se emplea para procesos de reducción en el caso de trabajar con metales. En nuestro caso, sólo se realizaron tratamientos térmicos en aire y/o nitrógeno ya que en ningún caso se emplearon catalizadores metálicos.

Ambas líneas están provistas de llaves de corte que permiten el pasaje ó corte del flujo de nitrógeno, aire o hidrógeno a sus respectivos rotámetros, a través de los cuales es posible graduar los caudales volumétricos de dichos gases.

El reactor donde se llevan a cabo los tratamientos térmicos es de vidrio y opera como reactor de lecho fijo continuo con flujo pasante de gas. Este reactor posee una vaina donde se coloca una termocupla (Tipo K) que permite controlar y medir la temperatura en el reactor, la cual a su vez, se hallan conectadas a un controlador – programador de temperatura que opera con una tensión de 220 V.

La línea de aire está provista de un cartucho conteniendo zeolita 3A que permite eliminar el agua que pudiera contener el aire, mientras que las líneas de nitrógeno e hidrógeno están provistas de cartuchos de zeolita 3A y cartuchos (deoxo) de Mn y Pd/C respectivamente, que permiten eliminar el oxígeno que pudiese estar presente en estos gases. Periódicamente, tanto la zeolita como el deoxo se regeneran siguiendo los siguientes procedimientos.

Regeneración de zeolita 3A

El cartucho utilizado se regenera a una temperatura de 623 K en vacío durante 6 h para eliminar el agua retenida en los canales de la zeolita. Finalizada la regeneración, se suspende el calentamiento y se deja enfriar el cartucho que contiene a la zeolita hasta temperatura ambiente manteniendo el vacío.

Regeneración del deoxo de Mn

Se regenera a una temperatura de 623 K durante 6 h mediante el pasaje continuo de un flujo de hidrógeno (25 ml/min) a través del cartucho que contiene al deoxo a los fines de eliminar el oxígeno.

La regeneración del deoxo de Mn es completa cuando se observa un cambio del color marrón (no regenerado, el Mn se encuentra como Mn^{+4} formando MnO_2) al color verde claro (regenerado, el Mn se encuentra como Mn^{+2}).

III.5. Caracterización de los catalizadores

III.5.1. Medición de propiedades texturales

III.5.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

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.

Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X

El fundamento del método de difracción de rayos X, radica en que un cristal es una distribución regular, repetitiva y ordenada en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que el cristal, de acuerdo a las leyes óptica, puede producir fenómenos de difracción de la radiación característica.

La técnica de difracción de rayos X se basa en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. 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 la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva. Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de Bragg dada por la siguiente ecuación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \text{Ecuación III-1}$$

Donde:

θ : ángulo de difracción (grados)

d_{hkl} : distancia entre los planos cristalinos (Å)

λ : longitud de onda de la fuente de rayos X utilizada (Å)

n: número entero que representa el orden de reflexión

Los átomos 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 potencia dispersora de un átomo para la radiación X depende del número de electrones que posee. La posición de los haces difractados por un cristal depende únicamente de la forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda del haz. La intensidad de los haces difractados por un cristal depende del tipo de átomo contenido en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria. Por lo tanto, no existen dos sustancias que tengan patrones de difracción idénticos, cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados [10].

Condiciones experimentales

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Shimadzu XD-D1. La muestra a analizar se colocó sobre un portamuestra y se hizo incidir sobre ella una radiación monocromática CuK_α con una longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ y con un filtro de Ni.

Los ángulos de barrido se seleccionaron de acuerdo a las características de las muestras a analizar, variando de una muestra a otra. Por ejemplo, al analizar el sólido mesoporoso AIMCM41, la región de barrido abarcó desde $2\theta = 1^\circ$ hasta $2\theta = 6^\circ$, ya que las reflexiones características en este caso se observan en ese rango; en otros casos, se debió barrer un rango más amplio citando a manera de ejemplo el caso de las muestras de zeolita HZSM5 conteniendo antimonio donde se adquirió el espectro entre 5 y 50 grados. En cualquier caso, la radiación difractada se colecta por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma de rayos X proporciona información sobre la posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción de rayos X que suministrarán la información necesaria para poder identificar las especies cristalinas presentes en las muestras, a fin de poder determinar la estructura cristalina de las mismas.

III.5.1.2. Determinación del área superficial específica

Se determinó la superficie específica por el método BET (Brunauer, Emmet y Teller) para todos los catalizadores empleados. Además, para aquellas muestras que presentan microporos se emplearon técnicas específicas para determinación de microporos (método *t*-plot y de Dubinin- Radushkevich).

Fundamentos del método BET

El método BET es uno de los métodos más empleados para determinar superficie específica a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte (usualmente N_2) sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (77 K en el caso del N_2).

La teoría de BET es una generalización de la teoría de Langmuir para adsorción en monocapa y se basa en las siguientes suposiciones [11]:

1. La adsorción se produce en capas superpuestas de moléculas
2. No hay heterogeneidad superficial, o sea 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 capas segunda en adelante.

Para el desarrollo de la ecuación de BET se plantea el mismo tipo de equilibrio dinámico utilizado por Langmuir, sólo que se generaliza para infinitas capas. Luego se plantean sumatorias que, para poder ser resueltas, 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 equivale a decir que las propiedades de evaporación-condensación de las moléculas desde la segunda capa en adelante 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 linealizada, la cual se presenta a continuación:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[\frac{C-1}{V_m \cdot C} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación III-2}$$

Donde:

V: volumen de gas adsorbido en condiciones normales (1 atm y 273.15 K) a una presión parcial P de adsorbato

P₀: presión de saturación del N₂ a 77 K

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:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ecuación III-3}$$

E₁: calor de adsorción

E₂: calor de condensación

R: constante de los gases ideales

T: temperatura absoluta

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 (N₂) comprendido entre 0.05 y 0.3. Representando P/V·(P₀-P) frente a P/P₀

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 :

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

se determinan V_m por la ecuación:

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

Conociendo V_m se puede determinar ahora le valor de C haciendo uso de las ecuaciones anteriores que definen a α y β junto con la superficie específica dada por la Ecuación III-5:

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_0 \cdot \sigma}{v_m \cdot W} \quad \text{Ecuación III-5}$$

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 N_2 adsorbida = 16.2 \AA^2 a 77 K

Sustituyendo los valores de N_0 , v_m y σ en la ecuación se obtiene finalmente la Ecuación III-6 que permite determinar la superficie específica por el método BET:

$$S_g = \frac{4.35 \cdot V_m}{W} \quad \text{Ecuación III-6}$$

Condiciones experimentales

La determinación de isothermas de adsorción de N_2 a 77 K mediante un método volumétrico se realizó en un sortómetro Quantochrome Nova 1000. Las muestras fueron desgasadas previamente a 623 K en vacío.

Luego se introdujeron sucesivas cargas de gas (N_2) 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.

Finalmente, se modelan los resultados por aplicación de la ecuación de BET linealizada para poder determinar así la superficie específica requerida.

Métodos para la determinación de microporos

En ausencia de meso y macroporos, un sólido microporoso exhibirá una isoterma de Tipo I o de Langmuir. La ecuación de Langmuir es un caso límite de la ecuación de BET correspondiente a la adsorción de una monocapa del adsorbato sobre la superficie y se basa en las siguientes hipótesis [11]:

- La adsorción se produce sólo en una monocapa
- Cada sitio acomoda una sólo partícula adsorbida
- La energía de adsorción de todos los sitios es la misma y no es afectada por la adsorción de los mismos
- El equilibrio adsorción-desorción es similar al que ocurre en el proceso de vaporización-condensación
- La superficie es homogénea y no hay sitios preferenciales donde se produzca la adsorción.

La ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C \cdot (P/P_0)}{1 + C \cdot (P/P_0)} \quad \text{Ecuación III-7}$$

donde,

P_0 : presión de saturación del N_2 a 77 K

W: peso del adsorbato

W_m : peso de la monocapa

P/P_0 : presión relativa

C: constante relacionada con la energía de adsorción

La Ecuación III-7 puede ser linealizada obteniéndose:

$$\frac{P/P_0}{W} = \frac{1}{C \cdot W_m} + \frac{P/P_0}{W_m} \quad \text{Ecuación III-8}$$

Al graficar $(P/P_0)/W$ en función de P/P_0 se obtendrá una recta cuya pendiente permite calcular el peso de la monocapa, W_m . Luego este valor permite calcular el área superficial de sólido conteniendo únicamente microporos.

Sin embargo, normalmente en los materiales zeolíticos coexisten micro y mesoporos. Para calcular el volumen de microporos en este tipo de materiales así como para poder discriminar entre la superficie de microporos y la superficie externa existen diferentes métodos, de los cuales emplearemos el método de t -plot y el método de Dubinin- Radushkevich.

Método t -plot

Esta técnica se basa la medición del N_2 adsorbido por una muestra sólida a presiones muy bajas. El procedimiento experimental es el mismo que el empleado para

determinar la S_{BET} pero requiere obtener mediciones a valores muy bajos de presiones relativas.

El volumen de microporos y el área superficial correspondiente a dichos microporos se calculan a partir de la recta obtenida al graficar el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro t . Este parámetro t se calcula a partir de la comparación con la isoterma correspondiente a un sólido de referencia no poroso (sílice). En nuestro caso, como los sólidos estudiados eran zeolitas, se empleó la ecuación de De Boer (Ecuación III-9) [12] para obtener los valores de t para cada valor de P/P_0 medido en la experiencia de fisisorción de N_2 .

Ecuación de De Boer

$$t = \left(\frac{13.99}{\log(P_0 / P) + 0.034} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación III-9}$$

donde, t está expresado en Å .

La ordenada al origen de la recta que surge al graficar el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro t (para valores de t entre 2 y 12 aproximadamente) nos da el volumen de microporos mientras que el valor de la pendiente indica el área superficial externa (no debida a los microporos). Restando al área superficial total obtenida mediante BET el valor del área externa obtenida mediante el método t -plot podemos conocer el área superficial debida a los microporos de la zeolita.

Método de Rubinin-Radushkevich

Basado en la teoría potencial de Polanyi [13] de adsorción, Dubinin y Radushkevich [11, 14] postularon que la fracción del volumen de adsorción ocupada

por el adsorbato líquido a varios potenciales de adsorción ε podía ser expresada como una función gaussiana:

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \right] \quad \text{Ecuación III-10}$$

Donde,

A: es la energía libre de adsorción la cual en trabajos previos de Dubinin fue denominada potencial de adsorción ε :

$$A = \varepsilon = R T \ln (P_0/P)$$

V_0 : representa el volumen de microporos

E_0 : es la energía de adsorción característica

β : es el coeficiente de afinidad el cual puede ser aproximado por la relación del volumen molar del líquido v de un dado adsorbato y el del benceno usado como líquido de referencia:

$$\beta = \frac{v}{v_{C_6H_6}}$$

La Ecuación III-10 puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\log V = \log V_0 - 2.303 \cdot \left(\frac{R \cdot T}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \cdot \log \left(\frac{P_0}{P} \right)^2 \quad \text{Ecuación III-11}$$

De esta manera, graficando $\log (V)$ en función de $\log (P_0/P)^2$ se obtendrá una recta cuya pendiente permite calcular el valor de E_0 y con el valor de la ordenada al origen se puede obtener el volumen de microporos.

El rango lineal de esta ecuación normalmente abarca presiones relativas menores a 10^{-2} .

III.5.1.3. *Espectroscopía de Absorción Atómica*

La emisión de radiación característica de cada elemento y la correlación de la intensidad de la emisión con la concentración de tal elemento, forman la base de la absorción atómica de llama.

Una sustancia absorbe radiación electromagnética sólo cuando la energía de dicha radiación corresponde a la energía necesaria para ocasionar algún cambio químico en la molécula. Estos cambios pueden ser electrónicos (cambio en la energía de los electrones distribuidos alrededor de los átomos de la molécula), vibracionales (cambios en la separación promedio de los núcleos de dos o más átomos), y rotacionales (rotación de un dipolo químico). Se necesita una energía más alta para que se efectúen transiciones electrónicas (cambios) que la que se necesita para que se efectúen transiciones rotacionales o vibracionales. Por lo tanto, las transiciones electrónicas son ocasionadas por acción de la luz visible y ultravioleta; en tanto que los cambios rotacionales y vibracionales son ocasionados por absorción de luz infrarroja o de mayor longitud.

Ley de Beer

Esta ley establece que la cantidad de luz o energía absorbida por una solución es una función exponencial de la concentración de la sustancia absorbente presente y de la longitud de la trayectoria a través de la muestra. Cuya relación matemática de la ley es la siguiente:

$$A = a \cdot b \cdot c \qquad \text{Ecuación III-12}$$

Donde:

a = absortividad, es característica para cada especie absorbente, evaluada en una

longitud de onda específica.

b = espesor de la celda.

c = concentración de la muestra.

En sentido estricto la ley de Beer es aplicable únicamente a energía radiante monocromática.

Fundamento del Análisis por Absorción Atómica

La espectroscopía de absorción atómica, se basa en hacer pasar por la llama la radiación de una fuente externa de luz, que emite la línea o las líneas espectrales correspondientes a la energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado.

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.

Condiciones experimentales

Previo a la determinación de Na por medio de la técnica de espectroscopía de absorción atómica, la muestra fue sometida a un tratamiento de manera de lograr la total

disolución de la misma. El procedimiento consistió en un ataque de la muestra con una solución de H_2SO_4 preparada mezclando volúmenes iguales de agua y de ácido. La mezcla se calentó mediante una plancha calefactora a 423 K hasta disolución total de la muestra sólida. Luego, se enrasó a un volumen previamente establecido y se diluyó nuevamente para determinar así el contenido de Na por absorción atómica.

III.5.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica se fundamenta en el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie de la muestra a analizar. A nivel general, un microscopio electrónico difiere de uno óptico en que el bombardeo de electrones reemplaza a los rayos de luz y las lentes electromagnéticas a las ópticas. Esto mejora mucho la resolución, ya que ésta, es proporcional a la longitud de onda λ de la descarga incidente. Así cuanto menor es λ , menor es el tamaño que podemos diferenciar en el microscopio, lo que significa una mayor resolución.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones extremadamente fino, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras es desplazado sobre la superficie de la muestra rastreándola.

Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra una porción de electrones es reflejada de la superficie pero otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie. Es el tratamiento de estos electrones lo que conduce a la obtención de la imagen.

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.

Esta técnica nos permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas, características que pueden estar relacionadas con diferentes tipos de centros activos existentes en el catalizador. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre diferentes fases.

Equipo utilizado

Las micrografías y observaciones se han realizado a partir de esta técnica se han efectuado con un microscopio JEOL JSM-35C equipado con un sistema de adquisición de imágenes digitales marca SemAfore y operando con un voltaje de aceleración de 20 kV.

Condiciones experimentales

La cantidad de muestra necesaria es muy pequeña. Sobre un portamuestra se dispone una capa de doble adhesión de grafito sobre el que quedan pegadas las partículas de la muestra. Después se metaliza con oro toda la superficie para evitar que se produzcan sobrecargas. La muestra así preparada se somete al bombardeo mediante un haz de electrones que permite obtener la microfotografía.

III.5.2. Medición de propiedades ácido-base

III.5.2.1. *Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD)*

Fundamentos de la Desorción a Temperatura Programada (TPD)

La técnica de desorción a temperatura programada consiste en la adsorción de un gas sobre una muestra sólida a una dada temperatura hasta lograr la saturación de la superficie del sólido, seguida de una desorción del gas mediante el aumento controlado de la temperatura. Durante la etapa de desorción se mide la evolución del gas desorbido

en función del tiempo o de la temperatura, empleando un detector adecuado como por ejemplo un FID (detector de ionización de llama) o un espectrómetro de masas.

Mediante esta técnica y dependiendo del tipo de catalizador, se pueden analizar distintas propiedades del sólido variando el adsorbato lo que permite caracterizar distintos tipos de sitios activos superficiales. Así, para medir sitios básicos se utiliza la molécula de CO_2 como adsorbato, mientras que para determinar sitios ácidos se utiliza la molécula de NH_3 .

TPD de NH_3

Se empleó la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada para determinar la densidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en un catalizador sólido.

En la Figura III-12 se muestra el equipo empleado para estas experiencias.

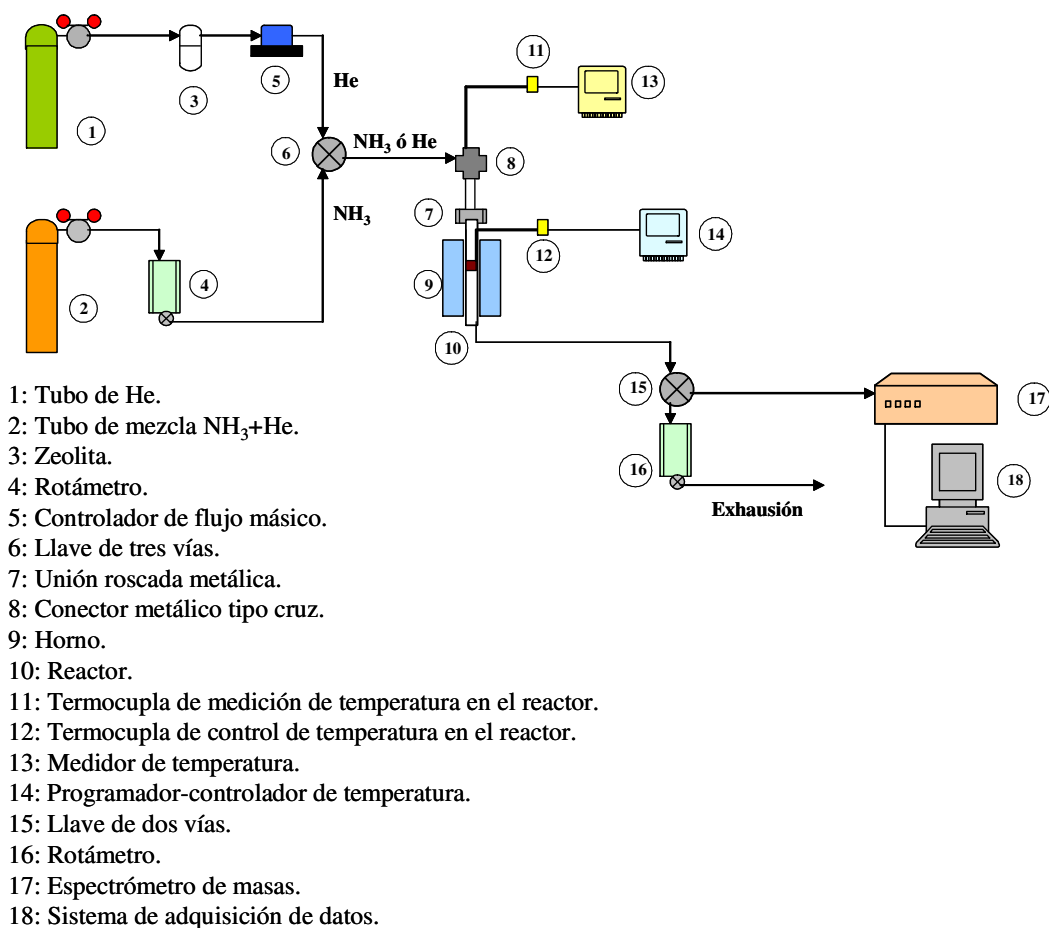


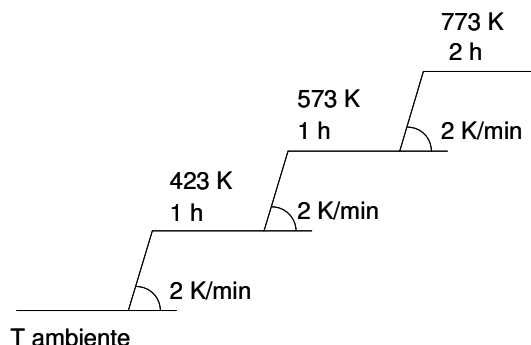
Figura III-12. Equipo de desorción de amoníaco a temperatura programada

Las experiencias de TPD de NH_3 constaron de cuatro etapas:

- i. Pretratamiento de la muestra a analizar
 - ii. Adsorción de NH_3 y barrido
 - iii. Desorción de NH_3 a temperatura programada
 - iv. Determinación de la cantidad y fuerza de sitios ácidos
- i. Pretratamiento de la muestra a analizar

Previo a la adsorción, los catalizadores fueron pretratados a 773 K durante dos horas en atmósfera de helio. De esta manera se eliminó de la superficie cualquier

impureza que podría estar adsorbida. La rampa de temperatura utilizada en este pretratamiento fue la siguiente:



Para realizar estas experiencias se utilizaron 150 mg de cada catalizador y se empleó un reactor de cuarzo ya que en algunos casos la temperatura de desorción llegó a 1073 K. El pretratamiento en He se realizó con un caudal de 60 ml/min el cual ingresó al reactor mediante la llave de tres vías (6) previo pasar por un controlador de flujo másico (5). La llave (15) a la salida del reactor permitió que la salida del reactor fuera enviada a exhaustión. El caudal de helio fue verificado mediante el rotámetro (16). La temperatura durante el pretratamiento fue controlada por un programador-controlador de temperatura (14). Finalizado el pretratamiento de la muestra, se enfrió el reactor hasta 373 K sin modificar el caudal de helio.

ii. Adsorción de NH_3 y barrido

Previo a la adsorción se prendió el espectrómetro de masas que en esta experiencia se utilizó como detector y mediante el cual se siguió la evolución de determinadas señales. Mediante la llave a la salida del reactor (15) se permitió que ingrese He al espectrómetro de masas. Se abrieron las válvulas y se encendió el filamento del espectrómetro de masas. Se confeccionó a través del sistema de adquisición de datos (18) un registro de las señales de los fragmentos más importantes a seguir durante las etapas de adsorción y desorción de NH_3 . Las señales de los fragmentos seguidos (relación masa/carga (m/e)) fueron:

m/e: 4 (He)

m/e: 14 (N₂- NH₃)

m/e: 15 (NH₃)

m/e: 16 (NH₃)

m/e: 17 (NH₃ + H₂O)

m/e: 18 (H₂O)

m/e: 28 (N₂)

m/e: 32 (O₂)

m/e: 44 (CO₂)

La adsorción de NH₃ se realizó a 373 K haciendo pasar una mezcla al 1%V 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 saturación de la superficie del sólido, lo cual se evidenció con la constancia en la señal de m/e: 16 correspondiente al amoníaco observada en el espectrómetro de masa. Normalmente el tiempo transcurrido hasta lograr la completa saturación de la superficie osciló entre 30 min y 1 h. Cumplida esta etapa, se realizó un barrido con helio (60 ml/min) para eliminar el NH₃ adsorbido físicamente a la superficie hasta lograr nuevamente una constancia en la señal indicadora de amoníaco (señal del fragmento de relación m/e: 16).

iii. Desorción de NH₃ a temperatura programada

La desorción del NH₃ se realizó haciendo pasar He por el reactor (60 ml/min) y aumentando la temperatura desde 373 K (temperatura de adsorción y barrido) hasta 773 K u 1073 K según el catalizador, a una velocidad de 10 K/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 (en particular, la señal 16 característica de amoníaco) fueron graficados en función del tiempo y de la temperatura con lo cual se obtuvieron los perfiles de TPD de NH_3 correspondientes a los distintos catalizadores.

iv. Determinación de la cantidad y fuerza de sitios ácidos

Al finalizar la experiencia, se convirtieron los datos adquiridos (señal correspondiente al NH_3 (m/e: 16), en amperes en función del tiempo) en velocidad de desorción de NH_3 en función del tiempo, obteniéndose de esta manera los perfiles de TPD de NH_3 para los distintos catalizadores. A modo de ejemplo se muestra el perfil de TPD de NH_3 obtenido para la zeolita HY (Figura III-13).

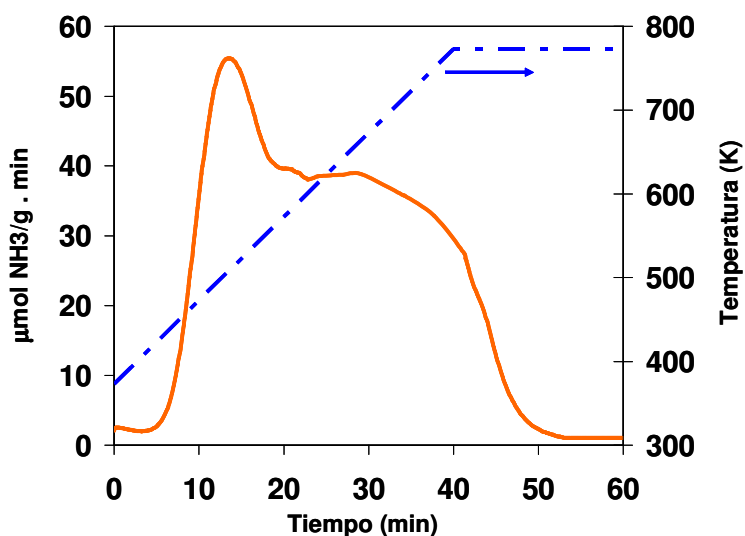


Figura III-13. Perfil de desorción de amoníaco para HY

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-13:

$$r_{\text{des NH}_3} = \frac{I_{\text{NH}_3} \cdot f}{W} \quad \text{Ecuación III-13}$$

Donde,

$r_{\text{des NH}_3}$: velocidad de desorción de NH_3 ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}\cdot\text{min}$)

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

f: factor de calibración ($\mu\text{mol NH}_3/\text{min}\cdot\text{Amper}$)

W: masa del catalizador (g)

Para poder calcular esta velocidad de desorción se debe calcular previamente el factor de calibración, para lo cual se requiere conocer el valor de la señal correspondiente al amoníaco al finalizar la adsorción (condiciones de saturación, 1.01 % de NH_3) y al finalizar el barrido (0 % de NH_3). El factor de calibración se obtuvo de la siguiente manera:

$$f = \frac{0.0101 - 0}{I_1 - I_2} \cdot F_{\text{total}} \cdot 10^6 \quad \text{Ecuación III-14}$$

Donde,

I_1 : intensidad de la señal 16 (Amper) correspondiente a una composición molar de NH_3 de 0.0101 mol NH_3/mol total

I_2 : intensidad de la señal 16 (Amper) correspondiente a una composición molar de NH_3 de 0 mol NH_3/mol total

F_{total} : caudal molar total (moles totales/min)

10^6 : factor para pasar de moles de NH_3 a μmoles de NH_3

Para calcular la cantidad de sitios ácidos presentes en el catalizador analizado se integró el perfil de TPD de NH_3 correspondiente. El área bajo la curva nos indica los μmoles de NH_3 desorbidos/g de catalizador y esto nos permite cuantificar la cantidad de sitios ácidos. Otra manera de expresar este resultado es como μmoles de NH_3

desorbidos/m² de catalizador, utilizando la superficie específica para pasar de un valor a otro.

III.5.2.2. Espectroscopía IR

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 $2.5 \mu\text{m}$), infrarrojo medio ($\lambda = 2.5$ a $15.15 \mu\text{m}$) e infrarrojo lejano ($\lambda = 15.15$ a $200 \mu\text{m}$), siendo la del infrarrojo medio la que hasta el momento actual tiene mayor aplicación analítica.

La radiación electromagnética infrarroja tiene una 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 que se de una transición vibracional de la molécula. 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.

Diferentes tipos de vibraciones moleculares

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 vibracionales que se producen.

Hay dos clases de vibraciones básicas o fundamentales, 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.

Vibraciones fundamentales

Una molécula con varios átomos presenta un número elevado de vibraciones fundamentales que depende de los *grados de libertad* de ésta. El número de grados de libertad de una molécula es igual a la suma de las coordenadas que son necesarias para localizar a todos los átomos en el espacio. Un átomo tiene (3) grados de libertad, pues se necesitan tres coordenadas para localizarlo (x, y, z); todos los grados de libertad son traslacionales. Si una molécula tiene n átomos, los grados de libertad son $(3n)$, los cuales pueden ser rotacionales, vibracionales y traslacionales. Los grados de libertad rotacionales son debidos a la rotación de la molécula alrededor del eje que pasa por el centro de gravedad y es preciso que en la rotación el átomo cambie de posición. Por lo tanto, para una molécula con n átomos es de esperar $3n$ grados de libertad = 3 movimientos de traslación + 3 movimientos de rotación en molécula no lineal + X movimientos vibracionales (los 3 movimientos rotacionales pasan a ser 2 en moléculas lineales). En consecuencia, el número de movimientos vibracionales para una molécula con n átomos será:

$(3n-6)$ si la molécula es no lineal

$(3n-5)$ si la molécula es lineal

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

- Se debe 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. 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 , N_2) solo producen vibraciones simétricas y por tanto no son activas en el IR.
- Moléculas simétricas como CH_4 , CCl_4 , C_6H_6 , etc no tienen momento dipolar permanente, pero se puede desarrollar durante la vibración y son capaces de absorber radiación infrarroja.
- No deben coincidir en la misma frecuencia varias vibraciones fundamentales.
- La banda debe ser suficientemente intensa.
- La energía vibracional debe corresponder a una longitud de onda que esté dentro del intervalo de trabajo del instrumento.

Espetroscopía IR empleando piridina como molécula sonda

La técnica de espectroscopia IR de piridina previamente adsorbida se empleó para determinar el tipo de sitios ácidos presentes en la superficie de cada catalizador ya que 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 interactuando así con los sitios ácidos [15, 16]. 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.

En el espectro IR de piridina, la zona entre los 3000 y 4000 cm^{-1} (región del estiramiento de los grupos OH) nos brinda información acerca de qué tipos de sitios OH presentes en el sólido retuvieron a las moléculas de piridina y con qué fuerza, mientras que la región comprendida entre los 1400 y 1700 cm^{-1} provee información acerca del tipo de sitios ácidos (Lewis o Brönsted) presentes en la superficie del sólido.

Previo a decidir qué bandas nos interesan dentro de la región del espectro que discrimina entre sitios ácidos de Lewis o de Brönsted, cabe recordar que el número de vibraciones esperado para la piridina, que es una molécula no lineal, puede calcularse según:

$$\text{Número de vibraciones} = 3N - 6$$

donde N es el número de átomos de la molécula en cuestión. 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. En la Tabla III-2 se muestran los valores correspondientes a estas vibraciones según el tipo de interacción entre la piridina y el sólido.

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

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

Por lo tanto, en esta zona del espectro entre $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ 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 Brönsted (banda a 1540 cm^{-1} debida al ion piridinio) [17, 18]. Además puede observarse en los espectros obtenidos a bajas temperaturas de evacuación, la presencia de piridina fisisorbida (pico a aproximadamente 1440 cm^{-1}) pero desaparece al evacuar a mayores temperaturas

Parte experimental de la técnica de IR de piridina

Previo a la adsorción de piridina, con la muestra calcinada se formó una delgada pastilla la cual se colocó dentro de una celda (Figura III-14) y fue tratada en vacío (aproximadamente 10^{-4} Torr) y a 673 K durante 6 h . Luego se enfría la celda hasta temperatura ambiente y se obtiene un espectro IR de la matriz. Posteriormente se inyectan en la celda $5\text{ }\mu\text{L}$ de piridina y se evacúa hasta presiones del orden de 10^{-4} Torr. Por último, se obtienen los espectros IR a temperatura ambiente y luego de evacuar a temperaturas de 423 K , 573 K y 723 K . Los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro IR con transformada de Fourier Shimadzu FTIR-8101M.

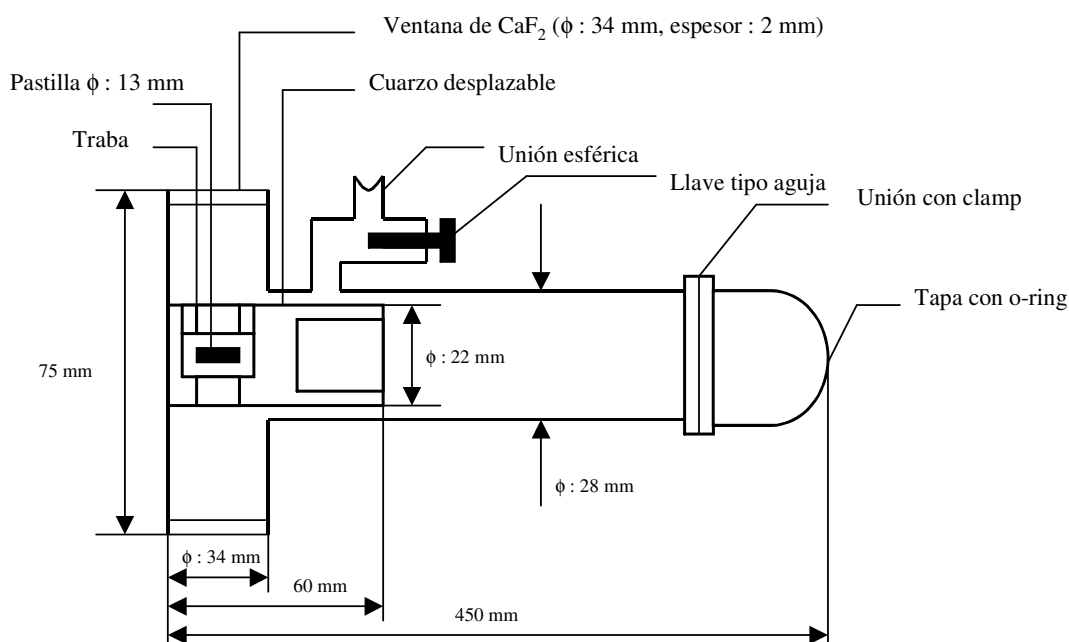


Figura III-14. Celda empleada en la espectroscopia IR de piridina

III.6. Medición del contenido de carbón de los catalizadores empleados en reacción

Técnica de oxidación a temperatura programada (TPO)

Es una técnica cualitativa y cuantitativa utilizada para medir la cantidad y tipo de los depósitos carbonosos formados sobre los catalizadores durante el transcurso de la reacción. Se basa en la oxidación de estos residuos a CO_2 en una corriente de O_2 diluido a temperatura programada.

Parte experimental de la técnica de TPO

El equipo utilizado para realizar la oxidación a temperatura programada se esquematiza en la Figura III-15 y consta de las siguientes partes:

1. Tubo mezcla de 3 %V CO_2/N_2 para realizar experiencias de temperatura programada de desorción de CO_2 (no empleado en esta ocasión)
2. Tubo mezcla de 2 %V O_2/N_2 para realizar experiencias de temperatura programada de oxidación (TPO)
3. Controlador de flujo másico
4. Caudalímetro de burbuja conectado al sistema de exhaustión
5. Rotámetros
6. Horno
7. Reactor de cuarzo
8. Metanador (reactor con catalizador de Ni/Kieselgurh)
9. Zeolita para retener la humedad que pueden traer los gases
10. Deoxo
11. Llave de tres vías
12. Válvula cromatográfica

13. Detector de ionización de llama (FID)

14. Sistema de adquisición de temperatura y señal del FID

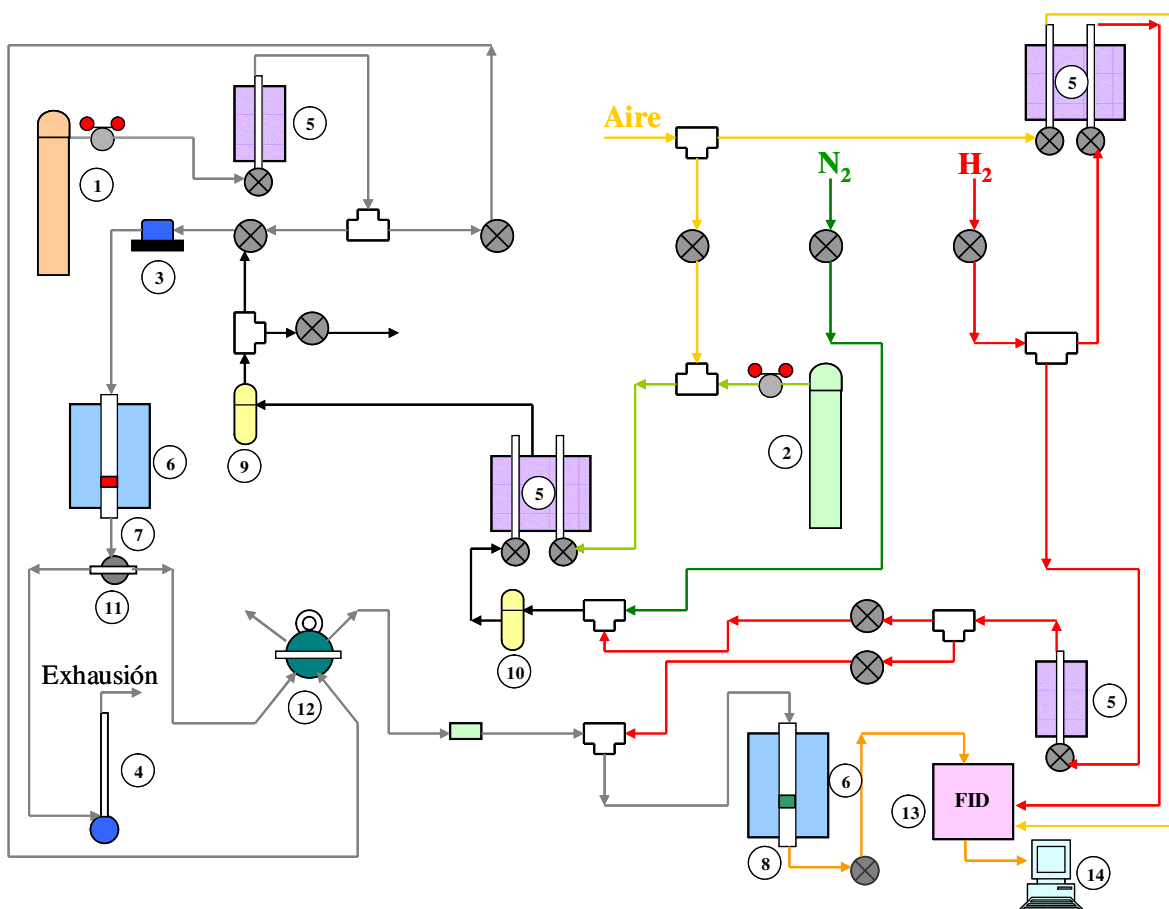


Figura III-15. Esquema del equipo de oxidación a temperatura programada (TPO)

El procedimiento para la realización de esta oxidación consiste en colocar aproximadamente 50 mg del catalizador utilizado en reacción y hacerle pasar una corriente de O_2 diluída en nitrógeno. Luego, se aumenta la temperatura del reactor a una velocidad de 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 1073 K. De esta manera se produce el quemado del carbón formado durante la reacción catalítica y es convertido en CO_2 , el cual debe ser transformado en metano para poder ser cuantificado mediante un detector de ionización de llama (FID). Para llevar a cabo esta metanación, los gases de salida del reactor junto con H_2 , se hacen pasar por un reactor conteniendo un

catalizador de Ni/Kieselguhr que permita la conversión completa de CO_2 en CH_4 . Luego, los gases son conducidos al detector de ionización de llama (FID) y se mide la variación de la señal y de la temperatura en función del tiempo mediante un software específico.

Previo a realizar las cuantificaciones del carbón depositado sobre los catalizadores empleados en la reacción de alquilación de fenol con metanol, se debió calibrar el equipo de oxidación a temperatura programada, obteniéndose un factor de calibración f que luego nos permitirá transformar la señal de salida del FID en μmol de C por unidad de tiempo.

Determinación del factor de calibración (f)

El factor de calibración se determinó realizando experiencias de temperatura programada de oxidación (TPO) sobre distintas masas de una muestra de carbón. El carbón fue pretratado en atmósfera de N_2 a 773 K durante 1 hora para eliminar las impurezas que pudiera tener adsorbidas.

Caudal de la mezcla 2 %V O_2/N_2 que circula por el reactor de TPO: 60 ml/min.

Caudal de hidrógeno que circula por el reactor metanador: 60 ml/min.

Caudal de aire en el FID: 300 ml/min.

Caudal de hidrógeno en el FID: 17 ml/min.

Temperatura en el reactor metanador: 673 K.

Programación de temperatura a la cual se realizó el TPO:

Temperatura inicial: 298 K.

Temperatura final: 1073 K.

Velocidad de calentamiento: 10 K/min.

De las experiencias de TPO se obtienen para cada masa de carbón empleada curvas similares a la de la Figura III-16.

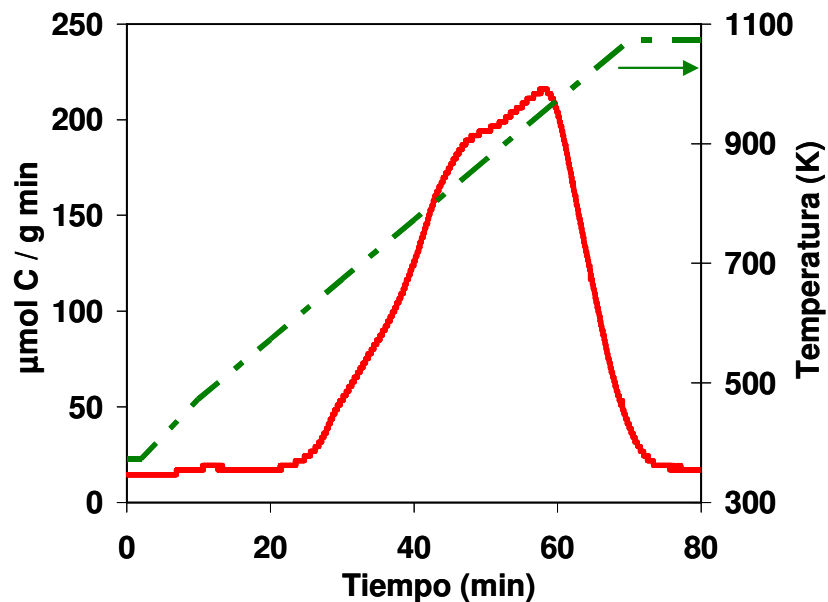


Figura III-16. Perfil de oxidación a temperatura programada [HZSM5 luego de 4 h de reacción a 473 K en condiciones estándares]

Por integración de los perfiles de oxidación se obtienen las áreas correspondientes que se emplearon luego para construir la curva de calibrado (Figura III-17).

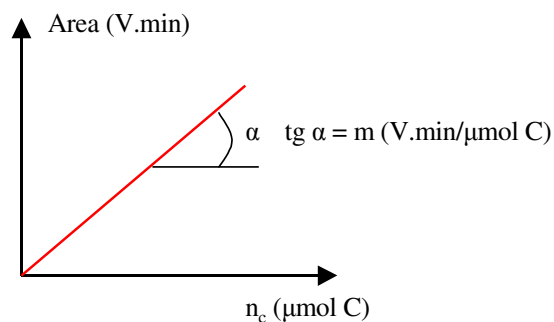


Figura III-17. Curva de calibrado para el detector FID.

Con el dato de la pendiente m de la curva de calibrado del detector FID se determinó el factor de calibración f mediante la siguiente ecuación:

$$f = \frac{1}{m}$$

Donde:

f ($\mu\text{mol C/V.min}$).

m ($\text{V.min}/\mu\text{mol C}$).

De las experiencias realizadas se concluye que el factor de calibración f fue de $110 \mu\text{mol C/V.min}$.

III.7. Experiencias de actividad catalítica

III.7.1. Descripción del equipo de reacción

La reacción de alquilación de fenol (Merck, > 99%) con metanol (Merk, 99.8%) en fase gas se llevó a cabo en el equipo de reacción mostrado en la Figura III-18, en un reactor de lecho fijo con flujo continuo de N_2 .

Para la alimentación de los gases al reactor, el equipo cuenta con una llave de tres vías (6) con la cual se selecciona el gas que pasará por el reactor según se requiera (aire o N_2). Para la calcinación se utiliza flujo de aire (caudal de aire: $80 \text{ cm}^3/\text{min}$), y durante la reacción se utiliza flujo de N_2 (en condiciones estándares el caudal de N_2 empleado es de $75 \text{ cm}^3/\text{min}$). El caudal de cada gas se controla mediante su respectivo controlador de flujo másico (marca MKS)

La solución de fenol y metanol se alimenta mediante una bomba de jeringa marca Cole-Parmer serie 74900. Durante la reacción, la alimentación llega al reactor (9) diluida en una corriente de N_2 y en fase gas gracias a un sistema de calefacción que permite su vaporización. El nitrógeno proveniente del tubo (1) pasa previamente por

una zeolita (4) de manera de eliminar la humedad que pudiera contener. El aire empleado para realizar el pretratamiento in situ de la muestra también pasa previamente por una zeolita para eliminar la humedad que pudiera contener.

El reactor (de vidrio) es del tipo diferencial y se coloca en un horno (9) de manera que pueda alcanzar la temperatura adecuada durante el pretratamiento o la reacción. La temperatura del horno es controlada mediante un programador-controlador (marca Omega) y un varivolt.

Los productos a la salida del reactor se envían mediante cañerías de acero inoxidable calefaccionadas hacia una válvula de 6 vías (11) y de ahí son conducidos hacia el cromatógrafo de gases (Agilent 6850) para su identificación y cuantificación. El cromatógrafo de gases utilizado posee un detector de ionización por llama (FID) y se empleó una columna capilar Innowax de 30 m (diámetro interno: 0.32 mm, espesor del film: 0.5 μm).

Este equipo de reacción permite el uso de aire, nitrógeno o H_2 como gas inerte, pero todas nuestras experiencias se realizaron empleando sólo N_2 como diluyente de los reactivos.

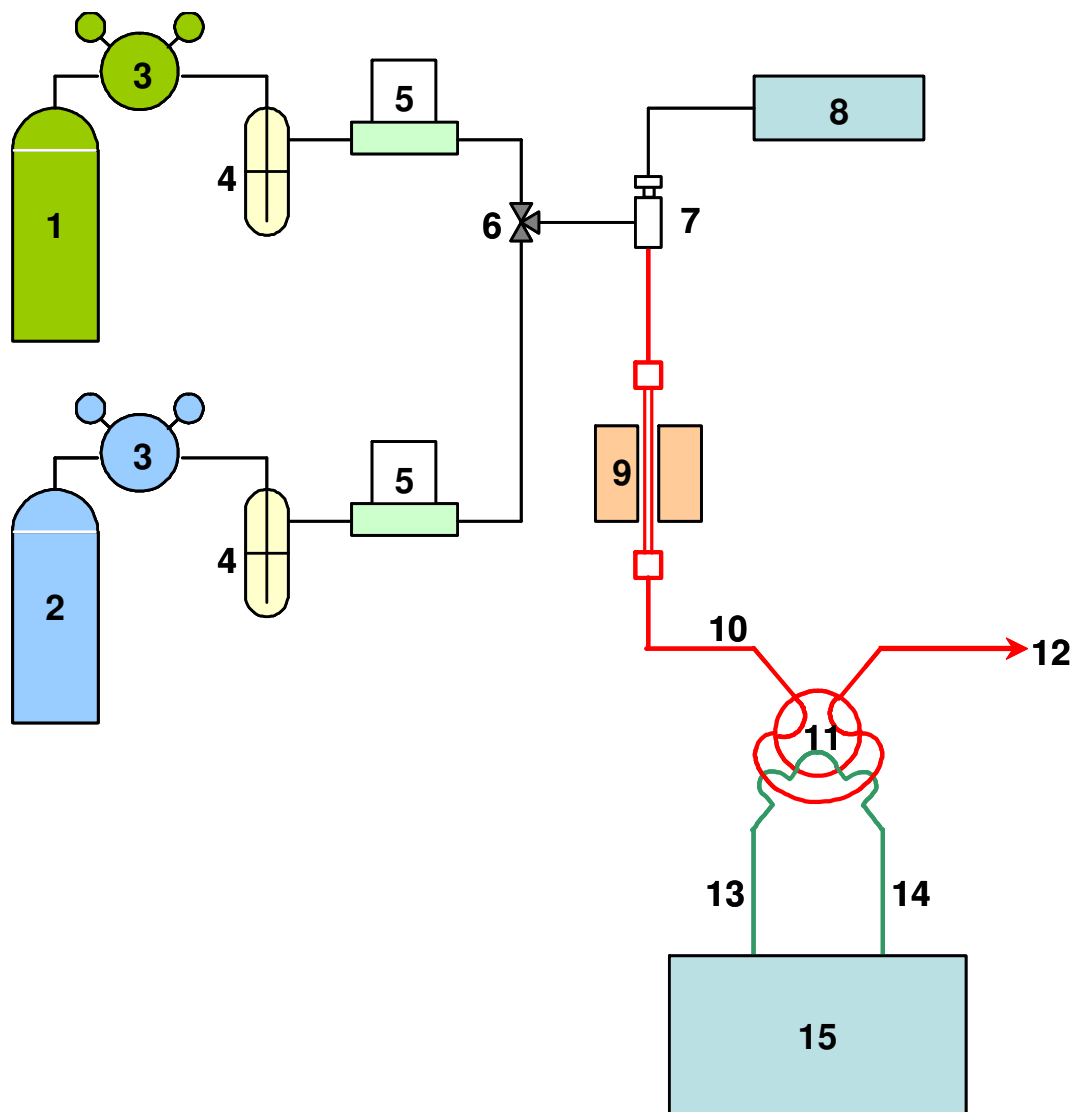


Figura III-18. Esquema del equipo de ensayo de actividad catalítica

- 1- Tubo de Nitrógeno.
- 2- Tubo de Aire.
- 3- Regulador de presión.
- 4- Zeolita para retener humedad de los gases.
- 5- Controlador de flujo másico.
- 6- Llave de tres vías.
- 7- Inyector.

8- Bomba de jeringa para la inyección de la alimentación.

9- Horno y reactor (con control de temperatura).

10- Línea de salida del reactor.

11- Válvula de seis vías.

12- Exhaustión.

13- Entrada de carrier (N_2).

14- Salida de carrier (N_2).

15- Cromatógrafo de gases.

— Línea calefaccionada.

— Carrier del cromatógrafo.

En la Figura III-19 se muestra más detalladamente el modo de operación de la válvula de 6 vías, la cual se mantiene calefaccionada (473-523 K) durante el tiempo de dura la reacción.

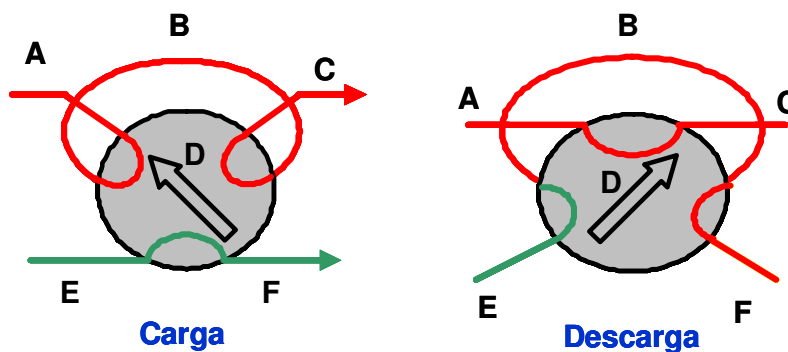


Figura III-19. Válvula de 6 vías empleada para la inyección on-line de los productos de reacción al cromatógrafo de gases

A- Flujo de gases efluentes del reactor.

B- Loop intercambiable

C- Salida de los gases efluentes del reactor a venteo.

D- Llave para realizar el cambio de posición a carga y descarga.

E- Alimentación de gas carrier (N_2) para la columna.

F- Entrada de gases a la columna (gas carrier o gases efluentes del reactor arrastrados por el carrier).

Mediante esta válvula se hace la inyección en línea de los productos de la reacción en el cromatógrafo de gases. Mientras no se realice ninguna inyección (posición de la carga), la llave (D) permite que el loop esté continuamente lleno. Para realizar la inyección se gira esa llave (D) (posición de descarga) y el contenido del loop es arrastrado por una corriente de N_2 (carrier) que circula hacia el cromatógrafo de gases conectado en línea.

La señal de salida del detector del cromatógrafo se transmite directamente a una computadora que posee un software específico que permite procesar los datos obtenidos, identificando y cuantificando los productos que salen del reactor.

Por último, una vez finalizada la reacción, se mantiene el reactor y todas las cañerías calientes durante 30 min de manera de permitir que toda la alimentación inyectada termine de salir y no quede depositada sobre el catalizador o en las cañerías. De esta manera, el catalizador queda estabilizado y listo para ser sometido a la medición del coque formado mediante oxidación a temperatura programada.

Referencias del Capítulo III

- [1] J.A. Rabo, "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171 (1976).
- [2] K.J. Edler, J.W. White, Chem. Mater. 9 (1997) 1226.
- [3] J. I. Di Cosimo, V.K. Díez, C.R. Apesteguía, Appl. Catal. A. 137 (1996) 149.
- [4] R.M. Barrer (1985) "Hydrothermal Chemistry of Zeolite"; Department of Chemistry, Imperial College of Science and Technology, London.
- [5] R.J. Zenith, F.B. Rivera, G.P. Bosch, S.I. Schifter, Rev. Ins. Mex. Pet. Vol. XIII, No. 3 (1981) 42.
- [6] S.M. Csicsery, Zeolites 4 (1982) 202.
- [7] S.J. Rane, C.V.V. Satyanara, D.K. Chakrabarty, Appl. Catal. 69 (1991) 71.
- [8] W.D. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons Inc., Cap. 3 USA (1974).
- [9] E.M. Flanigen, J.M., Benntt, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.Y Smith, Nature 271 (1978) 512.
- [10] "Técnicas de análisis y caracterización de materiales" Editores: Marisol Faraldos-Consuelo Goberna, Editorial CSIC, Madrid (2002)
- [11] S.J. Gergg, K.S.W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", Academic Press, N.Y. (1982).
- [12] J.H. De Boer, B.G. Linsen, Th.J. Osinga, J. Catal. 4 (1965) 643.
- [13] M. Polanyi, Verh. Dtsch Phys. Ges. 16 (1914) 1012
- [14] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, Proc. Acad. Sci. USSR 55 (1947) 331.
- [15] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni,, J. Chem. Soc., Faraday. Trans. 92 (1996) 1404.
- [16] J. Lercher, C. Grundling, G. Eder-Mirth, Catal. Today. 27 (1996) 353.
- [17] M.R. Basila, T.R Kantner, K.H. Rhee, J. Phys. Chem 68 (1964) 319
- [18] E.P. Parry, J. Catal. 2 (1963) 371.

CAPÍTULO IV: PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN, SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

IV.1. Puesta en marcha de la reacción

IV.1.1. Ensayo en blanco, sin catalizador

Como primer paso, previo a la búsqueda y selección de catalizadores para la alquilación de fenol con metanol, se ensayó dicha reacción en fase homogénea. Con el objetivo de observar si existe reacción no catalizada, se realizaron experiencias en blanco utilizando el equipo de reacción antes descrito y colocando 200 mg de material inerte (cuarzo) en el reactor. La reacción no catalítica fue estudiada a distintas temperaturas de la siguiente manera: se calentó el reactor hasta la temperatura deseada (473 K, 573 K, 673 K y 723 K) y se comenzó a alimentar una solución de metanol (M) y fenol (P) de composición molar M/P: 2:1 con una velocidad de inyección de 0.3 ml/h y un caudal de N₂ de 75 ml/min, obteniendo de esta manera un tiempo de contacto de 112 g h/mol de fenol alimentado. No se observaron productos de la reacción de alquilación de fenol con metanol en ninguna de esas condiciones con lo cual se prueba que, sin catalizador no puede llevarse a cabo esta reacción en las condiciones anteriormente mencionadas.

IV.1.2. Ensayos con metanol

Con el objetivo de estudiar las posibles reacciones no catalíticas del metanol, se realizaron experiencias alimentando únicamente este reactivo. Primero se estudió la descomposición térmica de metanol utilizando material inerte (cuarzo), y luego se hicieron experiencias con distintos catalizadores que se utilizaron posteriormente en reacción.

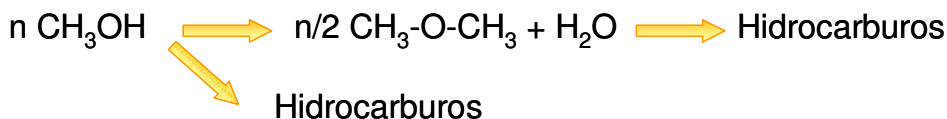
IV.1.2.1. Ensayos con metanol – Descomposición térmica

Las experiencias de descomposición térmica de metanol se realizaron utilizando material inerte (cuarzo). Se cargó el reactor con 200 mg de cuarzo y se calentó lentamente y por etapas mientras se alimentaba metanol puro con una velocidad de inyección de 0.14 ml/h. La velocidad de inyección se fijó de manera de obtener igual presión de vapor de metanol tanto en estas experiencias como en los ensayos de actividad catalítica. Así, la presión parcial de metanol fue de 0.0189 atm. Se analizaron los gases de salida mientras la temperatura del reactor era de 373 K, y luego se aumentó dicha temperatura a 473 K y 673 K. A 373 K no se observó descomposición térmica de metanol en presencia de material inerte (cuarzo). A 473 K, la conversión de metanol fue del 26 %, mientras que a 673 K, fue 30 %. En ambos casos, el único producto de reacción detectado utilizando un detector de ionización de llama fue dimetiléter, producto de la deshidratación de metanol y algunos hidrocarburos de bajo peso molecular. Sin embargo, podrían formarse otros productos provenientes del metanol tales como CO, CO₂, etc. que no son detectables con el tipo de detector empleado en el cromatógrafo de gases.

IV.1.2.2. Ensayos con metanol sobre distintos catalizadores

Antecedentes

Los productos de la descomposición del metanol sobre catalizadores ácidos fueron extensivamente estudiados e incluyen la formación de dimetiléter (DME), producto de la deshidratación del metanol sobre sitios ácidos, e hidrocarburos (olefinas y parafinas). La formación de olefinas conduce en una etapa posterior, a la formación de coque, dependiendo de las propiedades ácidas del catalizador empleado. En forma genérica, la reacción puede expresarse como:



Entre los sólidos ácidos usados para la deshidratación de metanol, γ -alúmina y zeolita HZSM5 fueron los más estudiados tanto para propósitos académicos como comerciales [1-3].

El catalizador ensayado inicialmente en la deshidratación de metanol fue la alúmina y, según se observa en la reacción 1, el agua producida como sub-producto podría competir con el metanol por los mismos sitios superficiales de adsorción. Como la superficie de la alúmina tiene tendencia a adsorber el agua más fuertemente sobre los sitios ácidos de Lewis, las moléculas de agua son adsorbidas preferencialmente en lugar del metanol. Ésto provocaría una disminución de la conversión de metanol sobre γ - Al_2O_3 disminuyendo también la selectividad hacia la formación de DME [4]. Aunque la selectividad hacia DME es alta para la deshidratación de metanol sobre γ - Al_2O_3 , la actividad es mucho mayor cuando se utiliza zeolita HZSM5. Algunos investigadores han atribuido la baja actividad de la γ - Al_2O_3 a su acidez del tipo Lewis [4, 5].

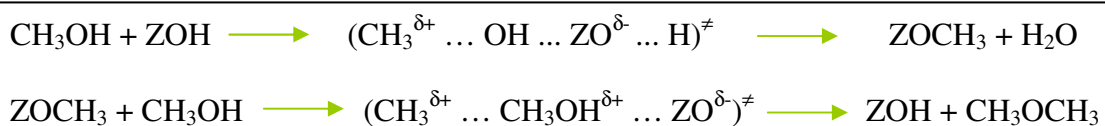
Más recientemente, se estudiaron muchas zeolitas, en especial la HZSM5, para producir DME y olefinas a partir de metanol [5, 6]. De estos estudios puede concluirse que los hidrocarburos se forman sobre sitios superficiales fuertemente ácidos presentes en el catalizador. Se ha encontrado que las zeolitas HZSM5 y HBEA son más activas y selectivas hacia la formación de DME e hidrocarburos que la alúmina debido a que poseen sitios ácidos de Brönsted fuertes [7]. Tosoncheva et al. [6] han informado una conversión de metanol del 98 % con HZSM5 (Si/Al = 13.5) a 660 K, con rendimientos (mol %) hacia metano de 1.56 %, C_2 - C_5 de 84 % y DME de 11.44 %. Por otra parte,

empleando zeolita HBEA (Si/Al = 17) a 640 K, la conversión obtenida fue del 100 % con un rendimiento a C₂-C₅ mayor al 97 %.

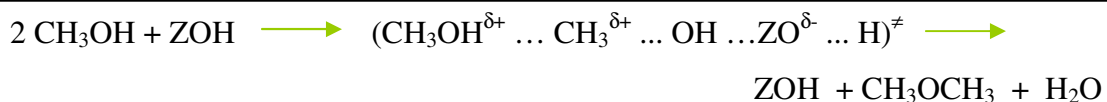
Sin embargo, hay que notar que la reacción de deshidratación del metanol sobre catalizadores ácidos, se lleva a cabo normalmente a temperaturas mayores a 473 K, que es nuestra temperatura de trabajo.

Existen numerosos trabajos informados en bibliografía respecto al mecanismo de formación de DME e hidrocarburos sobre catalizadores ácidos. Knözinger et al. [3] propusieron que el DME se forma vía una reacción superficial entre una molécula de metanol adsorbida sobre un sitio ácido y un anión metoxi adsorbido sobre un sitio básico. Por su parte, Bandiera et al. [8] propusieron un mecanismo similar sobre mordenita. Otros autores estudiaron también los posibles mecanismos de formación de DME sobre sólidos ácidos arribando a conclusiones semejantes [9, 10].

En general, se proponen dos mecanismos principales para la descomposición del metanol sobre los sitios ácidos de una zeolita: uno indirecto y otro directo. En el mecanismo de reacción indirecto, el metanol adsorbido sobre un sitio ácido reacciona en primer lugar para dar una especie metoxi ZOCH₃ (siendo Z la matriz de la zeolita) que se convierte en una segunda etapa en DME al reaccionar con otra molécula de metanol (Esquema 1). Por otra parte, el mecanismo directo, involucra la reacción de dos moléculas de metanol sobre un sitio ácido de la zeolita, el cual actúa meramente como solvente [8]. Este mecanismo (Esquema 2) involucra la adsorción y reacción simultáneas de dos moléculas de metanol, formando DME y agua en un solo paso.



Esquema 1 (mecanismo indirecto)



Esquema 2 (mecanismo directo)

Wang et al. [9], realizaron experiencias de resonancia magnética nuclear de ángulo mágico (^{13}C MAS NMR) en flujo continuo, y concluyeron que empleando zeolitas HY (Si/Al = 2.7), HZSM5 (Si/Al = 22) y H-SAPO 34 se forma DME por reacción del metanol con especies metoxi superficiales formadas en un paso anterior (mecanismo indirecto). Sin embargo, no pudieron excluir una posible contribución del mecanismo de reacción directo para la conversión de metanol a DME sobre zeolitas ácidas.

Basándose en estudios teóricos, Shah et al. [11, 12] sugirieron que ambos mecanismos son rutas energéticas razonables. Por el contrario, Blaskowski y van Santen [13] calcularon las barreras de activación para la formación de DME y resultaron +215 y +145 kJ/mol para los mecanismos 1 (indirecto) y 2 (directo), respectivamente. Ellos propusieron que el mecanismo 2 ocurre preferencialmente, debida a la elevada energía de activación requerida en el mecanismo 1 para la formación de la especie metoxi.

Experimental

Se realizaron experiencias sobre distintos catalizadores alimentando metanol puro, a una presión parcial de 0.0189 atm. Previo a la reacción, 200 mg de catalizador se pretrataron en aire ($80 \text{ cm}^3/\text{min}$) hasta 723 K manteniéndose por dos horas a dicha temperatura. Luego se enfrió el reactor hasta 373 K y se comenzó a inyectar metanol. Se eligió como temperatura inicial 373 K debido a que la conversión de metanol a dicha temperatura es insignificante, ya que de acuerdo a lo informado por Wang et al. [14], la metilación del fenol sobre zeolita HY comenzaría a partir de 393 K. Luego, se aumentó

la temperatura del reactor y se calcularon las conversiones de metanol alcanzadas, mediante un balance de materia. Debido a que las reacciones catalíticas se realizaron normalmente a 473 K durante 4 h, las experiencias de descomposición térmica de metanol consistieron en alimentar metanol con una presión parcial de 0.0189 atm durante 4 h y a 473 K. De esta manera, se pudo calcular la conversión de metanol en función del tiempo de reacción, identificar algunos productos de descomposición del metanol en presencia de catalizadores ácidos y estudiar la naturaleza y cantidad de residuos carbonosos formados luego de finalizada la experiencia.

En todos los casos se observó la presencia de dimetiléter (DME) como producto de la descomposición de metanol sobre catalizadores ácidos a 473 K. En general, la conversión de metanol no varió durante las 4 h tal como se muestra en la Figura IV-1.

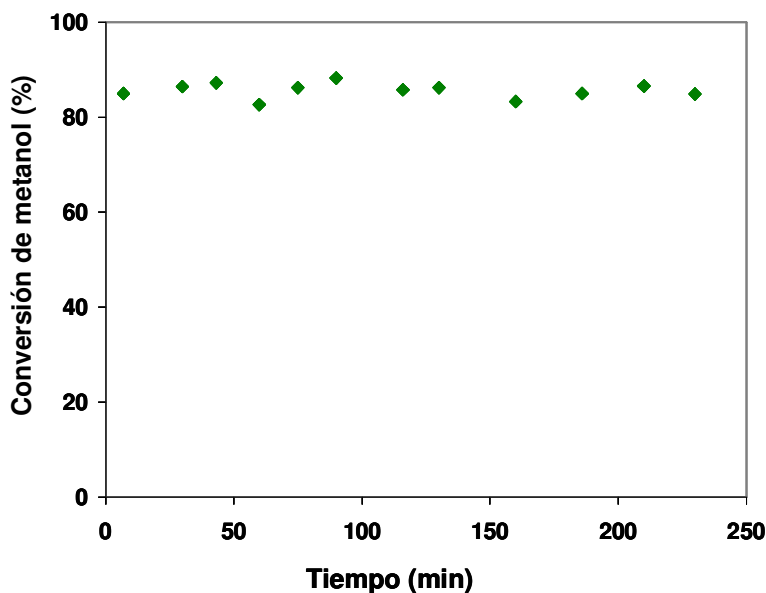


Figura IV-1. Conversión de metanol sobre HZSM5

[$T = 473$ K, $P_{\text{Metanol}} = 0.0189$ atm, $P_T = 1$ atm, $W / F_{\text{Metanol}}^0 = 57.9$ g h/mol].

En la Tabla IV-1 se muestran los resultados obtenidos en las experiencias alimentando metanol puro con los distintos catalizadores. Se presenta un valor promedio de conversión de metanol para cada catalizador debido a que cómo se observó

anteriormente, la conversión prácticamente no varió con el tiempo. Junto con los valores de conversión alcanzados se informa el contenido de carbón presente en las muestras luego de finalizada las experiencias determinado mediante la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO).

Tabla IV-1. Descomposición de metanol sobre catalizadores ácidos

[$T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{Metanol}} = 0.0189 \text{ atm}$, $P_T = 1 \text{ atm}$, $W / F_{\text{Metanol}}^0 = 57.9 \text{ g h/mol}$]

Catalizador	Conversión de metanol a 473 K X_P (%)	Selectividad a Dimetiléter S_{DME} (%)	% C formado luego de 4 h de reacción
HBEA	89	8.2	2.83
HZSM5	85	10.8	3.42
HY	85	11.3	5.48
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	70	6.5	0.35
HPA/SiO ₂	91	11.9	1.19
AlMCM41	5	11.2	0.8
NaZSM5	40	2.3	0.5
NaY	20	11.5	0.14

Según se deduce de la tabla anterior, la muestra de HPA/SiO₂ y las zeolitas HBEA, HZSM5 y HY fueron los sólidos que mostraron mayores valores de conversión de metanol (entre 85 y 91 %). La muestra de SiO₂-Al₂O₃ resultó menos activa que los catalizadores antes mencionados. El resto de los catalizadores ensayados (AlMCM41, NaY y NaZSM5) mostraron valores de conversión de metanol significativamente menores, especialmente el sólido AlMCM41 con el cuál sólo se alcanzó una conversión de metanol del 5 %. Las selectividades hacia DME fueron en todos los casos de aproximadamente 11 %, con excepción de NaZSM5 (2.3 %) y SiO₂-Al₂O₃ (6.5 %).

Los catalizadores más activos formaron más carbón, lo cual indicaría que el coque proviene de uno o varios productos de reacción. Cabe destacar que todos los catalizadores (inicialmente de color blanco), luego de finalizada la reacción presentaron coloración grisácea, siendo más oscuro su color a mayor contenido de residuos carbonosos. Como se observa en la Tabla IV-1, las muestras NaY, NaZSM5 y AIMCM41, que fueron las menos activas, formaron menos del 1 % de coque luego de 4 h de reacción.

También se realizaron experiencias de descomposición de metanol a 673 K con los catalizadores menos activos de la Tabla IV-1. Se calcularon las conversiones de metanol y luego, se determinó el contenido de carbón depositado sobre los catalizadores. En la Tabla IV-2 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla IV-2. Descomposición de metanol sobre catalizadores ácidos

[T = 673 K, $P_{\text{Metanol}} = 0.0189$ atm, $P_T = 1$ atm, $W / F_{\text{Metanol}}^0 = 57.9$ g h/mol]

Catalizador	Conversión de metanol a 673 K (%)	Selectividad a Dimetiléter (%)	% coque formado luego de 4 h de reacción
AIMCM41	85.5	10	3.2
NaZSM5	92.9	4.6	0.4
NaY	52.4	2.3	0.01

Como se esperaba, la conversión de metanol aumentó considerablemente al elevar la temperatura de 473 K a 673 K. De los tres catalizadores ensayados a 673 K, la zeolita NaY fue la menos activa probablemente porque posee únicamente sitios ácidos de Lewis, como se verá más adelante en este capítulo. Análogamente, otros autores han atribuido la baja actividad de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sólido comparable en acidez con la zeolita NaY) durante la conversión del metanol a su acidez del tipo Lewis [4, 5].

La mayor selectividad a DME (10 %) se obtuvo utilizando AlMCM41. Por otra parte, este sólido mesoporoso formó cerca de 3.2 % de carbón luego de 4 h de reacción a 673 K, mientras que el contenido de carbón en NaY y NaZSM5 fue prácticamente despreciable.

IV.1.3. Separación de productos y obtención de los factores de respuesta cromatográficos

IV.1.3.1. Separación de productos

Muchos de los primeros trabajos publicados sobre esta reacción informan de manera conjunta los tres isómeros de cresol (es decir, sin discriminarlos) [15], o bien, logran separar el isómero *orto* por cromatografía, pero no los isómeros *meta* y *para* [16, 17] los cuales son informados conjuntamente. De hecho, a nivel industrial, es muy difícil y costosa la separación de los isómeros *meta* y *para* debido a sus puntos de ebullición tan próximos.

Con la aparición de equipos cromatográficos más sofisticados y columnas capilares específicas, se pudo mejorar la separación de productos, en particular isómeros, que antiguamente no podían separarse. Por esta razón, y empleando herramientas tales como rampa de temperatura y rampa de flujo en columna, luego de varias experiencias, se lograron separar todos los productos y reactivos, aún también los isómeros *m*-cresol y *p*-cresol.

A manera de ejemplo, en la Figura IV-2 se muestra un cromatograma típico, ampliando luego la zona de separación más dificultosa. Posteriormente, en la Tabla IV-3, se muestran los tiempos de retención para cada componente. La columna utilizada fue una columna capilar Innowax de 30 m, diámetro interno = 0.32 mm, espesor del film = 0.5 μ m; se empleó un detector de ionización por llama y se utilizó una programación de temperatura en el horno y una rampa de caudales por columna.

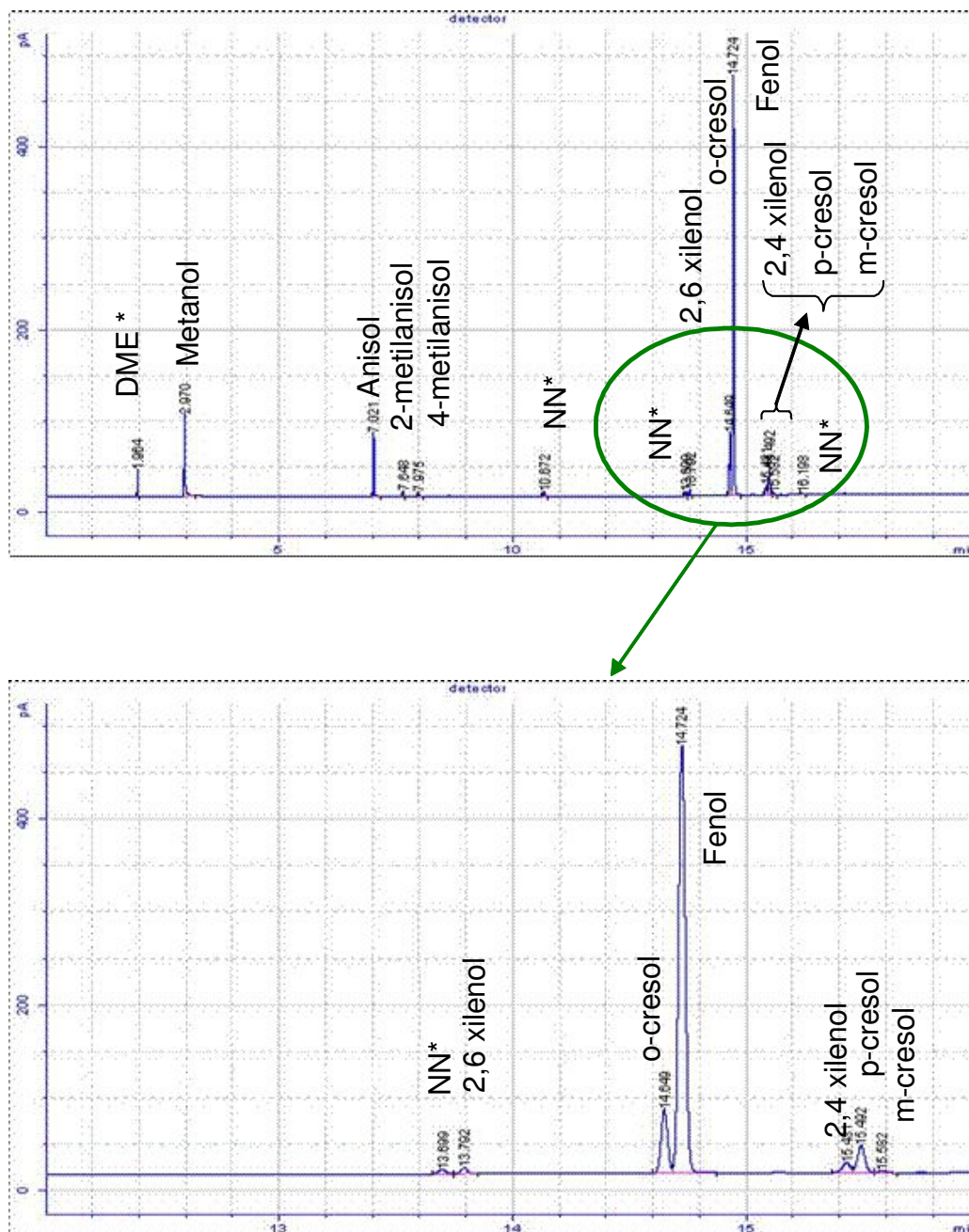


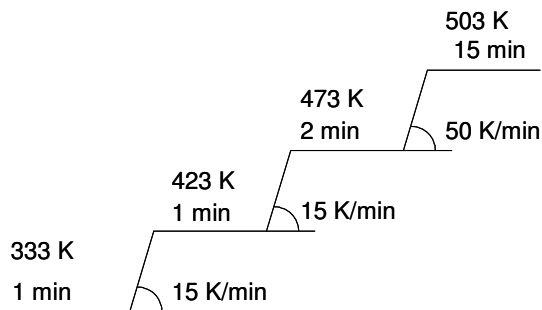
Figura IV-2. Separación cromatográfica de los compuestos involucrados en reacción

* Productos provenientes únicamente de metanol

A continuación se detalla el método cromatográfico elegido para realizar la separación y cuantificación de productos:

Horno:

Temperatura inicial: 333 K



Tiempo de análisis: 28.93 min

Inyector ("split/splitless):

Modo: 'Split'

Temperatura inicial: 513 K

Presión: 7.36 psi

Relación de split: 100:1

Flujo split: 149.9 ml/min

Flujo total: 154.4 ml/min

Tipo de gas: Nitrógeno

Detector (FID):

Temperatura: 523 K

Flujo de Hidrógeno: 40 ml/min

Flujo de aire: 450 ml/min

Modo: flujo constante de gas auxiliar

Flujo de gas auxiliar: 30 ml/min

Tipo de gas auxiliar: Nitrógeno

Columna:

Columna capilar Innowax

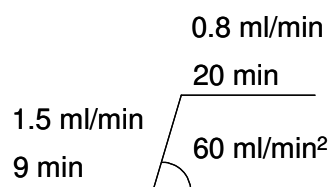
Longitud nominal: 30.0 m

Diámetro nominal: 320.00 μm

Grosor nominal de la película: 0.50 μm

Modo: rampa de flujo

Flujo inicial: 1.5 ml/min



Flujo post-análisis: 2.1 ml/min

Presión inicial nominal: 7.36 psi

Velocidad promedio: 28 cm/s

En la Tabla IV-3, se muestran los tiempos de retención para cada componente empleando el método cromatográfico descripto anteriormente.

Tabla IV-3. Tiempos de retención para los distintos componentes

Compuesto	Tiempo de retención (min)*
Dimetiléter	1.96
Metanol	2.97
Anisol	7.02
2-metilanisol	7.65
2,6-dimetilanisol	7.86
4-metilanisol	7.98
2,4-dimetilanisol	8.63
2,6-xilenol	13.92
2,4,6-trimetilfenol	14.38
<i>o</i> -cresol	14.80
fenol	14.88
2,5-xilenol	15.31
2,3,6-trimetilfenol	15.40
2,4-xilenol	15.61
<i>p</i> -cresol	15.68
<i>m</i> -cresol	15.77
2,3-xilenol	16.41

* tiempo de retención empleando una columna capilar Innowax, 30 m, diámetro interno: 0.32 mm, espesor de film: 0.25 μ m.

IV.1.3.2. Factores de respuesta cromatográficos

Los factores de respuesta cromatográficos (f) para cada componente fueron calculados mediante experiencias previas que incluyeron la preparación de varias soluciones de concentración perfectamente conocida del producto en cuestión y otro

compuesto con factor de respuesta conocido. Como solvente y componente con factor de respuesta cromatográfico perfectamente conocido, se usó alcohol isopropílico (IPA), cuyo factor de respuesta es 0.53.

Para cada componente, se prepararon tres soluciones de diferente concentración empleando IPA como solvente, las cuales se inyectaron varias veces en el cromatógrafo. Se sacó un promedio de la relación entre las áreas de los dos picos cromatográficos y se graficó esta relación en función de w_{IPA}/w_i donde w_{IPA} es la masa de alcohol isopropílico y w_i es la masa del compuesto cuyo factor se quiere determinar. En la Figura IV-3 se ejemplifica cómo se realizó el cálculo del factor para fenol.

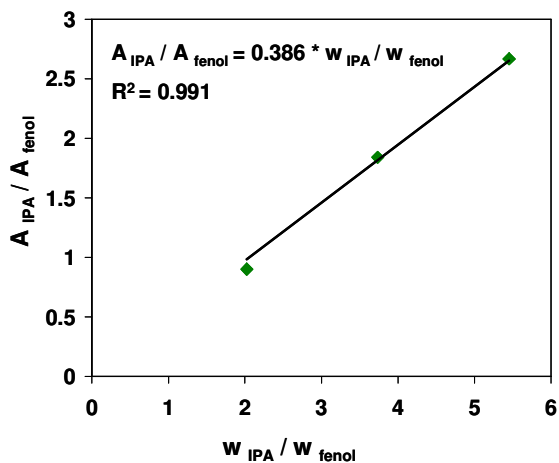


Figura IV-3. Cálculo del factor de respuesta cromatográfico de fenol

Con la pendiente de la recta obtenida y el factor de respuesta del alcohol isopropílico, podemos calcular el factor de respuesta del fenol:

$$f_{fenol} = \frac{f_{IPA}}{\text{pendiente}} = \frac{0.53}{0.386} = 1.384$$

En la Tabla IV-4 se dan los factores de respuestas obtenidos para los distintos compuestos de interés.

Tabla IV-4. Factores de respuesta cromatográficos

Fenol		Anisol		<i>o</i>-cresol	
W_{IPA}/W_{fenol}	A_{IPA}/A_{fenol}	W_{IPA}/W_{anisol}	A_{IPA}/A_{anisol}	$W_{IPA}/W_{o-cresol}$	$A_{IPA}/A_{o-cresol}$
2.0232	0.6852	1.6670	1.0951	1.6670	1.0200
3.7360	1.4263	3.3341	2.1203	3.3341	1.9461
5.4541	2.1256	5.0020	2.9563	5.0020	2.6880
$f_{fenol} = 1.384$		$f_{anisol} = 0.870$		$f_{o-cresol} = 1.048$	

<i>m</i>-cresol		<i>p</i>-cresol		2,4-xilenol	
W_{IPA}/W_{m-cres}	A_{IPA}/A_{m-cres}	$W_{IPA}/W_{p-cresol}$	$A_{IPA}/A_{p-cresol}$	$W_{IPA}/W_{2,4xil}$	$A_{IPA}/A_{2,4xil}$
1.6670	1.0651	1.6670	1.1101	0.4919	0.5034
3.3341	2.3185	3.3341	2.1047	0.9839	0.6979
5.0020	3.6168	5.0020	3.3012	1.9677	1.6809
$f_{m-cresol} = 0.747$		$f_{p-cresol} = 0.813$		$f_{2,4-xilenol} = 0.635$	

2,6-xilenol		2,3-xilenol		2,5-xilenol	
$W_{IPA}/W_{2,6xil}$	$A_{IPA}/A_{2,6xil}$	$W_{IPA}/W_{2,3xil}$	$A_{IPA}/A_{2,3xil}$	$W_{IPA}/W_{2,5xil}$	$A_{IPA}/A_{2,5xil}$
0.4919	0.2156	0.4919	0.1985	0.4919	0.2014
0.9839	0.3885	0.9839	0.4233	0.9839	0.4125
1.9677	0.7123	1.9677	0.7752	1.9677	0.8015
$f_{2,6-xilenol} = 0.702$		$f_{2,3-xilenol} = 0.757$		$f_{2,5-xilenol} = 0.773$	

2-metilanisol		4-metilanisol		Metanol	
W_{IPA}/W_{2MA}	A_{IPA}/A_{2MA}	W_{IPA}/W_{4MA}	A_{IPA}/A_{4MA}	$W_{IPA}/W_{metanol}$	$A_{IPA}/A_{metanol}$
0.4919	0.2910	0.4919	0.2533	1.875	0.2356
0.9839	0.5237	0.9839	0.5423	3.750	0.4236
1.9677	1.0236	1.9677	1.0852	5.625	0.6953
$f_{2-metilanisol} = 1.008$		$f_{4-metilanisol} = 0.964$		$f_{metanol} = 0.227$	

IV.1.4. Estudio de la existencia de limitaciones difusionales externas e internas

Cuando se lleva a cabo una reacción química catalizada por un sólido poroso, deben efectuarse una serie de procesos en serie que involucran: el transporte de reactivos desde la fase gas hasta la superficie del catalizador, difusión dentro de los poros del catalizador, adsorción de los reactivos en los sitios activos, reacción química superficial, desorción de los productos formados y difusión de los mismos dentro de los poros del catalizador y luego hacia la fase gas. Por lo tanto, existe simultáneamente una transferencia de reactivos hacia el interior y de productos hacia el exterior estableciéndose gradientes de concentración que pueden ser importantes o no según sean las características difusionales del fluido, las propiedades físicas del sólido y la cinética química. Al originarse dicho gradiente, la superficie interna estará expuesta a concentraciones de reactivos más bajas que el exterior y tanto más cuanto mayor sea la distancia hasta el exterior. Por lo tanto, en condiciones isotérmicas, la velocidad de reacción a través de la pastilla del catalizador será menor que la que debería ser si no existiera ninguna limitación a la transferencia de masa, o sea el caso cuando la superficie interna está expuesta a la misma concentración de reactivos que la externa. La influencia de esta limitación se tiene en cuenta a través del factor de efectividad, el cual se define como la relación entre la velocidad promedio con que ocurre la reacción en la partícula y la velocidad con que ocurriría si a través del sólido no existieran gradientes de concentración ni de temperatura.

Es necesario, por lo tanto, realizar ensayos previos para verificar la existencia o no de limitaciones a la transferencia de masa externa e interna en el catalizador para poder elegir luego condiciones operativas en las cuales el catalizador se encuentre operando en control químico.

En la Figura VI-4 se muestra el proceso de difusión de los reactivos (fenol y metanol) hacia el interior de la partícula del catalizador:

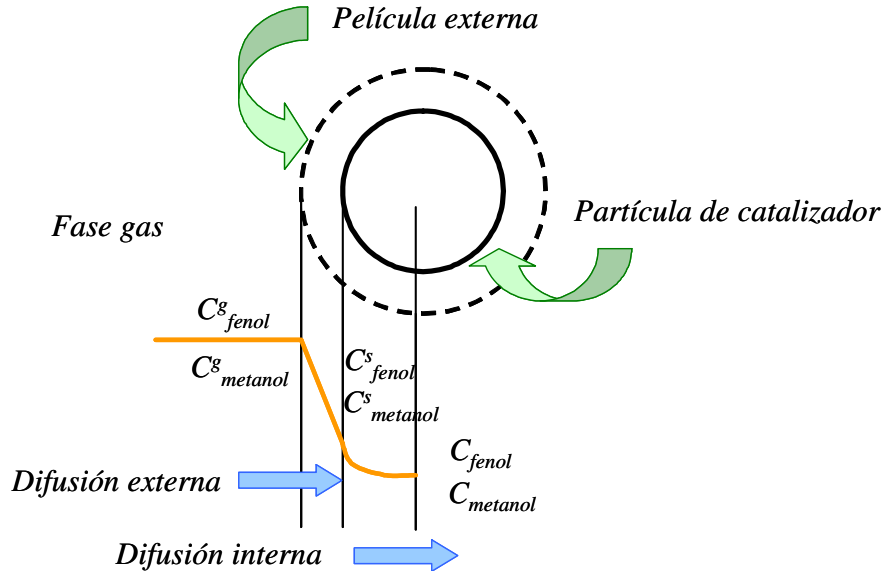


Figura IV-4. Difusión de los reactivos en la partícula de catalizador.

Tal como se muestra en la Figura IV-4, el proceso global de difusión de reactivos se puede dividir en:

1. Difusión externa: los reactivos difunden desde la fase gas hacia la superficie externa de la partícula de catalizador a través de la película gaseosa que rodea a la misma.
2. Difusión interna: los reactivos difunden desde la superficie externa de la partícula del catalizador hacia el interior de los poros.

IV.1.4.1. Limitaciones difusionales externas

Teniendo en cuenta que la transferencia de masa externa modifica la velocidad de reacción observada, se expresará dicha velocidad en función de distintas variables tales como caudal másico superficial (G) y diámetro medio de partícula del catalizador

(D_p) para poder analizar la incidencia de las mismas sobre la transferencia de masa externa.

La velocidad de reacción en la alquilación de fenol con metanol sobre catalizadores ácidos suele expresarse mediante una expresión del tipo Ley de Potencia. Como se demostrará más adelante, esta reacción de alquilación es prácticamente irreversible (conversión de fenol = 100 % para temperaturas entre 253 y 723 K) y además, resultados informados previamente en bibliografía indican que la velocidad de desaparición del fenol puede aproximarse por la Ecuación IV-1.

$$r_{fenol}^{obs} = k_v \cdot C_{fenol}^a \cdot C_{metanol}^b \quad \text{Ecuación IV-1}$$

Donde:

r_{fenol}^{obs} : velocidad de reacción referida al fenol (mol fenol/h.m³ partícula)

a : orden de reacción para el fenol

b : orden de reacción para el metanol

k_v : constante específica de velocidad de reacción referida al volumen de partícula (h⁻¹)

C_{fenol} : concentración de fenol (moles de fenol/m³)

$C_{metanol}$: concentración de metanol (moles de metanol/m³)

Suponiendo por el momento, la ausencia de limitaciones a la transferencia de masa y calor interna, el factor de efectividad externo se define según la Ecuación IV-2.

$$\eta_e = \frac{r_{fenol}^{obs}(T_s, C_{fenol}^s, C_{metanol}^s)}{r_{fenol}^{obs}(T_g, C_{fenol}^g, C_{metanol}^g)} = \frac{k_v(T_s) \cdot (C_{fenol}^s)^a \cdot (C_{metanol}^s)^b}{k_v(T_g) \cdot (C_{fenol}^g)^a \cdot (C_{metanol}^g)^b} \quad \text{Ecuación IV-2}$$

Donde:

$r_{\text{fenol}}^{\text{obs}}$: velocidad de desaparición de fenol observada (medida en las condiciones de la superficie externa de la partícula).

r_{fenol} : velocidad de desaparición de fenol evaluada en las condiciones de la fase gaseosa.

T_S : temperatura en la interfase sólido-gas (K).

C_{fenol}^S : concentración de fenol en la interfase sólido-gas (moles fenol/m³).

C_{metanol}^S : concentración de metanol en la interfase sólido-gas (moles metanol/m³).

T_g : temperatura de la fase gas (K).

C_{fenol}^g : concentración de fenol en la fase gas (moles fenol/m³).

C_{metanol}^g : concentración de metanol en la fase gas (moles metanol/m³).

En condiciones de estado estacionario puede plantearse un balance de materia para el fenol (y lo mismo puede hacerse para el metanol que es el otro reactivo) en la película externa que rodea a la partícula (Ecuación IV-3).

$$r_{\text{fenol}}^{\text{obs}} = k_v (T_S) \cdot (C_{\text{fenol}}^S)^a \cdot (C_{\text{metanol}}^S)^b = k_c \cdot a_c \cdot (C_{\text{fenol}}^g - C_{\text{fenol}}^S) \quad \text{Ecuación IV-3}$$

Donde:

k_c : coeficiente de transferencia de masa en la película externa (m/h)

a_c : área externa de la partícula/masa catalizador (m²/m³)

En el caso más general, en que puedan existir también gradientes de temperaturas, se puede plantear el balance de energía en la película externa que rodea a la partícula (Ecuación IV-4)

$$r_{\text{fenol}}^{\text{obs}} \cdot \Delta H = h_c \cdot a_c \cdot (T_{\text{fenol}}^g - T_{\text{fenol}}^S) \quad \text{Ecuación IV-4}$$

Donde:

h_c : coeficiente de transferencia de energía en la película externa (Cal/h m² partícula K)

a_c : área externa de la partícula/masa catalizador (m² partícula/m³ catalizador)

ΔH : variación de entalpía (Cal/mol)

El producto $k_c \cdot a_c$ está relacionado con propiedades que pueden conocerse tales como el caudal másico superficial y el diámetro de la partícula de catalizador según la Ecuación IV-5.

$$k_c \cdot a_c \propto \frac{\sqrt{G}}{D_p^{3/2}} \quad \text{Ecuación IV-5}$$

Donde:

G: caudal másico superficial (kg/h.m²)

D_p : diámetro medio de partícula del catalizador (mm)

De igual manera el producto $h_c \cdot a_c$ está relacionado de la misma forma con el caudal másico superficial y el diámetro de la partícula de catalizador (Ecuación IV-6).

$$h_c \cdot a_c \propto \frac{\sqrt{G}}{D_p^{3/2}} \quad \text{Ecuación IV-6}$$

De las ecuaciones de balance de masa planteadas podemos afirmar que:

1. Si se emplean caudales másicos superficiales elevados y tamaños de partículas pequeños, $k_c \cdot a_c$ será muy grande y no existirán limitaciones difusionales por transferencia de masa externa (el gradiente de concentraciones ($C_{\text{fenol}}^g - C_{\text{fenol}}^s$) será muy pequeño). Por lo tanto, la velocidad de reacción

observada sería igual a la velocidad de reacción evaluada en las condiciones de la fase gas (Ecuación IV-7)

$$r_{\text{fenol}}^{\text{obs}}(T_S, C_{\text{fenol}}^S, C_{\text{metanol}}^S) = k_V(T_g) \cdot (C_{\text{fenol}}^g)^a \cdot (C_{\text{metanol}}^g)^b \quad \text{Ecuación IV-7}$$

En este caso, la velocidad de reacción observada no depende de G y D_p . De esta manera, si al variar el caudal G o el diámetro de partícula manteniendo todas las demás condiciones de reacción constantes, la conversión de fenol no varía, podremos asegurar que estamos trabajando en ausencia de limitaciones difusionales por transferencia de masa externa.

2. Si existen limitaciones difusionales por transferencia de masa externa, $k_c \cdot a_c$ será un valor muy pequeño y existirá un gradiente de concentraciones ($C_{\text{fenol}}^g - C_{\text{fenol}}^S$) significativo. Así, si se varía G (a D_p constante) y la velocidad de reacción observada se modifica (se modifica la conversión del fenol) estamos en presencia de limitaciones difusionales por transferencia de masa externa.

Respecto del balance de energía en la película podemos afirmar que la variación del caudal másico superficial y/o el tamaño de partícula incidirían sobre el producto $h_c \cdot a_c$ (Ecuación IV-6), lo cual provocaría una variación en el gradiente de temperatura observado en la película. En caso de existir gradientes de temperatura en la película, se observaría que la velocidad observada se modifica al variar el caudal másico o el tamaño de partícula del catalizador.

Según lo expuesto anteriormente, se investigó experimentalmente la existencia de limitaciones difusionales interpartículas, es decir, en el exterior de la partícula de catalizador realizando ensayos catalíticos de metilación de fenol variando el caudal másico superficial (G , [$\text{g} / \text{h cm}^2$]) y manteniendo el tiempo de contacto (W / F_p^0 , [$\text{g h} / \text{mol}$]) constante. Las experiencias se realizaron a 4 valores distintos de caudal másico

superficial calculado como el caudal másico total dividido el área transversal del reactor según se expresa a continuación:

$$G = \frac{F_{\text{másico}}}{A_{\text{transversal}}} \quad \text{Ecuación IV-8}$$

A su vez el caudal másico total se calculó teniendo en cuenta todos los componentes presentes en la alimentación (metanol, fenol y nitrógeno).

$F_{\text{másico}} = F_{\text{nitrógeno}} + F_{\text{líquidos}}$, donde el caudal másico de reactivos líquidos incluye al fenol y al metanol. Luego,

$$F_{\text{nitrógeno}} = \frac{F_v \cdot P}{R \cdot T} \cdot PM \quad \text{Ecuación IV-9}$$

Donde:

F_v : Caudal volumétrico (ml/min)

P : presión (atm)

T : temperatura (K)

R : constante de los gases ideales (82 ml atm/ mol K)

PM : peso molecular de la molécula de N_2

$$F_{\text{líquidos}} = v_{\text{inyección}} \cdot \rho_{\text{solución}} \quad \text{Ecuación IV-10}$$

Donde, $v_{\text{inyección}}$: velocidad de inyección de los reactivos líquidos (ml/h)

$\rho_{\text{solución}}$: densidad de la solución de alimentación (para una relación molar de metanol/fenol de 2 a 1, el valor medido de la densidad fue 0.94 ml/g)

$$A_{\text{transversal}} = \pi \cdot r^2 \quad \text{Ecuación IV-11}$$

siendo r el radio del reactor.

En la Figura IV-5 se observan los valores de conversión de fenol obtenidos al variar el caudal másico superficial manteniendo constante el tiempo de contacto. El catalizador empleado para realizar estas experiencias fue la zeolita HZSM5.

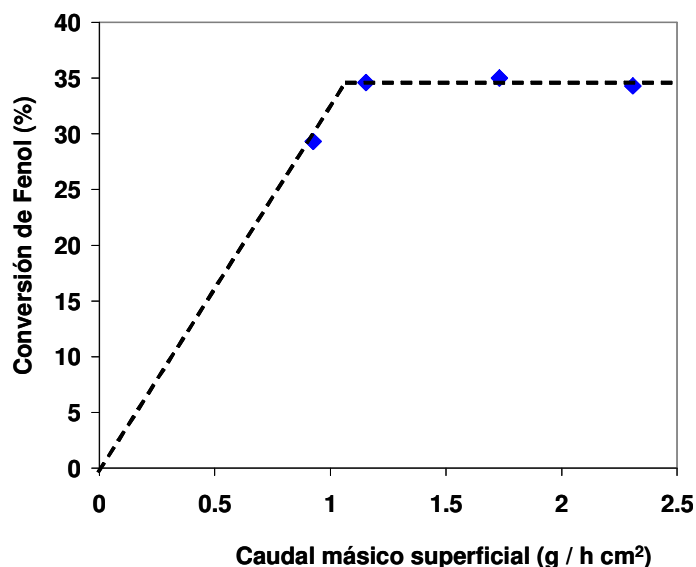


Figura IV-5. Metilación de fenol – Variación del caudal másico superficial [HZSM5, $T = 473$ K, $P_T = 1$ atm, Alimentación: M/P 2:1, $W / F_p^0 = 112$ g h/mol].

En todas las experiencias realizadas luego al estudiar el comportamiento de los distintos catalizadores en la reacción de alquilación de fenol con metanol, se empleó un caudal másico superficial de 1.731 g /h cm². De la Figura IV-5 se concluye, efectivamente, que para ese valor de G no existen limitaciones cinéticas por difusión externa a 473 K.

IV.1.4.2. Limitaciones difusionales internas

Debido a que la transferencia de masa interna también influye sobre la velocidad de reacción observada, se realizarán experiencias de manera de ver si existen o no problemas difusionales intrapartículas. Se expresará la velocidad de reacción en función

del módulo de Thiele (h) el cual está relacionado con el tamaño de partícula (D_p). Así, se podrá analizar cómo se modifica la velocidad de reacción al variar el diámetro de partícula manteniendo las demás condiciones de reacción invariantes.

Como se mencionó anteriormente, la alquilación de fenol con metanol es una reacción irreversible cuya cinética puede describirse empleando un modelo del tipo Ley de Potencia según la Ecuación IV-1.

Definimos el factor de efectividad interno (ξ) según la Ecuación IV-12:

$$\xi = \frac{r_{\text{fenol}}^{\text{obs}}(T, C_{\text{fenol}}, C_{\text{metanol}})}{r_{\text{fenol}}(T^S, C_{\text{fenol}}^S, C_{\text{metanol}}^S)} = \frac{k_v(T) \cdot (C_{\text{fenol}})^a \cdot (C_{\text{metanol}})^b}{k_v(T^S) \cdot (C_{\text{fenol}}^S)^a \cdot (C_{\text{metanol}}^S)^b} \quad \text{Ecuación IV-12}$$

Donde:

$r_{\text{fenol}}^{\text{obs}}$: velocidad observada de desaparición de fenol medida en las condiciones a la cual ocurre la reacción dentro de la partícula.

r_{fenol} : velocidad de reacción de desaparición de fenol si toda la partícula estuviese expuesta a las condiciones de la interfase sólido-gas.

Debido a que anteriormente se ha corroborado la ausencia de gradientes de concentración y temperaturas externos podemos afirmar que la concentración sobre la superficie de la partícula será igual a la de la fase gas y la temperatura sobre la superficie será igual a la de la fase gas ($C_S \cong C_g$ y $T_S \cong T_g$).

Al introducir el factor de efectividad interno dentro de la expresión cinética para la velocidad de fenol obtenemos la Ecuación IV-13:

$$r_{\text{fenol}}^{\text{obs}}(T, C_{\text{fenol}}, C_{\text{metanol}}) = \xi \cdot k_v(T^g) \cdot (C_{\text{fenol}}^g)^a \cdot (C_{\text{metanol}}^g)^b \quad \text{Ecuación IV-13}$$

Suponiendo que no existen gradientes internos de temperatura, lo cual es probable debido a la elevada conductividad térmica del sólido, el factor de efectividad interno puede expresarse en función del módulo de Thiele (h) según la Ecuación IV-14:

$$\xi = \frac{\tanh(h)}{h} \quad \text{Ecuación IV-14}$$

El módulo de Thiele (adimensional) se define como la relación entre la velocidad de reacción química y la velocidad de difusión interna y es proporcional al diámetro de la partícula de catalizador (Ecuación IV-15).

$$h = \frac{\text{velocidad de reacción química}}{\text{velocidad de difusión interna}} \propto D_p \quad \text{Ecuación IV-15}$$

Por lo tanto, con las ecuaciones planteadas podemos analizar que pasaría si existieran limitaciones difusionales internas:

1. Si no existen limitaciones difusionales por transferencia de masa interna, el módulo de Thiele será un valor muy pequeño, y en consecuencia el factor de efectividad será próximo a 1. Reemplazando, la expresión cinética sería:

$$r_{\text{fenol}}^{\text{obs}}(T, C_{\text{fenol}}, C_{\text{metanol}}) = k_V (T^g) \cdot (C_{\text{fenol}}^g)^a \cdot (C_{\text{metanol}}^g)^b \quad \text{Ecuación IV-16}$$

Por lo tanto, si estamos en ausencia de limitaciones difusionales internas, al variar el diámetro de partícula no se observarán variaciones en la velocidad de desaparición del fenol, debido a que ésta no depende del tamaño de partícula (Ecuación IV-16).

2. Si existen limitaciones difusionales por transferencia de masa interna, el módulo de Thiele tomará un valor muy grande y en consecuencia, la velocidad de reacción observada dependerá del diámetro de partícula de catalizador a través del módulo de Thiele (h).

El análisis anterior se hizo suponiendo que no existían gradientes de temperaturas en el interior de la partícula de catalizador, pero si éste no fuera el caso y existieran gradientes de temperatura internos la dependencia de la velocidad de reacción con el diámetro de la partícula de catalizador sería la misma y por lo tanto las experiencias a realizar para asegurar control químico no se modificarían.

De esta manera, para investigar experimentalmente la presencia o no de limitaciones difusionales internas se realizaron ensayos variando el tamaño de pellet desde 0.125 mm hasta 1.040 mm. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV-6 donde se aprecia que la conversión comienza a caer levemente cuando el tamaño de partícula es mayor a 0.8 mm. Debido a que en los ensayos catalíticos se empleó siempre un tamaño de pellet de 0.296 mm, estas experiencias nos indican que no existen limitaciones difusivas dentro del pellet en dichas condiciones de trabajo.

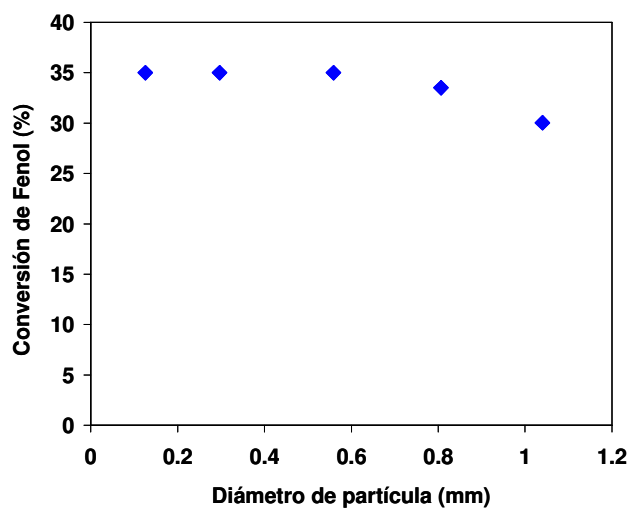


Figura IV-6. Alquilación de fenol con metanol – Variación del diámetro de partícula [HZSM5, $T = 473$ K, $P_T = 1$ atm, Alimentación: M/P 2:1, $W / F_p^0 = 112$ g h/mol].

IV.1.5. Reproducibilidad de los resultados catalíticos

El estudio de reproducibilidad se realizó utilizando 200 mg de HZSM5 a 473 K y con un W/F_p^0 de 112 g h/mol de fenol alimentado. Luego de realizar tres experiencias (empleando nuevo catalizador en cada caso) manteniendo siempre las mismas condiciones experimentales, se constató que existe reproducibilidad en los resultados obtenidos.

En la Figura IV-7 y IV-8 se muestran, respectivamente, las conversiones de fenol y las selectividades hacia los distintos productos en función del tiempo de reacción para tres experiencias realizadas con el mismo tipo de catalizador y en idénticas condiciones. Estos resultados nos permiten afirmar que existe una muy buena reproducibilidad en los resultados catalíticos obtenidos con nuestro equipo de reacción (las variaciones observadas fueron menores al 5 %).

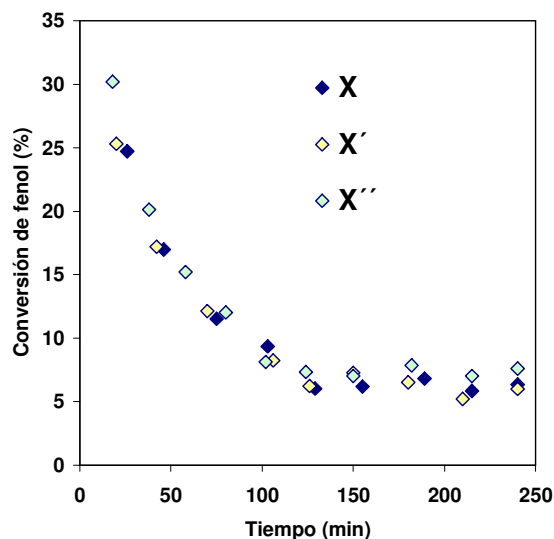


Figura IV-7. Alquilación de fenol con metanol - Conversión vs tiempo de reacción para 3 corridas en idénticas condiciones empleando HZSM5.

[$T = 473$ K, $P_T = 1$ atm, $W/F_p^0 = 112$ g h/mol, Alimentación: M/P = 2].

Variación de las selectividades con el tiempo de reacción

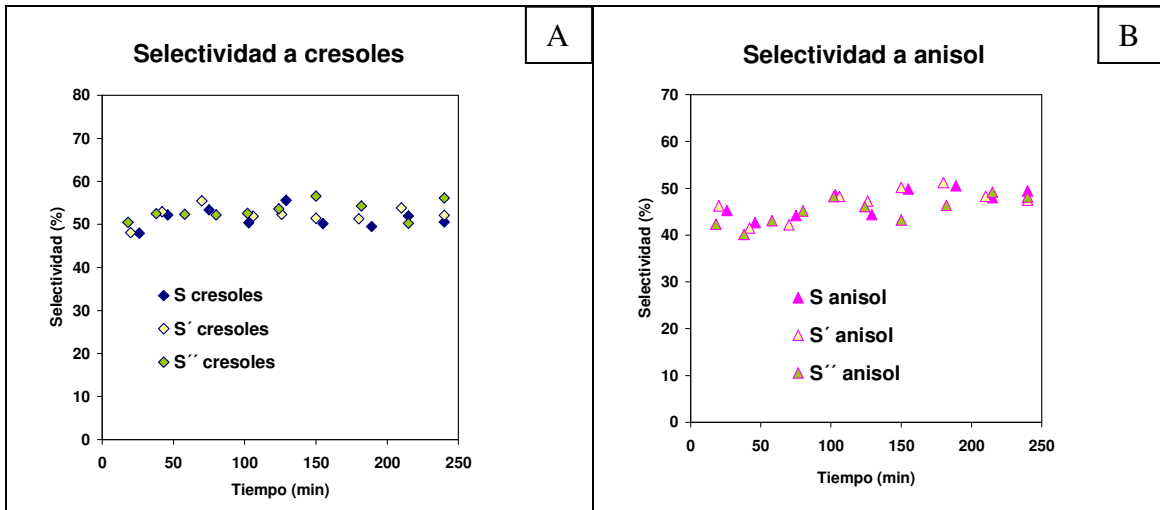


Figura IV-8-A/B. Alquilación de fenol con metanol - Selectividades vs tiempo de reacción para 3 experiencias en idénticas condiciones sobre HZSM5

[$T = 473 \text{ K}$, $P_T = 1 \text{ atm}$, $W / F_P^0 = 112 \text{ g h/mol}$, Alimentación: $M/P = 2$].

A: Selectividad a cresoles, B: Selectividad a anisoles

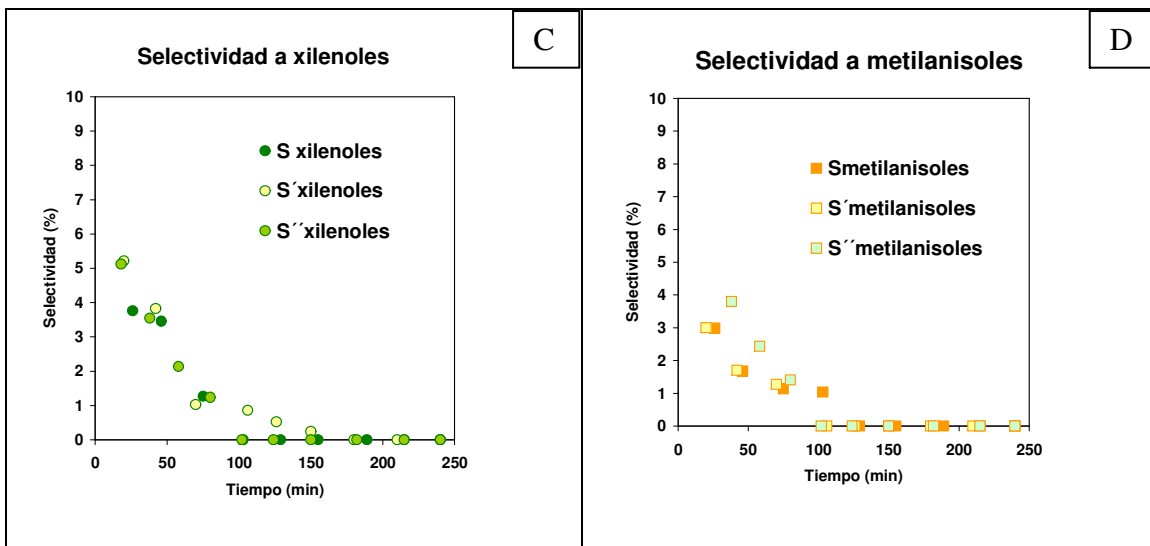


Figura IV-8-C/D. Alquilación de fenol con metanol - Selectividades vs tiempo de reacción para 3 experiencias en idénticas condiciones sobre HZSM5

[$T = 473 \text{ K}$, $P_T = 1 \text{ atm}$, $W / F_P^0 = 112 \text{ g h/mol}$, Alimentación: $M/P = 2$]

C: Selectividad a xilenoles, D: Selectividad a metilanoles.

IV.1.6. Selección de las condiciones de reacción

Las condiciones de reacción se seleccionaron luego de una detallada búsqueda bibliográfica, según se informa a continuación.

IV.1.6.1. Selección de la temperatura de reacción

La bibliografía muestra que en la reacción de alquilación de fenol con metanol se utilizan distintas temperaturas de reacción según las propiedades ácido-base del catalizador y los productos que se desean obtener. Así, los catalizadores estudiados se pueden agrupar en tres grandes grupos: 1) Catalizadores ácidos, en su mayoría zeolíticos, que requieren temperaturas menores a 573 K, los cuales en general, resultan ser poco selectivos hacia un compuesto en particular formando una amplia gama de productos de reacción [18-20], 2) óxidos simples tales como MgO, CeO₂, Mn₃O₄, etc. que requieren temperaturas del orden de los 723 K para activar las moléculas reaccionantes y son *orto*-selectivos formando principalmente *o*-cresol [21, 22] y 3) catalizadores óxidos mixtos y otros (hidrotalcitas calcinadas, AlPO₄-TiO₂, V₂O₅/ZrO₂, AIMCM41, etc) que requieren temperaturas intermedias, es decir, entre 573 y 723 K, resultando ser en general *orto*-selectivos al igual que los óxidos simples [17, 23, 24]. Por lo tanto, debido a que los catalizadores a ensayar en la reacción en cuestión son sólidos ácidos se decidió en primera instancia que la temperatura de reacción estaría entre 473 K y 573 K. La temperatura inferior, es decir, 473 K, se eligió teniendo en cuenta los puntos de ebullición de los reactivos y productos, los cuales se detallan a continuación:

Tabla IV-5. Puntos de ebullición de los reactivos y productos

Compuesto	Punto de ebullición
Metanol	337.8
Fenol	455.0
Anisol	427.0
<i>o</i> -Cresol	464.3
<i>m</i> -Cresol	475.2
<i>p</i> -Cresol	475.0
2,4-xilenol	484.0
2,6-xilenol	474.0
2-metilanisol	444.2
4-metilanisol	447.2

La temperatura de reacción se fijó de acuerdo a la información presentada en la Tabla IV-5 y a experiencias preliminares. Como se mencionó anteriormente, el límite inferior de temperatura permitido está dado por lo puntos de ebullición de los reactivos y productos, teniendo en cuenta que éstos se encuentran siempre diluidos en una corriente de N₂. Así, se decidió realizar experiencias a 473 K utilizando sólidos ácidos fuertes (zeolitas, HPA/SiO₂) observándose una elevada actividad sobre estas muestras por lo que se tomó esa temperatura como temperatura estándar.

Posteriormente, se realizaron experiencias a mayores temperaturas (673 K) con aquellos catalizadores que, debido a su baja fuerza ácida, resultaron muy poco activos a 473 K (AlMCM41, NaY, NaZSM5).

IV.1.6.2. Selección de la composición de la alimentación

La relación molar de reactivos en la alimentación se seleccionó en base a bibliografía preexistente [19, 25, 26], y habiendo encontrado en ensayos previos que el metanol se descompone sobre catalizadores tanto ácidos como básicos, se buscaron condiciones de alimentación tales que nos aseguren que no existan limitaciones en la conversión de fenol por ausencia de metanol. Teniendo en cuenta que parte del metanol reacciona con fenol y parte reacciona de manera paralela para formar productos tales como dimetiléter, hidrocarburos, olefinas, etc, se adoptó como alimentación una mezcla de Metanol/Fenol de relación molar 2 : 1.

Esta mezcla de reactivos ingresó al recinto de reacción diluida en una corriente de inerte (N_2) de 75 ml/min. Tanto el gas inerte elegido (N_2) como el flujo molar del mismo se seleccionaron en base a experiencias previas realizadas con una reacción similar (acilación de fenol con ácido acético) y teniendo en cuenta el equipamiento experimental disponible. El flujo de inerte se seleccionó de manera de tener una adecuada dilución para evitar condensaciones. Además, el caudal másico superficial elegido nos aseguró la ausencia de gradientes externos de concentración y temperatura. En estas condiciones, el caudal de líquido alimentado puede ser variado en un amplio rango asegurando una velocidad de inyección constante siendo el caudal de alimentación mínimo permitido de 0.15 ml/h.

IV.2. Selección inicial y caracterización de los catalizadores

Partiendo de la base de que los catalizadores requeridos para favorecer la formación del producto deseado debían ser ácidos, se eligió una serie de sólidos con propiedades ácidas bien diferenciadas. Se utilizaron catalizadores conteniendo

solamente sitios ácidos de Lewis, sólo sitios ácidos de Brønsted y también catalizadores conteniendo ambos tipos de sitios con diferentes relaciones L/B. No sólo se tuvo en cuenta el tipo o naturaleza de sitio ácido presente en los sólidos seleccionados sino también su fuerza y densidad. De esta manera, se emplearon catalizadores fuertemente ácidos y otros con acidez moderada, a fin de poder estudiar los requerimientos de acidez necesarios para obtener el producto deseado.

La lista de catalizadores seleccionados para realizar los estudios iniciales se presenta a continuación:

Catalizadores zeolíticos:

- HZSM5
- HBEA
- HY
- NaY
- NaZSM5

Catalizadores no zeolíticos:

- HPA/SiO₂
- SiO₂-Al₂O₃
- AIMCM41

La alquilación de fenol con metanol también se llevó a cabo sobre MgO, con el objetivo de corroborar la elevada *orto*-selectividad informada en bibliografía para esta reacción sobre catalizadores básicos.

Se preparó MgO de elevada área superficial por rehidratación de MgO comercial, obteniéndose un área superficial S_{BET} de 106 m²/g. En la Figura IV-9 se muestra la isoterma obtenida mediante fisisorción de N₂ a 77 K.

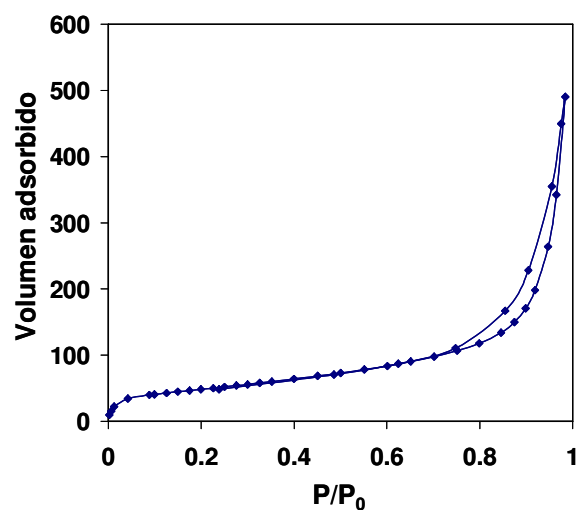


Figura IV-9. Isotherma de adsorción y desorción de nitrógeno para MgO rehidratado

Se ensayó la actividad catalítica del MgO a una temperatura de reacción de 673 K, siguiendo lo indicado en bibliografía [22]. La alimentación fue una solución de metanol/fenol de composición molar M/P = 2:1, la relación $N_2/(\text{metanol} + \text{fenol})$ fue de 26.8 y el tiempo de contacto (W/F_p^0) fue de 112 g h/mol.

En la Figura IV-10 se muestra la evolución de la conversión de fenol y selectividades con el tiempo de reacción.

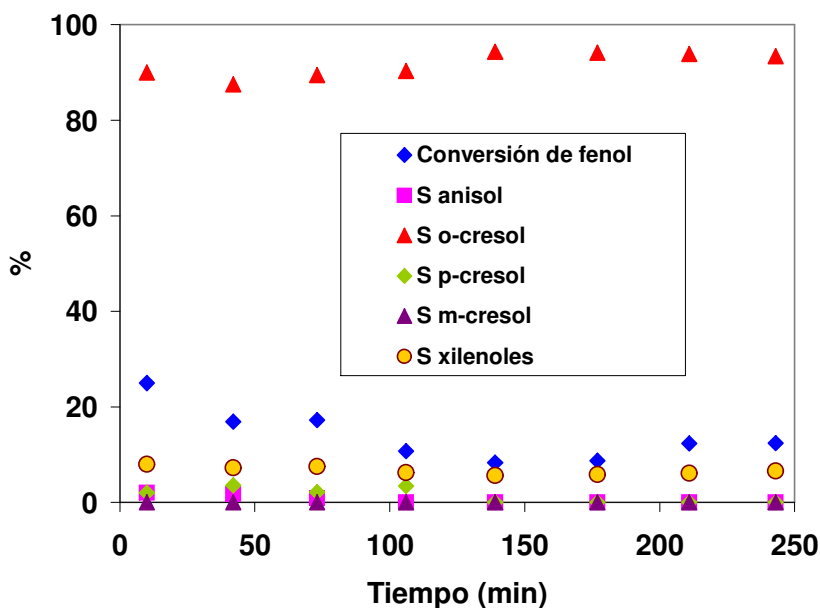


Figura IV-10. Alquilación de fenol con metanol - Conversión de fenol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre MgO
 [T = 473 K, $P_T = 1$ atm, $W / F_P^0 = 112$ g h/mol, Alimentación: M/P = 2].

En la Figura IV-10 se observa que la selectividad hacia *o*-cresol fue cercana al 90 % manteniéndose constante durante 4 h. La formación de xilenoles fue de aproximadamente un 8 %, siendo el isómero mayoritario, el 2,6-xilenol. Cabe mencionar que el 2,6-xilenol es el producto de reacción obtenido luego de una C-alkilación en la posición orto del *o*-cresol ya formado. Estos resultados concuerdan con lo informado en bibliografía respecto de que los catalizadores básicos no son adecuados para la obtención de nuestro producto de interés: *p*-cresol.

Por lo tanto, de ahora en adelante, nos centraremos en el estudio de catalizadores con propiedades ácidas.

IV.3. Caracterización de los catalizadores

IV.3.1. Estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas

IV.3.1.1. Difracción de Rayos X

La estructura cristalina de las muestras empleadas se analizó por Difracción de Rayos X (DRX). En la figura IV-11 se muestran los difractogramas de Rayos X obtenidos para las muestras: HY, NaY, HBEA, HZSM5, NaZSM5 y HPA/SiO₂.

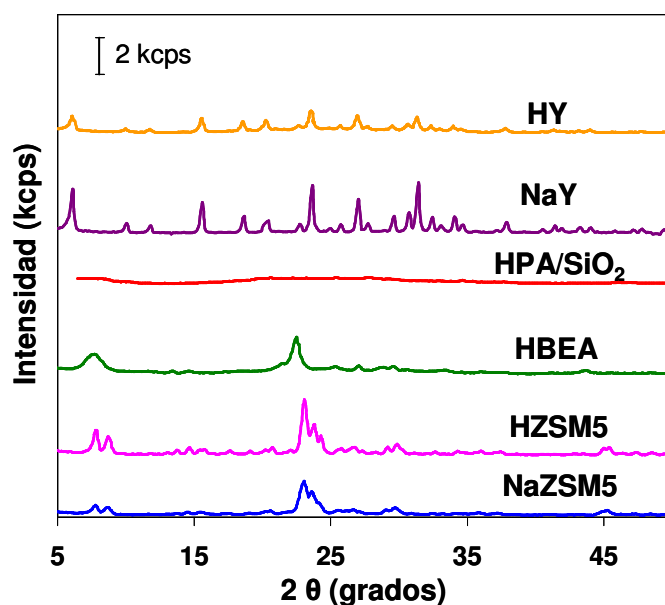


Figura IV-11. Difractogramas de Rayos X

Cada uno de los espectros fue comparado con los respectivos patrones observándose que tanto la posición de los picos como las intensidades relativas fueron semejantes.

Con respecto a la muestra conteniendo HPA, no se detectó la estructura cristalina del HPA en la muestra de HPA/SiO₂, lo que indica que la fase HPA está bien dispersa en el soporte.

Se calculó el % de cristalinidad para cada una de las muestras (Tabla IV-6) el cual

resultó particularmente elevado para las muestras zeolíticas. Por el contrario, la cristalinidad para la muestra de HPA/SiO₂ fue baja (41.3 %).

Tabla IV-6. Cristalinidades obtenidos de los espectros de DRX

Muestra	Cristalinidad (%)
HY	69.0
NaY	84.5
HPA/SiO ₂	41.3
HBEA	99.5
HZSM5	99.4
NaZSM5	82.7

El difractograma de rayos X obtenido para AIMCM41 muestra un pico agudo a $2\theta = 2.14^\circ$ y dos picos más pequeños a 3.7° y 4.3° correspondientes a las reflexiones 100, 110 y 200 respectivamente, lo cual confirma la estructura hexagonal característica de este sólido mesoporoso. En la Figura IV-12 se observa el difractograma de rayos X obtenido para esta muestra. La cristalinidad de esta muestra fue superior al 99 %.

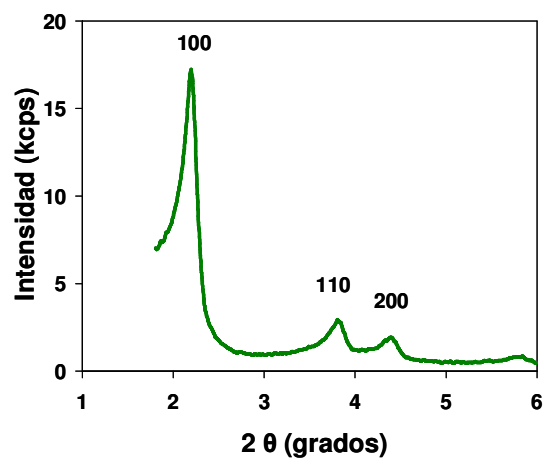


Figura IV-12. DRX de la muestra AIMCM41

La elevada cristalinidad de esta muestra está relacionada con la buena definición de los picos correspondientes a las reflexiones 110 y 200. Si estos picos se encuentran netamente definidos el arreglo de los canales de este tipo de material será hexagonal; caso contrario la estructura obtenida será desordenada [27].

La formación de la estructura hexagonal característica de este tipo de material se ve favorecida empleando altas temperatura y elevados tiempos de cristalización. Sin embargo, temperaturas mayores a 373 K y tiempo muy prolongados conducen a la transformación de la fase MCM41 en MCM50 para acabar por formar finalmente una fase amorfa [28]. En el difractograma obtenido para nuestra muestra se observa que la única fase presente es la deseada ya que no se registraron los picos de difracción característicos del material laminar MCM50 ni la presencia de fase amorfa.

Además, se tomaron micrografías electrónicas de transmisión para la muestra AIMCM41*. La micrografía electrónica de transmisión (TEM) permite apreciar el arreglo hexagonal de los canales de este sólido mesoporoso (Figura IV-13).

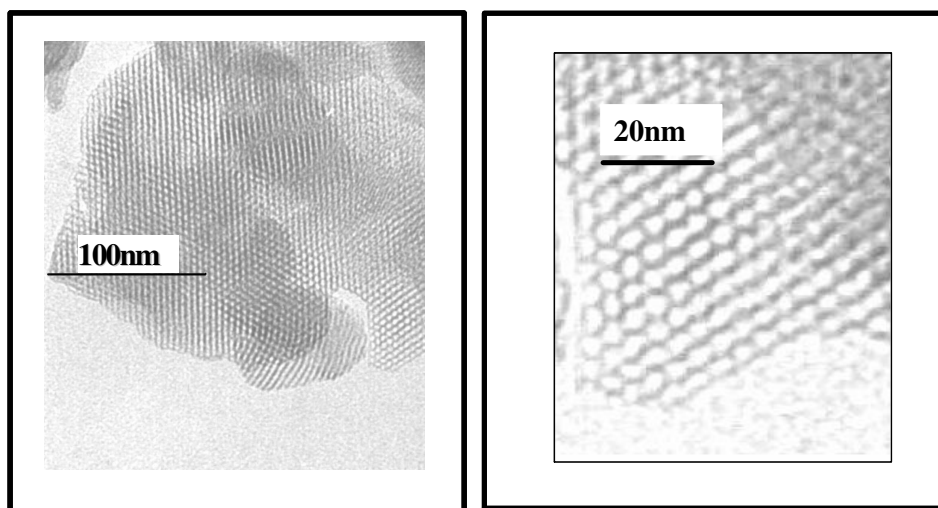


Figura IV-13. TEM de la muestra AIMCM41

* Experiencias TEM realizadas por C. L. Padró en Oklahoma

También se calculó el espesor de pared de la muestra AIMCM41 teniendo en cuenta la distancia entre los planos intracristalinos (obtenida por DRX y aplicando la Ley de Bragg) y el diámetro de poros (obtenido de la isoterma de fisisorción de N_2).

La Ley de Bragg se expresa según la Ecuación IV-17:

$$n \times \lambda = 2 \times d_{100} \times \sin \theta \quad \text{Ecuación IV-17}$$

Donde:

θ : ángulo de difracción (grados).

d_{100} : distancia entre los planos cristalinos (Å).

λ : longitud de onda de la radiación monocromática utilizada (Å).

n : orden de reflexión (número entero).

Luego, debido a que el arreglo de poros en este material es hexagonal se puede calcular la distancia a_0 (celda unitaria) empleando la Ecuación IV-18 [29]:

$$a_0 = 2 \times d_{100} / (3)^{1/2} \quad \text{Ecuación IV-18}$$

Finalmente, si al valor obtenido para a_0 se le resta el diámetro de poro, puede obtenerse el valor del espesor de pared, según se deduce de la Figura IV-14.

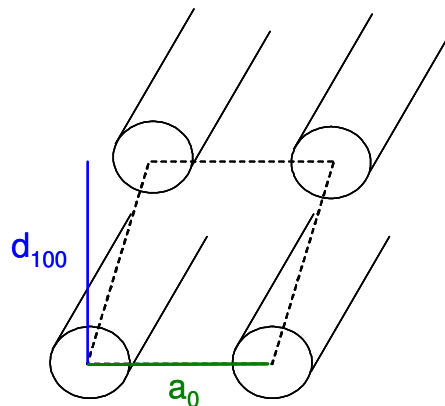


Figura IV-14. Relación entre a_0 (celda unitaria) y d_{100} para AIMCM41

En nuestro caso particular se obtuvieron los siguientes valores, para un diámetro de poro de 30.2 Å determinado a partir de la isoterma de adsorción de N_2 e informado en la Tabla IV-7):

$$d_{100} = 45.0368 \text{ \AA}$$

$$a_0 = 52.004 \text{ \AA}$$

$$\text{Espesor de pared} = 21.8 \text{ \AA}$$

El espesor de pared obtenido fue bueno y similar a lo obtenido por Blin et al [30] en similares condiciones de síntesis. Sin embargo, otros autores [31, 32] obtuvieron menores espesores de pared (entre 10 y 12 Å) lo que hace que este sólido sea menos estable ante la presencia de vapor a altas temperaturas.

IV.3.1.2. Isotermas de adsorción

Se determinaron las isotermas de adsorción de los catalizadores previamente seleccionados empleando N_2 a 77 K. En la Figura IV-15 se muestran las isotermas correspondientes a las muestras: $SiO_2-Al_2O_3$, zeolita HY, HPA/ SiO_2 y también la isoterma correspondiente a la SiO_2 sobre la cual posteriormente se depositó HPA.

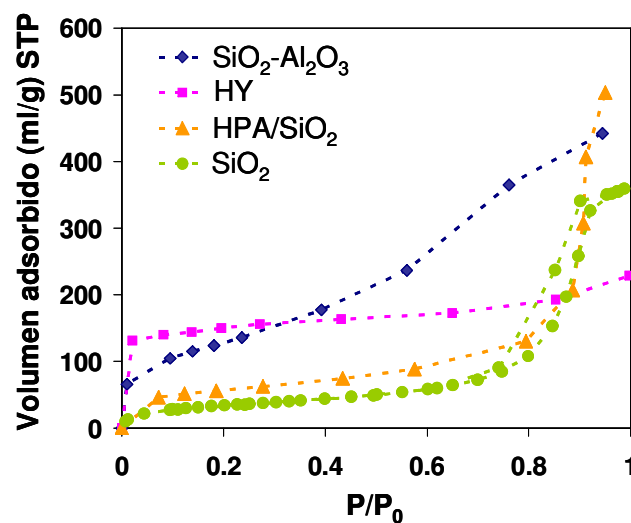


Figura IV-15. Isoterma de fisisorción de N_2 a 77 K sobre $SiO_2-Al_2O_3$, zeolita HY, HPA/ SiO_2 y SiO_2 .

La isoterma correspondiente a la muestra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sugiere que este sólido presenta una amplia distribución de tamaño de poros. La zeolita HY muestra una isoterma típica de los materiales microporosos, correspondiente al tipo I según la clasificación BDDT [33]. Por último, las isotermas correspondientes a las muestras de SiO_2 y HPA/SiO_2 corresponden al tipo IV según el mismo sistema de clasificación.

En la Figura IV-16 se muestra la distribución de tamaños de poros para las muestras SiO_2 y HPA/SiO_2 , donde se observa que el agregado de HPA bloquea parte de los poros más pequeños presentes en la SiO_2 , siendo el diámetro medio de poros para la muestra HPA/SiO_2 de 225 Å.

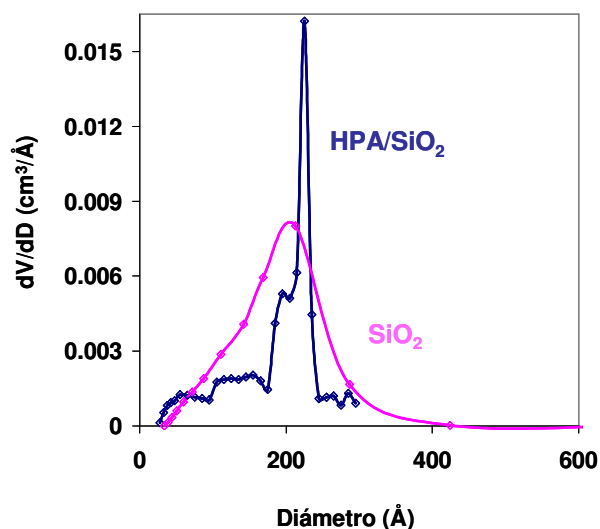


Figura IV-16. Distribución de tamaño de poros para SiO_2 y HPA/SiO_2

En la Figura IV-17 y IV-19 se muestran las isotermas de N_2 obtenidas sobre las zeolitas HBEA y HZSM5, respectivamente. Las isotermas obtenidas son del tipo I según la clasificación BDDT [33]. En ambas muestras, se observa que para P/P_0 bajos tiene lugar una gran adsorción de N_2 , comportamiento típico de materiales microporosos. En el caso de la zeolita HBEA, se observa cierta histéresis para valores de P/P_0 más elevados, indicando la presencia de mesoporos.

La fisisorción de N_2 a 77 K y a bajas presiones relativas es una técnica importante para la caracterización de sólidos microporosos [34] porque hace factible determinar cuantitativamente el volumen de microporos y el área externa a partir de la curva t del método t -plot obtenida usando los valores de espesor estadístico estimados con referencia a la curva universal de De Boer [35].

A partir de la isoterma se calculó el área superficial de BET y mediante el método t -plot y de Dubinin- Radushkevich, se determinó el volumen de microporos y el área superficial correspondiente a dichos microporos para las zeolitas HBEA y HZSM5. En el caso del método t -plot, el volumen de microporos se obtuvo de la gráfica del volumen de líquido adsorbido en función del parámetro t calculado a partir de la ecuación de De Boer (Ecuación IV-19) tal como se explicó en el Capítulo III. Esta ecuación es muy utilizada y ampliamente aceptada para correlacionar, en el caso de materiales zeolíticos, el parámetro t con el valor de presión relativa medida durante la experiencia de fisisorción de N_2 .

$$t = \left(\frac{13.99}{\log(P_0 / P) + 0.034} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación IV-19}$$

donde, t está expresado en Å .

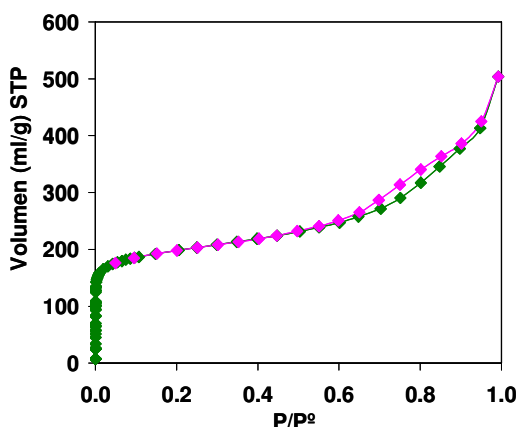


Figura IV-17. Isoterma de fisisorción de N_2 a 77 K sobre HBEA.

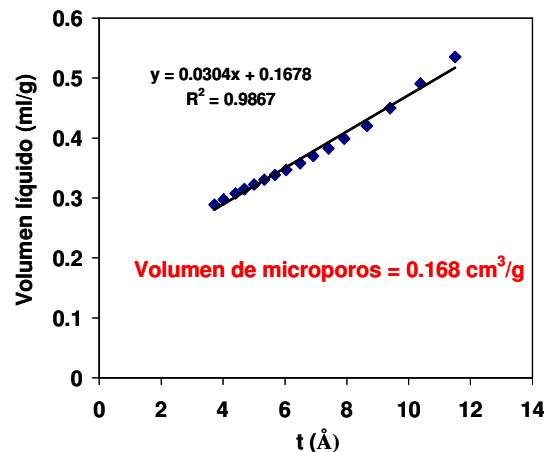


Figura IV-18. Método t -plot para la determinación del volumen de microporos sobre HBEA

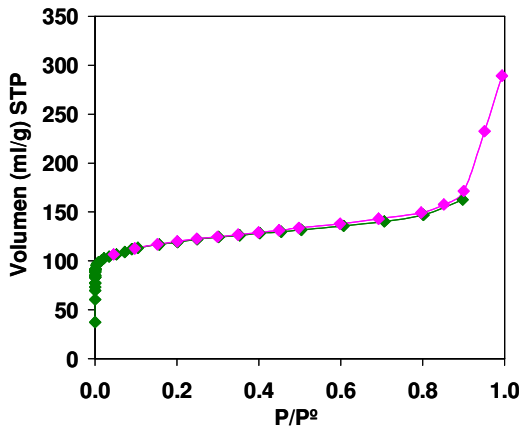


Figura IV-19. Isoterma de fisisorción de N_2 a 77 K sobre HZSM5.

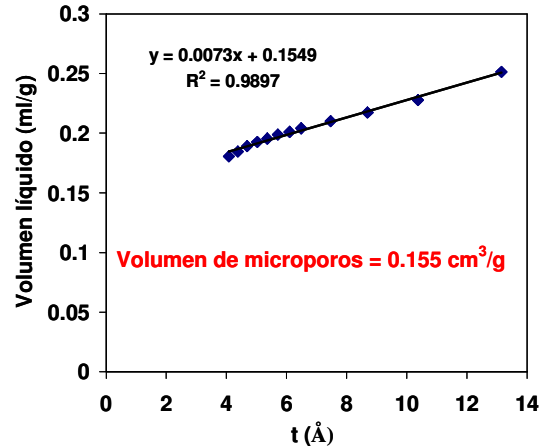


Figura IV-20. Método t -plot para la determinación del volumen de microporos sobre HZSM5

El volumen de microporos calculado para ambas zeolitas fue de $0.168 \text{ cm}^3/\text{g}$ para HBEA y $0.155 \text{ cm}^3/\text{g}$ para HZSM5 (Figuras IV-18 y IV-20).

El método t -plot permite además calcular el valor de la superficie externa, es decir, la superficie no debida a los microporos. De las pendientes de las rectas obtenidas para HBEA y HZSM5, podemos concluir que las superficies externas fueron 304 y $73 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. El área superficial atribuida a los microporos se calculó por diferencia entre el área superficial BET y el área externa.

El volumen de microporos se calculó también empleando el método de Dubinin-Radushkevich (D-R) [36] mediante la forma linealizada de la Ecuación IV-20 propuesta por los autores:

$$\log V = \log V_0 - 2.303 \cdot \left(\frac{R \cdot T}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \cdot \log \left(\frac{P_0}{P} \right)^2 \quad \text{Ecuación IV-20}$$

Así, al graficar $\log (V)$ en función de $\log (P_0/P)^2$ se obtuvo una recta cuya ordenada al origen es el logaritmo del volumen de microporos.

En la Tabla IV-7 se condensan los resultados obtenidos al calcular los volúmenes de microporos y áreas superficiales mediante los métodos antes

mencionados para las zeolitas HBEA y HZSM5.

Tabla IV-7. Volúmenes de microporos y superficies específicas para HBEA y HZSM5

Muestra	$V_{\text{microporos}}$ (<i>t</i> -plot), cm ³ /g	$V_{\text{microporos}}$ (D-R), cm ³ /g	S_{BET} m ² /g	S_{externa} m ² /g	$S_{\text{microporos}}$ m ² /g
HBEA	0.168	0.24	560	304	256
HZSM5	0.155	0.18	350	73	277

Cabe remarcar que si bien el volumen de microporos de ambas zeolitas fue bastante similar, la zeolita HBEA presenta una superficie externa considerablemente mayor que en el caso de la muestra HZSM5.

La isoterma correspondiente al sólido mesoporoso AIMCM41 (Figura IV-21) corresponde al Tipo IV de acuerdo a la clasificación de BDDT [33] y consta de tres partes: la formación de la monocapa seguida de la adsorción múltiple de N₂ en la pared de los mesoporos, la condensación capilar del N₂ dentro de los mesoporos y finalmente la saturación.

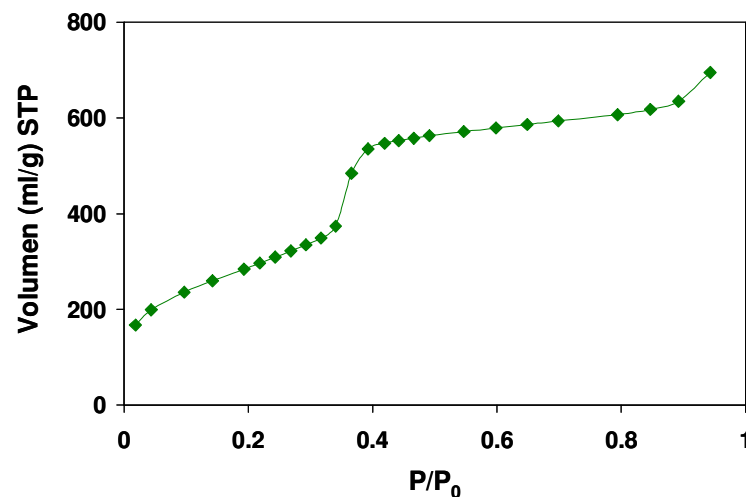


Figura IV-21. Isotherma de adsorción de N₂ sobre AIMCM41.

Se determinó también la distribución de tamaño de poros para el sólido mesoporoso AIMCM41. Según se observa en la Figura IV-22, esta muestra presentó un único pico que corresponde a un diámetro de poro de 30.2 Å. Esta distribución unimodal de poros concuerda con la alta cristalinidad obtenida a partir del espectro de DRX (99 %) y la notable resolución de los picos de reflexión a 3.7 y 4.3 grados (correspondiente a las reflexiones 110 y 200 respectivamente) que verifican el arreglo hexagonal característico de este material [37, 38].

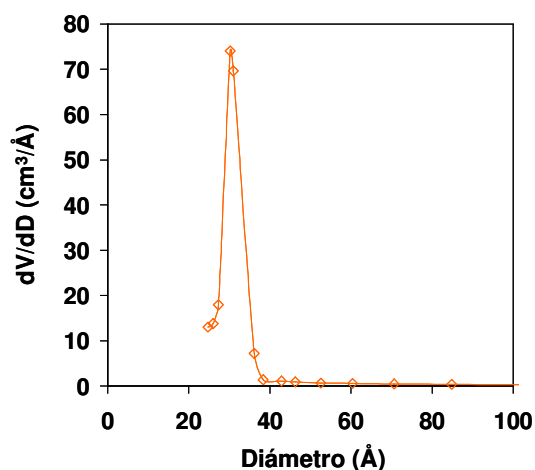


Figura IV-22. Distribución de tamaño de poros de la muestra AIMCM41

Las superficies específicas, determinadas por el método de BET a partir de las isothermas de fisisorción de N_2 obtenidas, los tamaños medios de poros, el contenido de sodio determinado por espectroscopia de absorción atómica, la relación Si/Al y % de HPA para los diferentes catalizadores, se informan en la Tabla IV-8.

Tabla IV-8. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

Catalizador	S_g (m²/g)	Diámetro de poro \bar{d}_p (Å)	Si/Al	HPA (%)	Na (% peso)
HBEA	560	6.6 x 6.7; 5.6 x 5.6	12.5	-	0.03
HZSM5	350	5.1 x 5.5; 5.3 x 5.6	20.0	-	0.43
HY	660	7.4 x 7.4	2.4	-	0.33
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	540	51*	16.0	-	-
HPA/SiO ₂	205	225*	-	28	-
NaY	700	7.4	2.4	-	6.85
NaZSM5	330	5.1 x 5.5; 5.3 x 5.6	12.5	-	2.74
AIMCM41	925	30.2*	18.0	-	-

* valores determinados a partir de las isotermas de N₂ a 77 K

Las áreas superficiales de todos los catalizadores (Tabla IV-8) fueron siempre mayores a 330 m²/g, siendo la muestra AIMCM41 la que presentó mayor área (925 m²/g). En el caso de las muestras de zeolita ZSM5, se observó que tanto la forma protónica (HZSM5) como la forma sódica (NaZSM5) presentaron un valor de área superficial similar (350 y 330 m²/g, respectivamente). Con respecto a la muestra de HPA/SiO₂, cabe destacar que la adición de moléculas de HPA sólo provocó una pequeña disminución en la superficie específica de la sílice (de 230 a 205 m²/g), sin producir cambios significativos sobre el diámetro medio de poros, tal como se observa en la Figura IV-16. Otros autores [39] han informado la disminución de la superficie específica y del volumen de poros al agregar HPA sobre SiO₂ en proporciones comparables con las empleadas en este trabajo.

De acuerdo a los resultados informados en la Tabla IV-8, las muestras con menor tamaño de poro fueron las zeolitas HZSM5 y NaZSM5. Estas muestras presentan una estructura tridimensional con dos tipos de canales: uno de $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ y el otro de $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$.

Finalmente, la relación Si/Al para todas las muestras se mantuvo entre 12.5 y 20, a excepción de las zeolitas HY y NaY, las cuales presentaron mayor contenido de Al en su estructura (relación Si/Al = 4.2).

IV.3.2. Caracterización de la acidez

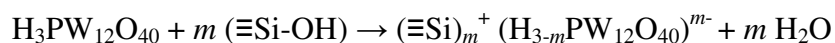
IV.3.2.1. Densidad y fuerza de sitios ácidos: TPD de NH_3

La densidad y fuerza de sitios ácidos se cuantificó por desorción de NH_3 a temperatura programada. En la Figura IV-23 se muestran los perfiles de desorción obtenidos para los diferentes catalizadores. Los picos de desorción a altas temperaturas indican que esos sitios ácidos son de mayor fuerza que los sitios correspondientes a los picos de desorción a menor temperatura. Las zeolitas HY y HZSM5 mostraron dos picos de desorción de NH_3 : en el caso de la zeolita HY el primer pico corresponde a 510 K y presenta una banda ancha a mayores temperaturas (600-773 K aproximadamente) mientras que la muestra HZSM5 presenta un pico a aproximadamente 580 K y otro a 710 K. Estos resultados coinciden con lo informado en bibliografía por varios autores [40-42]. La zeolita NaZSM5 también mostró dos picos de desorción de amoníaco a temperaturas similares que los correspondientes a la muestra HZSM5. Pero en el caso de la muestra sódica, el pico de desorción a mayor temperatura (aproximadamente 620 K) presentó una mayor área que el pico de desorción a temperaturas más bajas (aproximadamente 493 K), a diferencia de lo obtenido para la muestra protónica. La muestra $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó tres picos de desorción de NH_3 obteniéndose un perfil

similar al obtenido con la zeolita HY. Por otra parte, la muestra NaY presentó un único pico asimétrico de desorción de amoníaco correspondiente a una temperatura de 510 K. Un perfil de desorción similar fue obtenido por Reedy et al. [43] quienes adsorbieron el amoníaco a 353 K y realizaron la desorción del mismo con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. La zeolita HBEA y el sólido mesoporoso AIMCM41 también presentaron un pico asimétrico en la zona de bajas temperaturas. El perfil de TPD de NH_3 presentado en la Figura IV-23 para la zeolita HBEA coincide con lo informado por Miyamoto et al. [44] quienes estudiaron la acidez de varias muestras de zeolita HBEA con distintas relación Si/Al mediante esta técnica. Por su parte, el perfil de desorción obtenido para el sólido AIMCM41 también está de acuerdo con lo encontrado en bibliografía [45]. En el caso de HPA/ SiO_2 , la desorción de NH_3 a temperatura programada se realizó hasta 1073 K, y se observaron dos picos importantes: uno a bajas temperaturas (546 K) y otro a altas temperaturas (846 K). Este último pico indica que este sólido presenta sitios de elevada fuerza ácida. El pico de desorción a altas temperaturas es característico del HPA y coincide con lo informado en [46] para una muestra de HPA sin soportar. En la Figura IV-24 se presenta el perfil de desorción de amoníaco obtenido para la muestra HPA/ SiO_2 .

Con respecto a esta última muestra (HPA/ SiO_2), los heteropolíácidos interaccionan con el soporte de diferentes maneras, según la naturaleza de ambos. Si bien anteriormente era ampliamente aceptado que las moléculas de HPA soportadas sobre SiO_2 retenían su estructura tipo Keggin, investigaciones más recientes empleando la técnica de resonancia magnética nuclear en el ángulo mágico (^{31}P MAS NMR) muestran que la estructura de las moléculas de HPA sobre la SiO_2 es bastante compleja y que, efectivamente, existe una interacción con el soporte [47]. Mastikhin et al. [48] han encontrado que la interacción de HPA con la SiO_2 conduce a la formación de un

nuevo sitio protónico sobre la superficie de la SiO_2 , provocando una disminución en la fuerza ácida del HPA. Se sugirió una protonación de la superficie seguida de una deshidratación:



En los ensayos de ^{31}P MAS NMR se detectaron 2 picos para muestras conteniendo entre un 13 y 86 % de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ soportado sobre SiO_2 , los cuales fueron asignados a moléculas del heteropoliácido volumétrico y a la forma interactuante con la superficie $(\equiv\text{Si}-\text{OH}_2)^+ (\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-$. Por todo lo expuesto anteriormente, podríamos interpretar el perfil de desorción de NH_3 obtenido como una contribución de ambos tipos de sitios protónicos a la acidez total del catalizador de HPA/ SiO_2 .

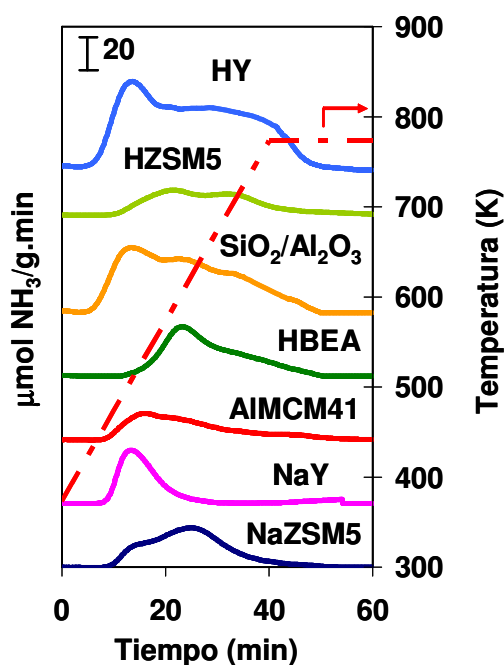


Figura IV-23. Perfiles de desorción de NH_3 a temperatura programada
Velocidad de calentamiento: 10 K/min

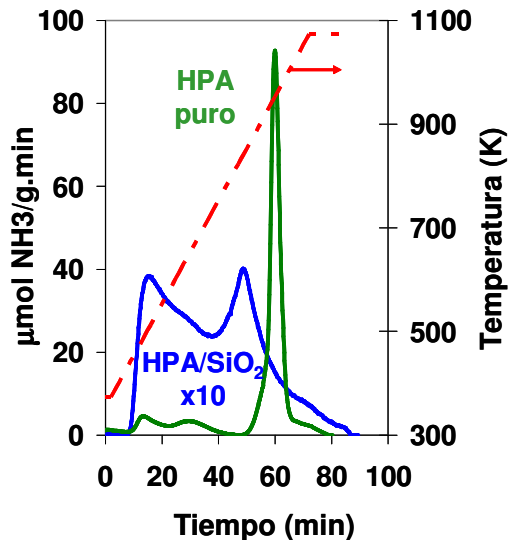


Figura IV-24. Perfil de desorción de NH₃ a temperatura programada para HPA puro y HPA/SiO₂; Velocidad de calentamiento: 10 K/min

Por integración de los perfiles de desorción de las Figuras IV-23 y IV-24, se obtuvieron las densidades de sitios ácidos para cada muestra. Los resultados se expresaron como μmoles/g o μmoles/m² de NH₃ desorbido y se informan en la Tabla IV-9. La zeolita HY presenta la mayor densidad de sitios ácidos tanto por área superficial (2.1 μmol/m²) como por g de muestra (1380 μmol/g), debido a su mayor contenido de aluminio. Los μmoles de NH₃ desorbidos por m² para las zeolitas HBEA y HZSM5 fueron similares y próximos a la unidad, sin embargo la zeolita HBEA presentó mayor cantidad de sitios ácidos por g de catalizador.

Tabla IV-9. Propiedades ácidas de los catalizadores

Catalizador	TPD de NH₃	
	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/m}^2$
HBEA	500	0.90
HZSM5	365	1.04
HY	1380	2.10
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1030	1.80
HPA/SiO ₂	160	0.80
NaY	280	0.40
NaZSM5	459	1.39
AIMCM41	340	0.40

IV.3.2.2. Naturaleza de los sitios ácidos: IR de piridina

La naturaleza de los sitios ácidos de los catalizadores se determinó mediante espectroscopía IR utilizando piridina como molécula sonda. Varios autores han discutido la asignación de las bandas de piridina en el espectro de infrarrojo y se ha encontrado que puede extraerse valiosa información sobre la naturaleza de sitios ácidos de sólidos estudiando los cambios en las vibraciones del anillo de la piridina y otras bandas en la región comprendida entre 1700 y 1400 cm^{-1} [49]. Además, puede complementarse esta información con resultados adicionales obtenidos al analizar la región donde aparecen las bandas atribuidas al estiramiento de los grupos hidroxilos (ν_{OH}) que abarca desde una frecuencia de 3900 cm^{-1} hasta 3400 cm^{-1} .

Luego de evacuar las muestras a 723 K durante 4 h, se adquirieron los espectros IR de las matrices correspondientes a la zona de los grupos OH (Figura IV-25) para AIMCM41, SiO₂/Al₂O₃, HBEA, HZSM5, HY, NaY y NaZSM5.

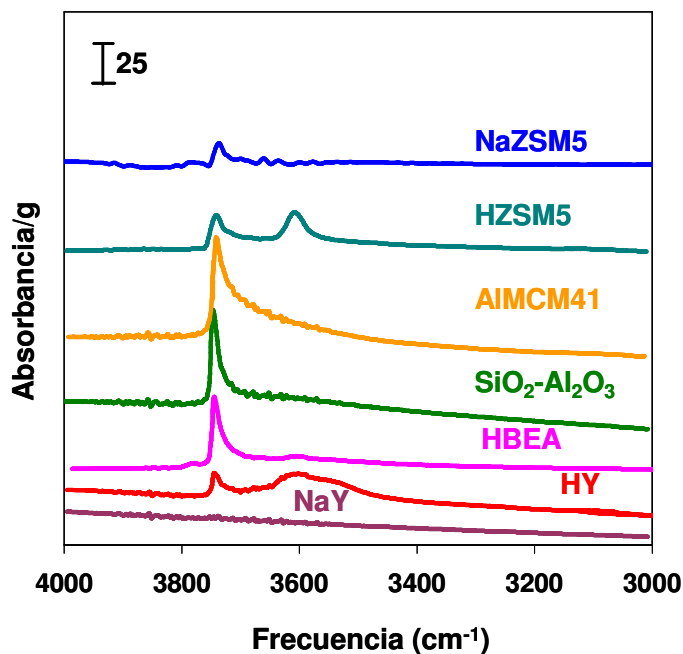


Figura IV-25. Espectros IR para los catalizadores en la región de los grupos OH

En la Figura IV-25 se observa que la zeolita NaY, no presenta grupos OH en su superficie. Todas las muestras zeolíticas, excepto NaY, presentan una banda de absorción a prácticamente igual valor de frecuencia, 3745 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento del grupo OH (ν_{OH}) de los silanoles terminales [50]. Los espectros obtenidos para las zeolitas HY, HBEA y HZSM5 presentan otras bandas además de la correspondiente a los silanoles terminales. En la Figura IV-25 se observa que la zeolita HY presenta 2 bandas adicionales en esta región: una banda de absorción de alta frecuencia correspondiente a los grupos hidroxilos localizados en las grandes cavidades (3640 cm⁻¹) y una banda de absorción de baja frecuencia (3550 cm⁻¹) atribuible a los grupos OH localizados en los prismas hexagonales de la estructura de la zeolita y en las

cavidades sodalita. [51, 52]. El espectro de la zeolita HZSM5 presenta una banda de adsorción a 3610 cm^{-1} que corresponde a los grupos hidroxilos puentes Si-OH-Al [53, 54]. Finalmente, el espectro IR correspondiente a la zeolita HBEA presenta, además de la banda característica de los grupos silanoles terminales, otra banda más débil a aproximadamente 3606 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del OH en los grupos Si-OH-Al dentro de la red [55]. También se pueden detectar dos pequeñas bandas (3785 y 3670 cm^{-1}) las cuales fueron observadas por Maache et al. [56] al analizar este mismo sólido. Basándose en resultados análogos obtenidos por Loeffler et al. [57] para una muestra de HZSM5 dealuminizada, Maache et al. atribuyeron la banda a 3785 cm^{-1} a especies Al-O-OH amorfas y la banda a 3670 cm^{-1} a grupos Al-OH, donde el Al estaría enlazado a la red de la zeolita mediante uno o dos enlaces químicos.

En general, el número de onda de la vibración no está relacionado con la fuerza ácida del grupo hidroxilo [58]. Puede obtenerse mayor información de la fuerza relativa de los sitios ácidos de Brönsted analizando la diferencia entre los espectros de la matriz evacuada a 723 K y el espectro de piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a 423 K . En las Figuras IV-26 y IV-27 se presentan los espectros obtenidos sobre las muestras de la Tabla IV-8.

El espectro de la matriz nos brinda información del tipo de sitios OH presentes en el sólido, tal como se explicó anteriormente. Además, el espectro obtenido luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuar a 423 K nos permite identificar sobre qué sitios se han adsorbido en mayor medida las moléculas de piridina. Por lo tanto, en este espectro las señales correspondientes a los distintos sitios OH se verán disminuidas o permanecerán inalteradas según la piridina haya interactuado o no con dichos sitios. Finalmente, la diferencia entre la matriz (obtenida antes de adsorber piridina) y el espectro obtenido luego de adsorber piridina y evacuar a 423 K nos brinda

información acerca de la cantidad y fuerza de los sitios OH que están afectados por la adsorción de piridina.

Los espectros correspondientes a la zeolita HBEA en la Figura IV-26 muestran que la desorción a 423 K elimina sólo parcialmente la piridina adsorbida sobre la superficie del sólido. En el espectro obtenido luego de adsorber piridina y evacuarla a 423 K, se observa, en efecto, una señal a 3740 cm^{-1} (de menor intensidad que en el espectro de la matriz) correspondiente a los grupos OH sobre los cuales se ha adsorbido la piridina. La diferencia entre la matriz y el espectro obtenido luego de adsorber piridina y evacuar a 423 K nos indica que la piridina fue sólo parcialmente adsorbida sobre la superficie de la zeolita HBEA. En el caso de la zeolita HY, la piridina se adsorbe fuertemente sobre los OH de alta frecuencia (3640 cm^{-1}) correspondientes a los grupos Si-OH-Al localizados en las grandes cavidades de esta zeolita [40]. La banda a bajas frecuencias (3550 cm^{-1}), atribuida a los grupos OH de las cavidades de la sodalita, es menos afectada por la adsorción de piridina. Sin embargo, los grupos SiOH débilmente ácidos (3743 cm^{-1}) son afectados por la adsorción de piridina, probablemente debido a que las moléculas de piridina adsorbidas sobre sitios Lewis vecinos provocan una perturbación sobre los mismos [51, 59]. Los espectros correspondientes a la zeolita HZSM5 muestran que la evacuación a 423 K no remueve la piridina adsorbida sobre los grupos OH puente (3610 cm^{-1}), lo que refleja la fuerte adsorción de las moléculas de piridina sobre los grupos Si-OH-Al. No ocurre lo mismo con los grupos silanoles terminales (3745 cm^{-1}), ya que la interacción entre la piridina y estos sitios es muy débil.

Finalmente, en la Figura IV-27 se muestran los espectros IR obtenidos para la muestras NaZSM5, AlMCM41 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La matriz obtenida para la zeolita NaZSM5 indica la presencia de únicamente grupos silanoles (3745 cm^{-1}) los cuales

adsorben muy débilmente la piridina. Luego de evacuar a 423 K, toda la piridina adsorbida sobre estos sitios fue eliminada según se observa en la Figura IV-27, indicando así que la acidez de estos grupos silanoles es muy débil. En el caso del sólido mesoporoso AIMCM41, se observa que la piridina adsorbida a temperatura ambiente es casi totalmente eliminada de la superficie del sólido luego de evacuar a 423 K. Por el contrario, en el caso de la muestra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, cantidades significativas de piridina permanecen adsorbidas luego de evacuar a 423 K. Estos resultados reflejan la mayor acidez de los grupos OH superficiales de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ respecto de los de AIMCM41 y NaZSM5.

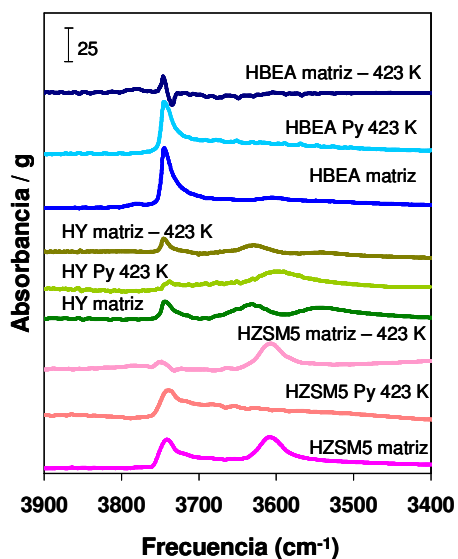


Figura IV-26*. FT-IR en la zona de los grupos OH para HBEA, HY y HZSM5.

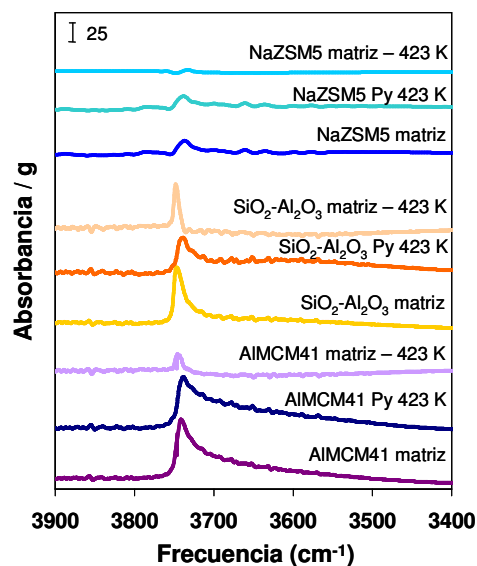


Figura IV-27*. FT-IR en la zona de los grupos OH para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y AIMCM41

* Para cada catalizador se grafica el espectro de la matriz obtenido previo a la adsorción de piridina, el espectro obtenido luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuar a 423 K y la diferencia entre ambos espectros.

Tal como se explicó detalladamente en el Capítulo III, las vibraciones de la piridina 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. En la zona del espectro comprendida entre 1700 y 1400 cm^{-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 Brönsted (banda a 1540 cm^{-1} debida al ion piridinio) [48, 60].

En la Figura IV-28 se presentan los espectros de IR para la zeolita HY obtenidos en la zona $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ luego de adsorber piridina y evacuar a distintas temperaturas (298 K , 423 K , 573 K y 723 K).

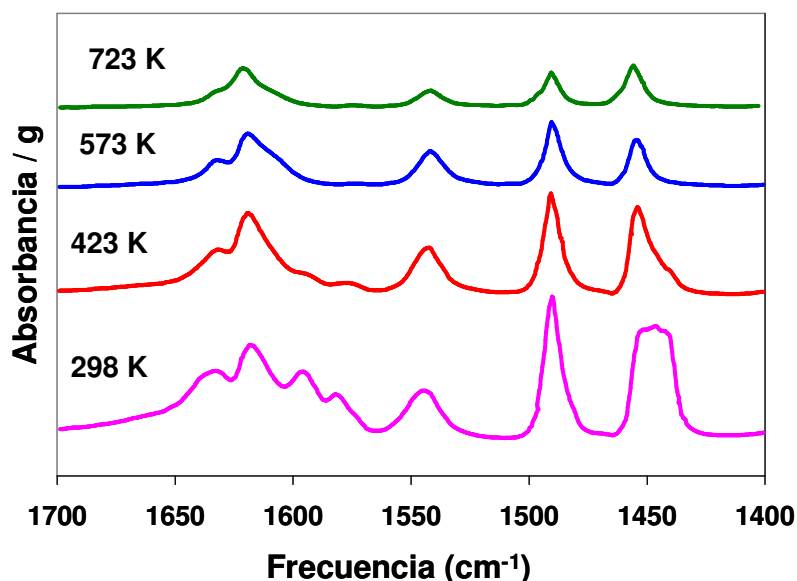


Figura IV-28. Espectros IR de piridina adsorbida sobre HY a temperatura ambiente y evacuada a 298, 423, 573 y 723 K

En el espectro obtenido a temperatura ambiente, puede observarse un pico ancho a 1450 cm^{-1} , que corresponde a sitios Lewis y a una gran cantidad de piridina fisisorbida. Además se distingue la banda atribuida a la interacción de la piridina con sitios ácidos de Brönsted (1540 cm^{-1}). Al aumentar la temperatura de evacuación, la piridina se va desorbiendo gradualmente de los sitios ácidos, por lo cual las señales correspondientes a la piridina adsorbida sobre sitios Lewis y Brönsted disminuyen su intensidad.

Debido a que luego de evacuar a temperatura ambiente la piridina adsorbida se observa la presencia grandes cantidades de piridina fisisorbida, se decidió realizar la comparación de los distintos catalizadores luego de evacuar a 423 K (Figura IV-29).

La zeolita NaY no presenta la banda característica de sitios Brønsted, confirmando así la ausencia de sitios protónicos superficiales en este sólido. Con respecto a la muestra AlMCM41, puede observarse que las áreas de las bandas a 1450 y a 1540 cm^{-1} , son significativamente menores que para los demás catalizadores, lo que refleja la moderada fuerza ácida de este material. La muestra NaZSM5 presenta muy pocos sitios ácidos de Brønsted en su estructura según se observa en la Figura IV-29 y presenta además sitios ácidos de Lewis debido a los cationes Na^+ (1445 cm^{-1}) y algunos sitios Lewis debido a la presencia de cationes Al^{+3} (1455 cm^{-1}). En el caso de la zeolita HZSM5, también existen 2 picos bien diferenciados en la zona correspondiente a los sitios Lewis los cuales podrían atribuirse a la presencia de sitios Lewis de distinta naturaleza al igual que lo observado sobre NaZSM5. El pico de mayor intensidad es el que se encuentra ubicado a 1445 cm^{-1} (atribuido a la presencia de cationes sodio), mientras que el segundo pico, de menor intensidad, se ubica a los 1455 cm^{-1} (acidez Lewis debida a la presencia de cationes Al^{+3} que pueden formarse por deshidroxilación). Finalmente, las muestras HBEA, HY y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan tanto sitios Brønsted como Lewis, siendo en este último caso predominante los sitios Lewis debido a la presencia de Al^{+3} (1455 cm^{-1}).

Por integración de las bandas correspondientes se obtuvieron las densidades de ambos tipos de sitios cuyos valores se informan en la Tabla IV-10.

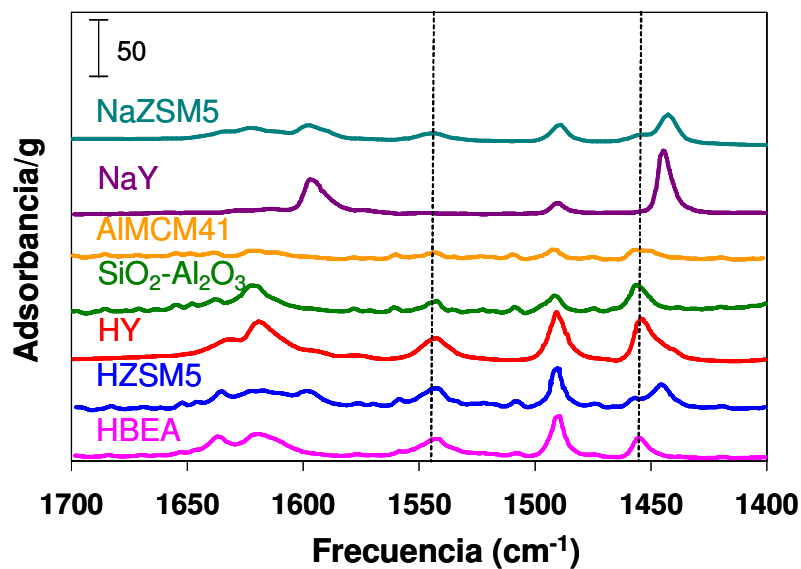


Figura IV-29. Espectros IR de piridina adsorbida a 298 K y evacuada a 423 K por 0.5 h.

Tabla IV-10. IR de piridina - Sitios Lewis y Brönsted

Catalizador	IR de piridina		
	Brönsted sites (B)	Lewis sites (L)	L/B
	Area/g	Area/g	
HBEA	150	151	1
HZSM5	337	341	1
HY	310	465	1.5
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	68	204	3.0
HPA/SiO ₂	n.d.	n.d.	-
NaY	-	525	∞
NaZSM5	92	314	3.4
AIMCM41	32	135	4.2

n.d.: no determinado

Las zeolitas HBEA, HY y HZSM5 presentan mayores cantidades de sitios ácidos de Brönsted que el resto de los catalizadores. Para HBEA y HZSM5, la cantidad de piridina adsorbida sobre sitios Lewis y Brönsted fueron similares ($L/B \cong 1$) luego de evacuar a 423 K. La zeolita HY posee, en cambio, una relación Lewis/Brönsted de 1.5. Sin embargo, la cantidad de sitios Lewis respecto de sitios Brönsted es mayor para el caso de NaZSM5, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y AIMCM41. La zeolita NaY no posee sitios Brönsted pero sí una importante cantidad de sitios ácidos de Lewis. AIMCM41 es el catalizador con menor cantidad de sitios ácidos, los cuales poseen además, menor fuerza ácida, según se mostrará a continuación. Por su parte, la zeolita NaZSM5 presentó una relación Lewis/Brönsted de 3.4, conteniendo menos sitios ácidos de Brönsted que la muestra protónica, HZSM5.

En las Figuras IV-30 y IV-31 se muestra la evolución de la cantidad de piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis y Brönsted en función de la temperatura de evacuación para todos los catalizadores.

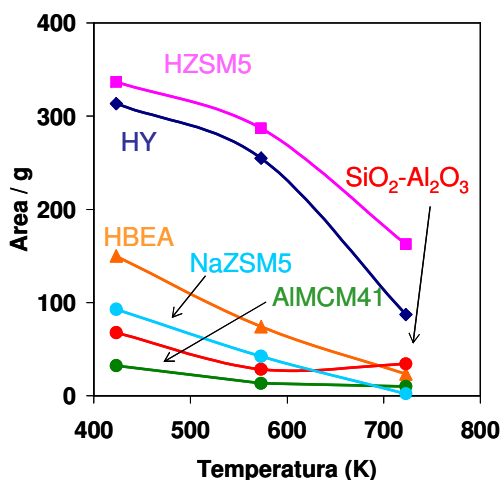


Figura IV-30. IR de piridina adsorbida: evolución de sitios Brönsted en función de la temperatura de evacuación.

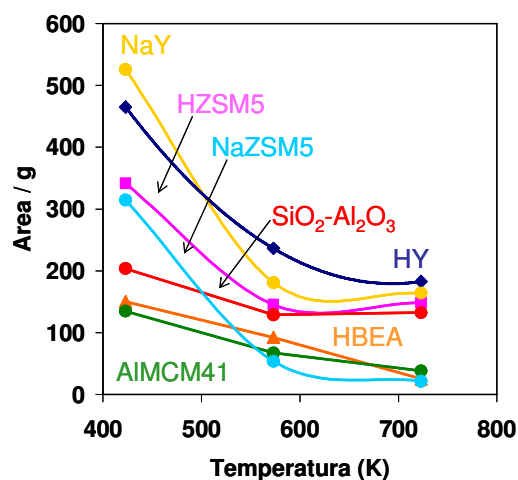


Figura IV-31. IR de piridina adsorbida: evolución de sitios Lewis en función de la temperatura de evacuación.

Sobre HZSM5, las cantidades significativas de piridina presentes luego de evacuar a altas temperaturas observadas en las Figuras IV-30 y IV-31, indican la presencia de sitios ácidos fuertes tanto Lewis como Brönsted en este sólido. La cantidad de sitios ácidos superficiales de Lewis presentes en HY es mayor que la cantidad de sitios ácidos de Brönsted. Estos resultados difieren de lo informado por Selli et al. [61] quienes encontraron que la relación L/B resultó menor que 1 para una muestra de zeolita HY cuya relación Si/Al (2.95) es algo mayor a la de nuestra muestra. Además, estos autores no realizaron la adsorción a temperatura ambiente, sino que lo hicieron a 423 K. En nuestro caso y según se observa en las Figuras IV-30 y IV-31 la relación L/B para el caso de la zeolita HY aumenta con la temperatura de evacuación desde 1.5 (423 K) a 2.2 (723 K). Esto nos indica que los sitios Brönsted serían de menor fuerza ácida respecto de los sitios Lewis ya que la piridina adsorbida sobre los sitios protónicos se elimina más rápidamente al aumentar la temperatura de evacuación. Con respecto a la zeolita HBEA, tanto los resultados de adsorción de piridina como los resultados obtenidos mediante TPD de NH₃, confirman que este sólido es menos ácido que la zeolita HY. La cantidad de piridina adsorbida sobre HBEA, tanto sobre sitios Lewis como Brönsted, es significativamente menor que en el caso de HY y HZSM5. La relación L/B para HBEA luego de evacuar la piridina a 423 K fue próxima a 1, similar a lo observado con HZSM5 (Tabla IV-10). Los espectros obtenidos para la zeolita HBEA están de acuerdo con lo informado por Kiricsi et al. [62] y Marques et al. [63]. La muestra NaZSM5 presentó menores cantidades de sitios ácidos de Brönsted que la forma protónica, HZSM5, los cuales además poseen menor fuerza ácida tal como se muestra en la Figura VI-30. De igual forma, los sitios ácidos de Lewis de NaZSM5 son mucho más débiles que los de la zeolita HZSM5, según se corrobora en la Figura VI-31. Finalmente, la cantidad de piridina adsorbida sobre AIMCM41 luego de evacuar a 423 K es claramente

menor que en el caso de las zeolitas o $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual coincide con los resultados obtenidos por TPD de NH_3 y refleja la acidez moderada del sólido mesoporoso AIMCM41. La misma observación fue realizada por otros autores [64]. Además, como puede observarse en las Figuras IV-30 y IV-31, toda la piridina adsorbida sobre este sólido mesoporoso fue prácticamente eliminada luego de evacuar a 723 K. Por otra parte, la relación entre las áreas de los picos Lewis y Brönsted (L/B), la cual coincide con lo informado previamente en bibliografía [65], fue mayor sobre AIMCM41 que sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tabla IV-10) indicando que la muestra $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ posee una mayor cantidad relativa de sitios ácidos de Brönsted.

IV.4. Resumen del Capítulo IV

Luego de un detallado análisis de la bibliografía existente y de la realización de ensayos preliminares, se eligieron las condiciones bajo las cuales se llevarán a cabo las reacciones catalíticas: reacción en fase gas, reactor de lecho fijo, temperatura de reacción: 473 K, alimentación: solución de metanol y fenol de relación molar M/P 2:1, tiempo de contacto: 112 g h/mol de fenol y caudal de N_2 empleado para diluir los reactivos: 75 ml/min, de manera de obtener una relación molar $\text{N}_2/(\text{metanol} + \text{fenol})$ de 26.8.

Se realizaron estudios variando el diámetro de partícula de catalizador y el caudal másico superficial de reactivos de manera de asegurar la ausencia de limitaciones difusionales en las reacciones catalíticas y se verificó que existiera reproducibilidad en los resultados obtenidos. También se ensayó la reacción en fase homogénea, es decir, en ausencia de catalizador, verificándose que no se formaron productos de la alquilación de fenol con metanol.

Teniendo en cuenta que los catalizadores requeridos para favorecer la formación del producto deseado (*p*-cresol) debían ser ácidos, se eligió una serie de sólidos con propiedades ácidas y estructurales bien diferenciadas: zeolitas HBEA, HZSM5, HY, Na, NaZSM5 y sólidos no zeolíticos tales como HPA/SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y AlMCM41. Algunos de los catalizadores seleccionados fueron preparados en nuestros laboratorios (HY, HPA/SiO₂ y AlMCM41) mientras que las demás muestras fueron comerciales. En primer lugar, se estudió la actividad de estos sólidos en la reacción de descomposición de metanol en condiciones comparables a las empleadas posteriormente en la reacción de alquilación, encontrándose que los catalizadores que poseen sitios ácidos fuertes presentaron una elevada actividad formando además cantidades importantes de carbón.

Las características estructurales, propiedades fisicoquímicas y la acidez de cada uno de estos sólidos fueron determinadas empleando distintas técnicas: difracción de rayos X, fisisorción de N₂ a 77 K, espectroscopía de absorción atómica, microscopía electrónica de barrido (SEM), desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH₃) y espectroscopía IR usando piridina como molécula sonda. Los resultados obtenidos mediante los distintos análisis realizados nos permiten concluir que los catalizadores seleccionados difieren entre sí tanto en sus propiedades estructurales como en la naturaleza, densidad y fuerza de sitios ácidos superficiales. Esta caracterización de las muestras elegidas nos permitirá en el siguiente Capítulo extraer valiosas conclusiones respecto de la relación entre el comportamiento catalítico de cada sólido y su propiedades ácidas y estructurales.

Referencias del Capítulo IV

- [1] J.C. Woodhouse, US Patent 2,014,408 (1935).
- [2] J. Topp-Jorgensen, US Patent 4,536,485 (1985).
- [3] H. Knözinger, K. Kochloefl, W. Meye, *J. Catal.* 28 (1973) 69.
- [4] V.Vishwanathan, K-W Jun, J-W Kim, H-S Roh, *Appl.Catal. A:Gen* 276 (2004) 251.
- [5] M.Xu, J.H.Lunsford, W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Appl.Catal. A* 149 (1997) 289.
- [6] T.Tosoncheva, R. Dimitrova, *Appl.Catal. A:Gen* 225 (2002) 101.
- [7] E. Sarkadi-Pribóczki, N. Kumar, T.Salmi, Z. Kovács, D.Yu.Murzin, *Catal. Lett.* 93, N° 1-2 (2004) 101.
- [8] J. Bandiera, C. Naccache, *Appl.Catal.* 69 (1991)139.
- [9] W. Wang, M. Seiler, M. Hunger, *J. Phys.Chem. B* 105 (2001) 1253.
- [10] M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 3.
- [11] R. Shah, J.D. Gale, M.C. Payne, M.H.Lee, *Science* 271 (1996) 1395.
- [12] R. Shah, J.D. Gale, M.C. Payne, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4787.
- [13] S.R. Blaszowski, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem.* 99 (2005) 11728.
- [14] W. Wang, P. De Cola, R. Glaeser, I.I. Ivanova, J. Weitkamp, M. Hunger, *Catal. Lett.* 94, N° 1-2 (2004) 119.
- [15] R. Pierantozzi, A.F. Nordqist, *Appl.Catal. A:Gen* 21 (1986) 263.
- [16] K. Tanabe, T. Nishizaki, in: G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins (Eds.), *Proceedings of the Sixth International Conference on Catalysis*, vol. 2, The Chemical Society, London, 1977, p. 863.
- [17] K.G. Bhattacharyya, A.K. Talukdar, P. Das, S. Sivasanker, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 197 (2003) 255.
- [18] S. Balsama, P. Beltrame, P. Carniti, L. Forni, G. Zuretti, *Appl. Catal.* 13 (1984) 161.
- [19] M. Marczewski, G. Perot, M. Guisnet, *Heterogeneous Catal. and Fine Chemical, Stud. Surf. Sci. Catal.* 41 (1988) 273.
- [20] L. García, G. Giannetto, M. Goldwasser, M. Guisnet, P. Magnoux, *Catal. Lett.* 37 (1996) 121.
- [21] S. Sato, K. Koizumi, F. Nosaki, *J. Catal.* 178 (1998) 264.
- [22] W.C.Choi, J.S.Kim, T.H.Lee, S.I.Woo, *Catal. Today* 63 (2000) 229.

- [23] S.Velu, C. Swamy, *Appl. Catal.: A General* 119 (1994) 241.
- [24] J. M. Campelo, A. García, D. Luna, J. M. Marinas, M.S.Moreno, *Heterogeneous Catal. and Fine Chemical, Stu. Surf. Sci. Catal.* 41 (1988) 249.
- [25] S. Namba, T. Yashima, Y. Itaba, N.Hara, *Catalysis by Zeolites, Stud. Surf. Sci. Catal.* 5 (1980) 105.
- [26] O. Sinitsyna, B. Romanovskii, *Petrochemical Chemistry, Vol. 32 . Núm. 5* (1992) 413.
- [27] C.Y. Chen, S.O. Xiao, M.E. Davis, *Micropor. Mater.* 4 (1995) 20.
- [28] C.F. Cheng, D.H. Park, J. Klinowski, *J.Chem Faraday Trans* 93 (1) (1997) 193.
- [29] J.L. Blin, O. Otjacques, G. Herrier, B-L. Su, *Internac. J. Inorganic Materials* 3 (2001) 75.
- [30] J.L. Blin, G. Herrier, C. Otjacques, B-L Su, *Stu. Surf. Catal.* 128, K.K. Unger et al. (Editors) 2000, 269.
- [31] S. Hitz, R. Prins, *J. Catal.* 168 (1997) 194.
- [32] T.R. Gaydhankar, U.S. Taralkar, R.K. Jha, P.N. Joshi, R. Kumar, *Catal. Comm.* 6 (2005) 361.
- [33] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723.
- [34] E. Falabella Sousa-Aguiar, A. Liebsch, B.C. Chaves, A. Costa, *Micropor. Mesopor. Mater.* 25 (1998) 185.
- [35] J.H. De Boer, B.G. Linsen, Th.J. Osinga, *J.Catal.* 4 (1965) 643.
- [36] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *Proc. Acad. Sci. USSR* 55 (1947) 331.
- [37] J.S. Beck Mobil Oil Corp. US 5,057,296 (1991).
- [38] J.S. Beck, J.C. Vartulli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B.McCullen, J.B. Higgins, J.C. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1192) 10834.
- [39] T. Blasco, A. Corma, A. Martínez, P. Martínez-Escolano, *J. Catal.* 177 (1998) 306.
- [40] A.Corma, V. Fornés, V. Melo, *Zeolites* 7 (1987) 559.
- [41] R. López-Fonseca, A. Aranzabal, P. Steltenpohl, J.I. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, *Catal. Today* 62 (2000) 367.
- [42] C. Costa, I.P. Dzikh, J. M. Lopes, F. Lemos, F. Ramoa Ribeiro, *J. Molec. Catal. A:Chem.* 154 (2000) 193.

- [43] K. R. Reddy, K. Ramesh, K. K. Seela, V. Rao, K. V.R. Chary, *Catal. Comm*, 4 (2003) 112.
- [44] Y. Miyamoto, N. Katada, M. Niwa, *Micropor. Mesopor. Mater.* 40 (2000) 271.
- [45] A. Taouli, A. Klett, M. Breede, W. Reschetilowski, *Stu. Surf. Sci. Catal. Vol. 125* I. Kiricsi, G. Pál-Borbély, J.B. Nagy, H.G. Karge (Editors) (1999) 307.
- [46] S. Soled, S. Miseo, G. Mc Vicker, W.E Gates, A. Gutierrez, J. Paez, *Catal. Today* 36 (1997) 441.
- [47] I.V. Kozhevnikov, K.R. Kloetstra, A. Sinnema, H.W. Zandbergen, H. van Bekkum, *J. Molec. Catal. A:Chem* 114 (1996) 287.
- [48] V.M. Mastikhin, S.M. Kulikov, A.V. Nosov, I.V. Kozhevnikov, I.L. Mudrakovsky, M.N. Timofeeba, *J. Molec. Catal.* 60 (1990) 65.
- [49] E.P. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371.
- [50] G. Busca, *Catal. Today* 41 (1998) 191.
- [51] A. Boréave, A. Aroux, C. Guimon, *Micropor. Mater.* 11 (1997) 275.
- [52] A. Corma, V. Fornés, F. Rey, *Zeolites* 13 (1993) 56.
- [53] P.A. Jacobs, R. von Ballmoos, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3050.
- [54] M.T. Aronson, R.J. Gorte, W.E. Farneth, *J. Catal.* 105 (1987) 455.
- [55] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, J.C.Lavalley, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 286.
- [56] M. Maache, A. Janin, J.C. Lavalley, J.F. Joly, E. Benazzi, *Zeolites* 13 (1993) 419.
- [57] E. Loeffler, U. Lohse, C. Peuker, G. Oehlmann, L.M. Kustov, V.L. Zholobenko, V.B. Kazansky, *Zeolites* 10 (1990) 266.
- [58] J.A. Lercher, Ch. Gründlig, G. Eder-Mirth, *Catal. Today* 27 (1996) 353.
- [59] J.W. Ward, *J. Catal.* 10 (1968) 34.
- [60] M.R. Basila, T.R Kantner, K.H. Rhee, *J. Phys. Chem* 68 (1964) 319.
- [61] E. Selli, L. Forni, *Micropor. Mesopor. Mater.* 31 (1999) 129.
- [62] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzucoci, W.O. Parker, R. Millini, C. Perego, G. Bellusi, *J. Phys. Chem* 98 (1994) 4627.
- [63] J.P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J.C. Bordado, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, M. Guisnet, *Micropor. Mesopor. Mater.* 60 (2003) 251.
- [64] A. Sakthivel, S.E. Dapurkar, N.M. Gupta, S.K. Kulshreshtha, P. Selvam, *Micropor. Mesopor. Mater.* 65 (2003) 177.
- [65] J. Wang, L. Huang, H. Chen, Q. Li, *Catal. Lett.* 5 (1998) 157.

CAPÍTULO V: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

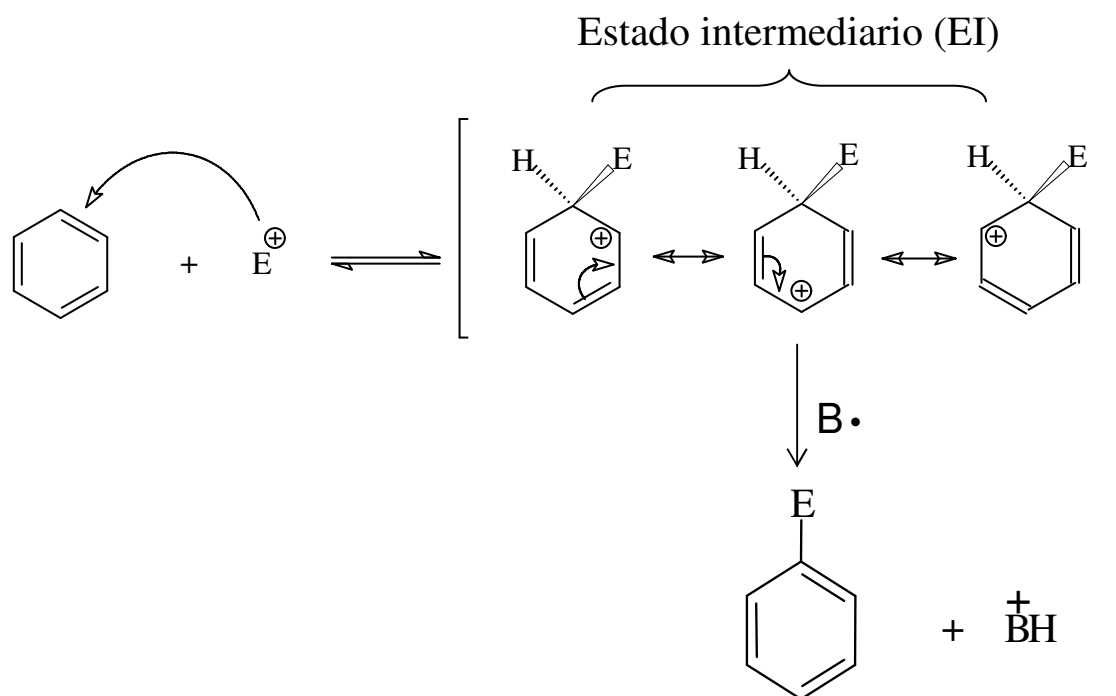
V.1. Introducción

V.1.1. Reacción de sustitución electrofílica aromática

La reacción de alquilación de fenol con metanol es una típica reacción de sustitución electrofílica aromática. Ésta consiste en el reemplazo en el anillo de un hidrógeno por otro átomo o grupo de átomos. Formalmente, el mecanismo de sustitución electrofílica aromática consta de dos partes:

- los equilibrios previos (formación del electrófilo, E^+)
- la sustitución electrofílica propiamente dicha

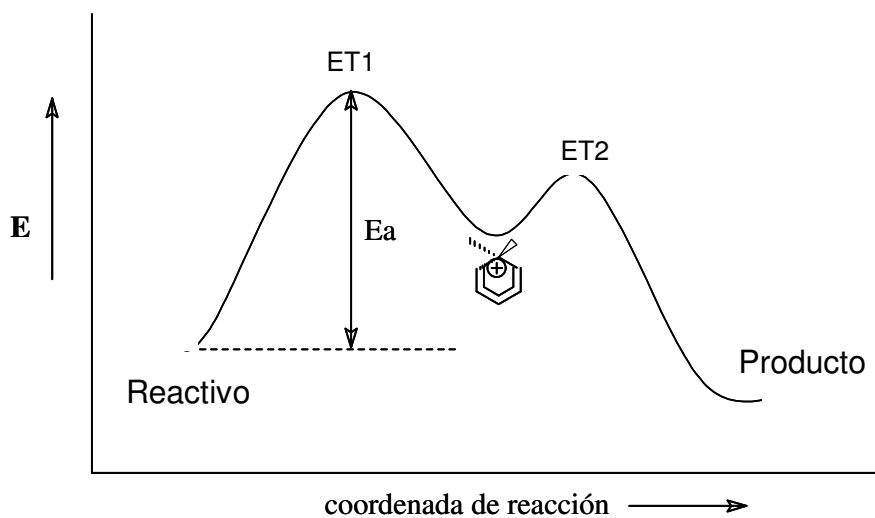
En el esquema se indica el proceso de sustitución, el cual ocurre en dos etapas, verificándose la presencia de un intermediario (EI) que se denomina complejo σ .



Las tres estructuras contribuyentes del complejo σ ponen de manifiesto que el C al cual se une el E^+ cambia su hibridación de sp^2 a sp^3 , es decir, se verifica la pérdida de aromaticidad.

En las estructuras contribuyentes, la carga positiva se deslocaliza en el interior del anillo afectando específicamente a los carbonos *orto* y *para*. En general, y como se mencionó anteriormente, el ataque ocurre lentamente, constituyéndose en la etapa determinante de la reacción. Luego viene una segunda etapa rápida, en la cual, el sistema se estabiliza por pérdida del protón recuperando así su aromaticidad al quedar nuevamente todos los carbonos del anillo aromático con hibridación sp^2 . El protón es eliminado por una base presente en el sistema. La base podría actuar como un nucleófilo y adicionarse al anillo formando un ciclohexadieno, sin embargo, no sucede porque se pierde la aromaticidad y el producto sería termodinámicamente desfavorable.

En el diagrama de energía se observa que la formación del ET1 posee la mayor energía de activación representa la etapa lenta de la reacción. Por su parte, el ET2 es



Como es sabido, el benceno es una molécula muy estable y muy poco reactiva; por lo tanto para que el benceno sea alquilado con un alcohol se requieren condiciones extremas de reacción (elevadas temperaturas y medio ácido fuerte). Sin embargo, la introducción de un grupo OH en el anillo aromático para formar el fenol, aumenta notablemente su reactividad y además genera posibilidad de orientación.

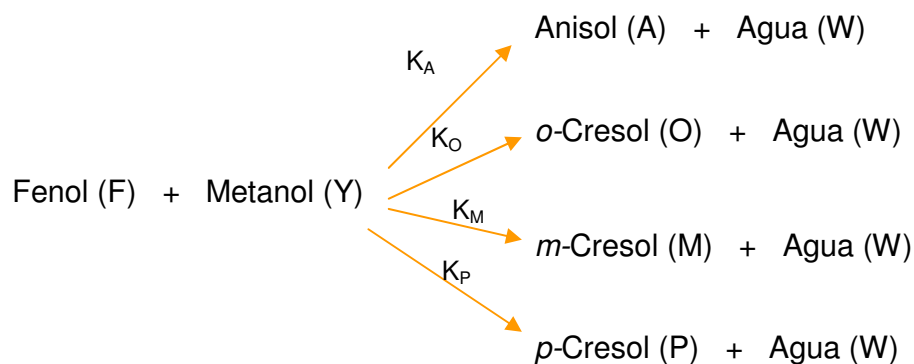
Muchos sustituyentes, especialmente aquellos con pares de electrones no compartidos en el átomo directamente unido al anillo (como el OH del fenol) pueden estabilizar por conjugación al complejo σ . Si el efecto electrónico global de estos sustituyentes es dador, los mismos activan el núcleo y además orientan la entrada del electrófilo E^+ hacia las posiciones *orto* y *para*.

En el caso de la alquilación de fenol, el grupo OH (grupo dador de electrones) estabiliza en mayor medida los estados intermediarios producto del ataque del E^+ a las posiciones *orto* y *para* con respecto a la posición *meta*, lo cual favorecerá la formación de los productos *o*- y *p*-cresol.

V.1.2. Estudio termodinámico de la alquilación de fenol con metanol

En la Sección Anexo, se adjunta el estudio termodinámico de la alquilación de fenol con metanol para distintas temperaturas.

En las condiciones de reacción propuestas, el sistema planteado para realizar el estudio termodinámico involucra 4 reacciones en paralelo: en presencia de metanol, el anillo bencénico del fenol puede ser alquilado para formar *o*-, *m*- y *p*-cresol (C-alquilación) mientras que también puede ocurrir una O-alquilación, en la cual el metanol reacciona con el grupo OH para formar anisol.



Los valores de entalpía (ΔH_r , expresado en Cal/mol) calculados para cada una de las reacciones se informan en la Tabla V-1. Cabe remarcar que todas las reacciones estudiadas son exotérmicas, y particularmente, las reacciones con mayor exotermia son las correspondientes a la formación de cresoles.

Tabla V-1. Entalpías de reacción (Cal /mol) calculadas en la sección Anexo.

Reacción	ΔH_r (298 K)	ΔH_r (473 K)	ΔH_r (673 K)
Fenol + Metanol \rightarrow anisol + Agua	-2907	-1465	-25
Fenol + Metanol \rightarrow o-cresol + Agua	-17430	-16866	-16473
Fenol + Metanol \rightarrow m-cresol + Agua	-18320	-17713	-17146
Fenol + Metanol \rightarrow p-cresol + Agua	-16660	-16330	-16119

Debido a que el metanol interviene en reacciones de alquilación sucesivas para formar compuestos mono, di y trialquilados y además reacciona paralelamente para formar olefinas, dimetiléter, hidrocarburos, etc., se utilizará una solución de alimentación de relación molar Metanol/Fenol (M/P) = 2. Se calculó la conversión de fenol en el equilibrio y la distribución de productos para distintas temperaturas de

reacción. Para temperaturas comprendidas entre 253 y 723 K, la conversión de fenol en el equilibrio resultó siempre del 100 %.

En las Tablas V-2 y V-3 se muestran los valores de las constantes de equilibrio y la conversión de fenol de equilibrio junto a la fracción molar de cada uno de los productos, respectivamente para las dos temperaturas empleadas en reacción (473 y 673 K).

Tabla V-2. Constantes de equilibrio calculadas en la sección Anexo.

Reacción	Constante de equilibrio 473 K	Constante de equilibrio 673 K
Fenol + Metanol \rightarrow anisol + Agua	16	12
Fenol + Metanol \rightarrow <i>o</i> -cresol + Agua	$4.54 \cdot 10^7$	$2.33 \cdot 10^5$
Fenol + Metanol \rightarrow <i>m</i> -cresol + Agua	$1.06 \cdot 10^8$	$4.26 \cdot 10^5$
Fenol + Metanol \rightarrow <i>p</i> -cresol + Agua	$5.65 \cdot 10^6$	$3.34 \cdot 10^4$

Tabla V-3. Conversión de fenol y fracciones molares de productos en el equilibrio calculadas en sección Anexo.

Temperatura	$X_{\text{fenol}}^{\text{eq}}$	Fracción molar anisol	Fracción molar <i>o</i>-cresol	Fracción molar <i>m</i>-cresol	Fracción molar <i>p</i>-cresol
473 K	1	$1.02 \cdot 10^{-7}$	0.2885	0.6755	0.0359
673 K	1	$1.80 \cdot 10^{-5}$	0.3350	0.6140	0.0480

Estos resultados indican que nuestro sistema no estará limitado termodinámicamente en las condiciones de trabajo elegidas. Además, puede concluirse que la formación de cresoles está mucho más favorecida termodinámicamente que la

formación de anisol, y entre los distintos isómeros, el *m*-cresol es el que se encuentra más favorecido.

Si bien termodinámicamente el *m*-cresol es el producto más favorecido durante la alquilación de fenol con metanol, la capacidad direccionante del grupo OH en la molécula de fenol tiende a ubicar a los sustituyentes en posición *orto* y/o *para* por lo que la formación de *m*-cresol no será favorecida a través de esta reacción. Por este motivo se calculó la distribución de productos en el equilibrio sin considerar la reacción de formación del *m*-cresol. En estas condiciones la conversión de fenol en el equilibrio sigue siendo del 100 %, mientras que las fracciones molares en el equilibrio son: $y_{o\text{-cresol}}$, 0.89 (T = 473 K) y 0.87 (T = 673 K); $y_{p\text{-cresol}}$ 0.11 (T = 473 K) y 0.12 (T = 673 K) y y_{anisol} son menores a 10^{-5} a ambas temperaturas. La distribución de productos en ese rango de temperatura se vio levemente modificada mostrando un pequeño incremento del $y_{p\text{-cresol}}$ con la temperatura.

Debido a que todas las reacciones involucradas poseen $\Delta v = 0$ (es decir, no existe variación en el número de moles), la variación de la presión del sistema reaccionante no modificará ni los valores de conversión de fenol ni la distribución de productos. Además, la distribución de productos en el equilibrio será la misma aunque se varíe la composición molar de la alimentación, ya que todas las reacciones tienen la misma estequiometría.

Este estudio nos muestra que la formación del producto de interés (*p*-cresol) no se encuentra favorecida respecto del isómero *orto*, por lo que se deberá encontrar en catalizador que favorezca cinéticamente su formación.

V.2. Condiciones operativas

La reacción se llevó a cabo en fase gas en el equipo detallado en el Capítulo III. Los gases de salida se analizaron *in situ* mediante un Cromatógrafo de Gases Agilent 6850. Luego de realizar una serie de ensayos para poder separar adecuadamente todos los compuestos presentes en los gases de salida tal como se informó en el Capítulo IV, se eligieron las condiciones cromatográficas óptimas para el análisis. La columna utilizada fue una columna capilar Innowax de 30 m, diámetro interno = 0.32 mm, espesor del film = 0.5 μm ; se empleó un detector de ionización por llama FID y se utilizó una programación de temperatura en el horno y una rampa de caudales por columna, según se describió en el capítulo anterior.

V.3. Definición de conversión, selectividades y rendimientos

La conversión de fenol (X_P , mol de fenol convertido/mol de fenol alimentado) se calculó según la Ecuación V-1.

$$X_P = \Sigma Y_i / (\Sigma Y_i + Y_P) \quad \text{Ecuación V-1}$$

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_P .

Las fracciones molares de los productos formados se calcularon a partir de las áreas cromatográficas, las cuales fueron afectadas por el factor de respuesta característico de cada compuesto y el peso molecular. Los factores de respuesta cromatográficos (f) para cada componente fueron calculados en el Capítulo IV. La relación entre las áreas cromatográficas y la conversión de fenol está dada por la Ecuación V-2.

$$X_{fenol} = \frac{\sum \frac{A_i}{f_i \cdot PM_i}}{\sum \frac{A_i}{f_i \cdot PM_i} + \frac{A_{fenol}^{salida}}{f_{fenol} \cdot PM_{fenol}}} \quad \text{Ecuación V-2}$$

Donde la sumatoria se extiende a todos los productos de reacción provenientes del fenol siendo,

A_i : áreas del pico cromatográfico obtenido para el producto i [unidades de área]

f_i : factor de respuesta cromatográfico del producto i [área/g]

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

A_{fenol}^{salida} : área del pico cromatográfico obtenido para fenol [unidades de área]

f_{fenol} : factor cromatográfico del fenol [área/g]

PM_{fenol} : peso molecular del fenol [g/mol]

La selectividad hacia los distintos productos (S_i , mol de producto i /mol de fenol reaccionado) se definió según la Ecuación V-3.

$$S_i (\%) = [Y_i \cdot 100 / \sum Y_i] \quad \text{Ecuación V-3}$$

El cálculo práctico de las selectividades se realizó teniendo en cuenta las áreas cromatográficas y los factores de respuestas (Ecuación V-4)

$$S_i = \frac{\frac{A_i}{f_i \cdot PM_i}}{\sum \frac{A_i}{f_i \cdot PM_i}} \quad \text{Ecuación V-4}$$

Donde,

S_i : selectividad del producto i

El rendimiento hacia los distintos productos (η_i , mol de producto i /mol de fenol alimentado) se definió según la Ecuación V-5:

$$\eta_i = S_i \cdot X_P \quad \text{Ecuación V-5}$$

V.4. Ensayos catalíticos en condiciones estándares

Las condiciones de reacción estándares elegidas a fin de comparar un conjunto de catalizadores ácidos previamente seleccionados son:

- Temperatura de reacción: 473 K
- Presión total: 1 atm
- $W / F_p^0 = 112$ g h/mol de fenol alimentado
- Solución de alimentación de composición molar metanol / fenol (M/P) = 2
- La alimentación llega al reactor en fase gas, diluida en una corriente de N₂ (relación N₂/(P+M) = 26.8).

Para la elección de las condiciones de reacción se tuvo en cuenta los resultados obtenidos del estudio termodinámico donde se demostró que un incremento de la temperatura no favorecía termodinámicamente la formación de *p*-cresol. Además si se trabaja a mayores temperaturas se favorecerán las reacciones laterales del metanol, la formación de residuos carbonosos aumentando también la formación de productos dialquilados.

En la Figura V-1 se grafica conversión de fenol (X_P) y selectividades hacia los distintos productos (S_i) en función del tiempo de reacción a 473 K utilizando HBEA como catalizador, ilustrando el comportamiento general de todos los sólidos ensayados.

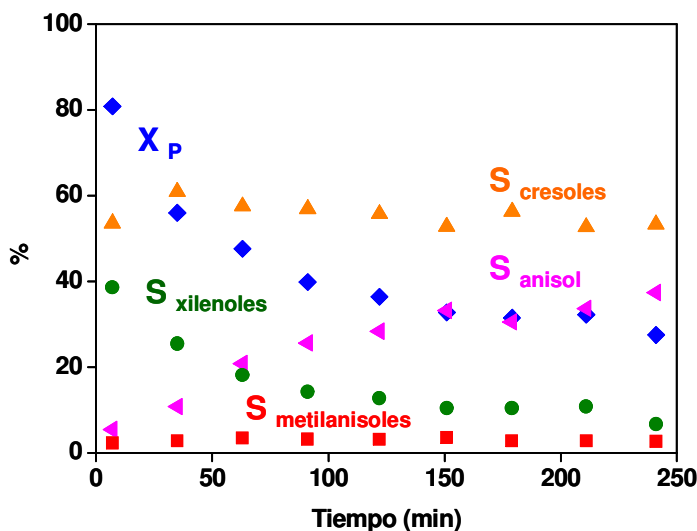


Figura V-1. Conversión de fenol y selectividades hacia los distintos productos en función del tiempo de reacción sobre HBEA

[473 K, P_T : 1 atm, $W/F_p^0 = 112$ g h/mol, $M/P = 2$].

Como se observa en la Figura V-1, la conversión de fenol disminuye considerablemente con el tiempo de reacción. Esta pérdida de actividad se verificó en todos los catalizadores ensayados en este Capítulo. Otros autores han informado previamente que los catalizadores ácidos empleados en esta reacción, y en particular los materiales zeolíticos, muestran desactivación durante la reacción [1]. La selectividad hacia cresoles fue inicialmente del 51 % (aproximadamente 24 % de *o*-cresol, 24 % de *p*-cresol y 3 % de *m*-cresol), observándose luego una pequeña disminución; la formación de anisol aumentó mientras que la formación de xilenoles y metilanoles disminuyó con el tiempo de reacción. Cualitativamente, se observó un comportamiento similar para las demás muestras ensayadas: la selectividad hacia anisol crece con el tiempo de reacción probablemente porque es un intermediario para la formación de otros productos, la selectividad hacia cresoles disminuye pero en menor medida y las selectividades hacia los productos dialquilados (xilenoles y metilanoles) disminuyen hasta ser prácticamente nulas luego de 4 h de reacción.

Debido a la desactivación de los catalizadores, los valores iniciales (a $t \rightarrow 0$) de la conversión de fenol y las selectividades hacia los distintos productos se obtuvieron por extrapolación a tiempo cero de las curvas de concentración de reactivos y productos en función del tiempo de reacción. En la Tabla V-4 se muestran las conversiones de fenol (X_p) a tiempo cero y luego de 3 h de reacción a 473 K para igual valor de tiempo de contacto (W/F_p^0).

Tabla V-4. Resultados catalíticos de la alquilación de fenol con metanol a igual tiempo de contacto [473 K, presión total: 1 atm, $M/P = 2$, $W/F_p^0 = 112$ g h / mol]

Catalizador	X_p (%)		Selectividad (%) a $t = 0$					
	$t = 0$	$t = 3$ h	Anisol	<i>o</i> -cresol	<i>p</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	Xilenol	MA
HBEA	85	32.0	2.4	24.3	24.6	3.0	43.1	2.6
HZSM5	35	7.0	42.9	25.7	19.5	2.9	5.6	3.4
HY	73	0.3	0.5	16.5	26.3	12.9	43.8	0
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	30	17.5	43.9	26.5	16.7	2.4	6.5	4.0
HPA/SiO ₂	20	2.0	66.3	15.0	13.1	3.6	0	2.0
AlMCM41	0.6	0	-	-	-	-	-	-
NaY	0.3	0	-	-	-	-	-	-
NaZSM5	7.7	5.2	54.8	19.4	23.9	1.9	0	0

Las zeolitas HBEA y HY fueron más activas que SiO₂-Al₂O₃ y HPA/SiO₂, mientras que AlMCM41 y NaY fueron prácticamente inactivas a 473 K. La zeolita HZSM5 fue la menos activa de todas las muestras zeolíticas protónicas obteniéndose un valor de conversión de fenol inicial del 35 %. Por último, la conversión obtenida sobre

la forma sódica de la zeolita ZSM5 fue baja (7.7 %), lo cual está de acuerdo con lo informado por Renaud et al. [2]. Según se observa en la Tabla V-4, todas las muestras presentaron desactivación durante el transcurso de la reacción debido probablemente a la formación de coque, pero esta disminución de la actividad fue particularmente drástica en el caso de la zeolita HY y HPA/SiO₂ (luego de 1 h de reacción la conversión de fenol fue menor al 1 % para HY y 4 % para HPA/SiO₂).

En la Tabla V-4 se informan también las selectividades iniciales hacia los distintos productos obtenidas a un mismo valor de tiempo de contacto. La selectividad hacia metilanosoles fue siempre menor al 4 %, mientras que las zeolitas HBEA y HY formaron cantidades importantes de xilenoles ($S_{\text{xilenoles}} \cong 43 \%$), debido a los elevados niveles de conversión alcanzados. Con respecto a la formación de xilenoles, cabe destacar que de los 6 isómeros posibles, se obtuvieron únicamente 2,6-xilenol y 2,4-xilenol, siendo este último el predominante. No obstante, en otras experiencias, mostradas más adelante, en las cuales se obtuvieron elevadas selectividades hacia *m*-cresol, se detectó la formación de 2,3 y 2,5-xilenol. Se observó también que los únicos isómeros de metilanol formados fueron el 2-metilanol y el 4-metilanol, lo cual se atribuye a la capacidad direccionante del grupo metoxi del anisol.

Por otra parte, la formación de anisol sobre HY y HBEA fue muy baja. Por el contrario, sobre HPA/SiO₂ se forma predominantemente anisol ($S_{\text{anisol}} = 66 \%$) y cantidades despreciables de xilenoles.

Para poder comparar más rigurosamente el comportamiento catalítico de los distintos catalizadores se realizaron experiencias adicionales a distintos valores de tiempo de contacto a fines de alcanzar un mismo nivel de conversión de fenol con todas las muestras que resultaron activas a 473 K. Las selectividades obtenidas para una conversión inicial de fenol del 20 % se muestran en la Tabla V-5.

Tabla V-5. Selectividades hacia los distintos productos para conversión inicial de fenol de 20 % [473 K, presión total: 1 atm , M/P = 2]

Catalizador	Selectividad ($X_P = 20 \%$, $t = 0$)			
	($\%$)			
	Anisol	Cresoles	Xilenoles	Metilanol
HBEA	33	53	11.5	2.5
HZSM5	41	54	3	2
HY	31	54	13	2
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	34	54	9	3
HPA/SiO ₂	66	32	0	2
NaZSM5	40.5	56.2	1.3	2

La selectividad a cresoles fue en todos los casos de aproximadamente 54 %, excepto sobre HPA/SiO₂ ($S_{\text{cresoles}} = 32 \%$). Este catalizador mostró un comportamiento diferenciado, formando predominantemente anisol ($S_{\text{anisol}} = 66 \%$) y cantidades despreciables de xilenoles. La selectividad a anisol fue mayor sobre HZSM5 y NaZSM5 ($S_{\text{anisol}} = 41 \%$) que sobre HBEA, HY y SiO₂-Al₂O₃ ($S_{\text{anisol}} = 31-34 \%$). La zeolita NaZSM5 mostró, a igual conversión inicial de fenol, un comportamiento similar a la forma protónica, HZSM5, formando mayores cantidades de anisol y muy pocos xilenoles. No obstante, como se observa en la Tabla V-4, la muestra NaZSM5 fue considerablemente menos activa que HZSM5 por lo que, para obtener un mismo nivel de conversión, el tiempo de contacto empleado fue mayor con NaZSM5 que con HZSM5. Las mayores selectividades a xilenoles correspondieron a las zeolitas HY y HBEA. La $S_{\text{xilenoles}}$ disminuye rápidamente a medida que disminuye la actividad sobre todas las muestras lo cual sugiere que los xilenoles se forman por un mecanismo de

reacción secundario. Por otro lado, la selectividad a metilanosoles (S_{MA}) fue siempre menor que la respectiva selectividad hacia xilenoles, pero ambas selectividades presentan un comportamiento similar, disminuyendo con el tiempo de reacción.

En la Tabla V-6 se muestra la distribución inicial de los isómeros de cresol para igual conversión de fenol ($X_P = 20\%$) sobre los catalizadores que resultaron activos a 473 K. La formación de *o*-cresol y *p*-cresol fue claramente predominante sobre la formación del isómero *meta*, lo cual muestra que aunque *m*-cresol es el isómero termodinámicamente más estable, su formación no está favorecida cinéticamente. La distribución de isómeros sobre HBEA, HZSM5, HY y $SiO_2-Al_2O_3$ fue similar, siendo el *o*-cresol el producto predominante (52-57 %). En el caso de HPA/ SiO_2 , la formación de *m*-cresol fue del 12.5 % y la formación de *o*-cresol fue menor que sobre los demás sólidos. Por su parte, la zeolita NaZSM5 fue la única que formó mayores cantidades de *p*-cresol respecto de *o*-cresol, siendo en esta caso la relación *p*-cresol/*o*-cresol = 1.03.

Tabla V-6. Distribución de cresoles para una conversión inicial de fenol de 20 %

[473 K, presión total: 1 atm , M/P = 2]

Catalizador	Distribución de cresoles para $X_P = 20\%$ a $t=0$		
	% <i>o</i> -cresol	% <i>m</i> -cresol	% <i>p</i> -cresol
HBEA	55.5	6.5	38.0
HZSM5	56.7	3.2	40.1
HY	54.0	5.0	41.0
$SiO_3-Al_2O_3$	52.5	4.0	43.5
HPA/ SiO_2	47.0	12.5	40.5
NaZSM5	47.5	3.6	48.9

V.5. Determinación del esquema de reacción a 473 K

Se estudió el efecto del tiempo de contacto sobre la distribución de productos utilizando HBEA, HZSM5 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Debido a la desactivación de los catalizadores, cada punto debió obtenerse sobre el catalizador fresco calculándose los rendimientos iniciales por extrapolación a tiempo cero de la curva de rendimiento en función del tiempo de reacción. La tangente en cada punto de la curva de rendimiento del producto i en función del tiempo de contacto es la velocidad de formación de i para un dado tiempo de contacto. La tangente inicial de cada curva de rendimiento (velocidad inicial de formación de producto a tiempo de contacto tendiendo a cero) nos permite diferenciar entre productos primarios y secundarios de reacción (si la tangente inicial es distinta de cero, el producto será primario mientras que si es nula, el producto será secundario).

En las Figuras V-2, V-3 y V-4 se muestran los rendimientos hacia los distintos productos a $t = 0$ (η_i) y los correspondientes valores de conversión de fenol sobre HZSM5, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y HBEA.

Para las tres muestras ensayadas se observa que las curvas de rendimiento en función del tiempo de contacto para anisol y cresoles tienen pendiente inicial distinta de cero, lo cual indica que son productos primarios de reacción. Por el contrario, la pendiente inicial igual a cero en el caso de xilenoles y metilanoles indica que éstos son productos secundarios.

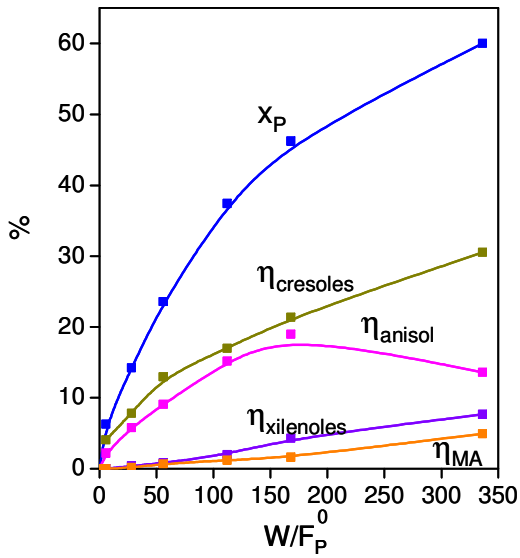


Figura V-2-A. Rendimientos y conversión de fenol en función del tiempo de contacto para HZSM5 [473 K, $P_T = 1$ atm, M/P 2:1].

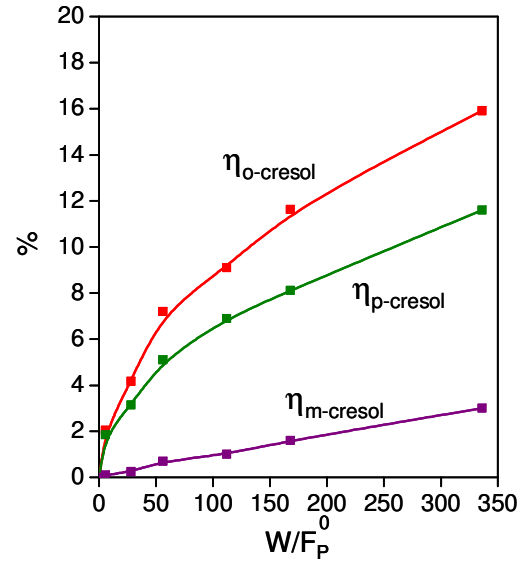


Figura V-2-B. Rendimientos hacia cresoles en función del tiempo de contacto para HZSM5 [473 K, $P_T = 1$ atm, M/P 2:1].

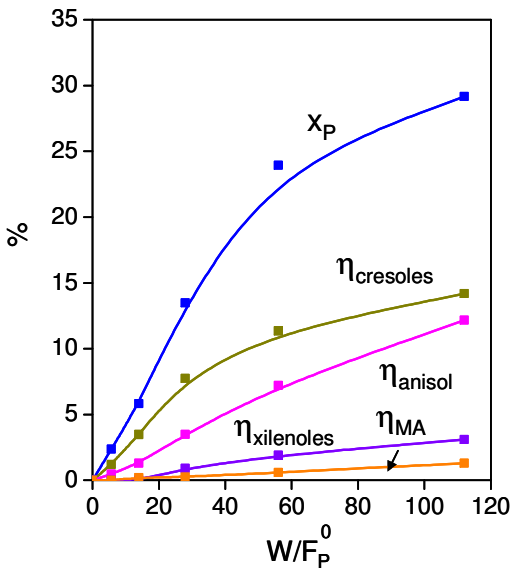


Figura V-3-A. Rendimientos y conversión de fenol en función del tiempo de contacto para SiO₂-Al₂O₃ [473 K, $P_T = 1$ atm, M/P 2:1].

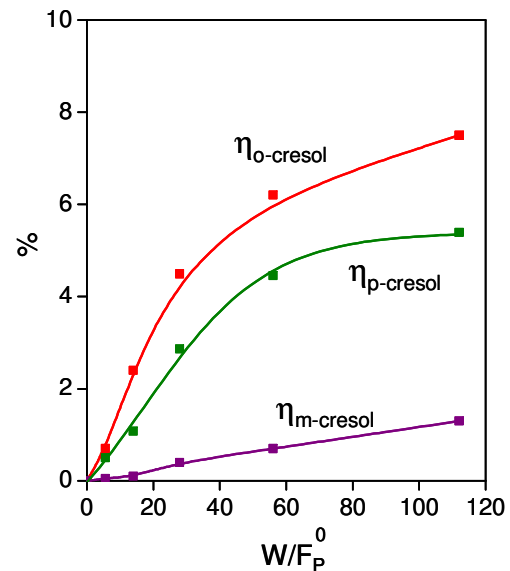


Figura V-3-B. Rendimientos hacia cresoles en función del tiempo de contacto para SiO₂-Al₂O₃ [473 K, $P_T = 1$ atm, M/P 2:1].

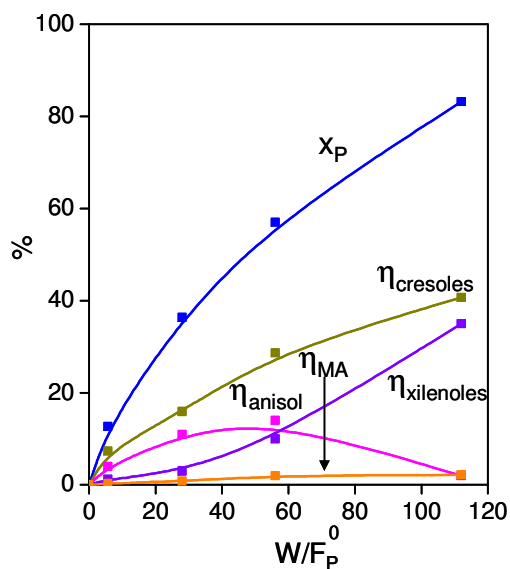


Figura V-4-A. Rendimientos y conversión de fenol en función del tiempo de contacto para HBEA [473 K, $P_T = 1$ atm, M/P 2:1].

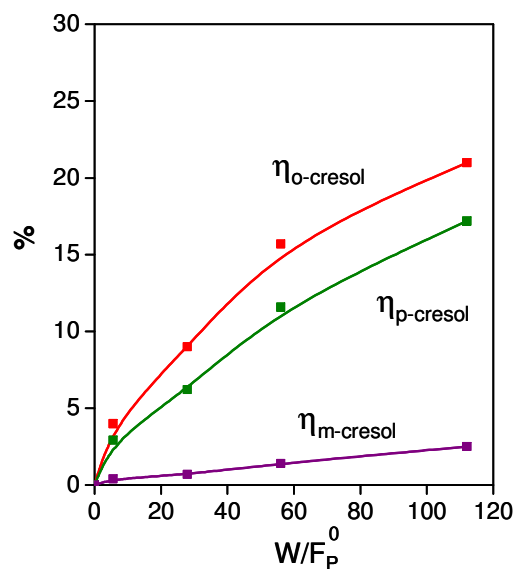


Figura V-4-B. Rendimientos hacia cresoles en función del tiempo de contacto para HBEA [473 K, $P_T = 1$ atm, M/P 2:1].

En las Figuras V-2-B, V-3-B y V-4-B se observa que entre los cresoles predomina el isómero *orto*, seguido por el isómero *para*. En cambio, el *m*-cresol se forma en menor proporción. En estas Figuras se observa claramente la pendiente inicial no nula del *o*- y *p*-cresol indicando que son productos primarios y la pendiente inicial igual a cero del *m*-cresol, lo cual confirma que es un producto de reacción secundario.

La relación *o*-cresol/*p*-cresol no varía significativamente con la conversión de fenol y resultó similar sobre los 3 catalizadores. Esta relación de isómeros es claramente menor que la correspondiente al equilibrio termodinámico a 473 K (7.8), siendo sin embargo, cercana a 2 que es el valor estadístico correspondiente al ataque del anillo aromático en las posiciones *orto* y *para*. Un comportamiento similar (relación *o*-cresol/*p*-cresol cercana a 2) fue observado por otros autores [1, 3, 4].

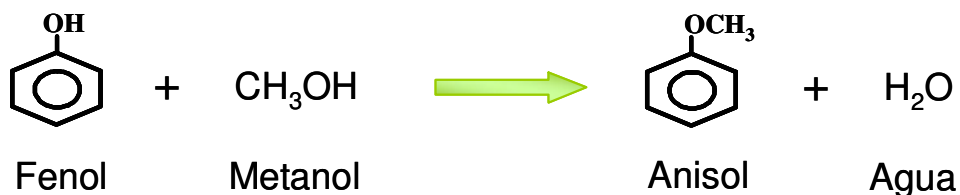
Los xilenoles son también productos secundarios y por lo tanto, su formación aumentó con la conversión de fenol tal como se observa en las Figura V-4-A, donde el rendimiento de xilenoles fue del 35 % para una $X_P = 85$ % sobre HBEA.

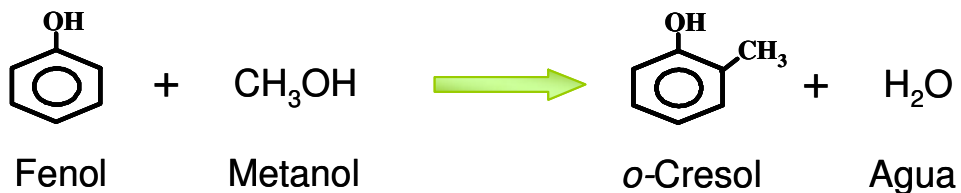
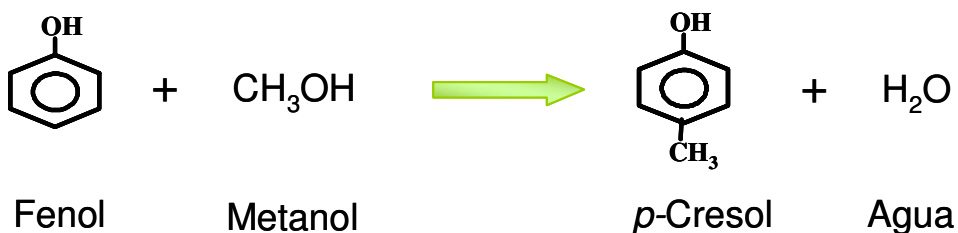
Las curvas de rendimiento de anisol en función del tiempo de contacto sobre HZSM5 y HBEA mostradas en las Figuras V-2-A y V-4-A, poseen pendientes iniciales no nulas y pasan por un máximo, indicando que el anisol formado como producto primario de la O-alkilación del fenol se convierte luego en otros productos de reacción secundarios. En trabajos previos [5, 6] se ha informado que sobre sólidos ácidos, el anisol produce cresoles por alkilación del fenol, aunque Jacobs et al. [7] sugieren que los cresoles pueden ser obtenidos también mediante un rearrreglo intramolecular del anisol. Estas reacciones provenientes del anisol se discutirán a continuación.

V.5.1. Formación de los productos de reacción primarios

Los productos primarios de reacción fueron anisol, *o*-cresol y *p*-cresol, los cuales se forman a partir de los mismos reactivos (fenol y metanol) según la Reacciones 1, 2 y 3 respectivamente.

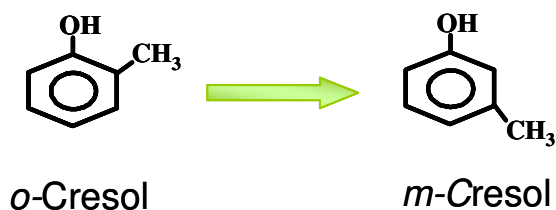
Reacción 1: Formación de anisol (O-alkilación)

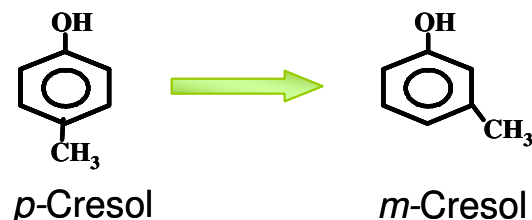


Reacción 2: Formación de *o*-cresol (C-alquilación)**Reacción 3:** Formación de *p*-cresol (C-alquilación)**V.5.2. Formación de los productos de reacción secundarios**

Como se mencionó anteriormente los productos secundarios en la alquilación de fenol con metanol fueron *m*-cresol, xilenoles y metilanoles. Adicionalmente, tanto *o*-cresol como *p*-cresol podrían obtenerse como productos secundarios a partir de anisol.

El *m*-cresol se obtiene por isomerización de *o*-cresol y/o *p*-cresol, según las Reacciones 4 y 5 [3, 5].

Reacción 4: Formación de *m*-cresol por isomerización de *o*-cresol

Reacción 5: Formación de *m*-cresol por isomerización de *p*-cresol

Los xilenoles son también productos secundarios y se forman principalmente por alquilación de cresoles con metanol (Reacción 6).

Con el fin de estudiar en detalle las reacciones que pueden ocurrir a partir de cresoles, se realizaron experiencias adicionales con HBEA y HZSM5 alimentando una solución de metanol y *o*-cresol. Como estos catalizadores presentaron diferencias notables en su actividad durante la reacción de alquilación de fenol con metanol, de las Figuras V-2-A y V-4-A se eligieron los tiempos de contactos de ambas zeolitas que se correspondieran con un mismo valor de conversión inicial de fenol. Así, para obtener una conversión inicial de fenol del 35 %, la cantidad necesaria de zeolita HBEA fue 4 veces menor que cuando se empleó zeolita HZSM5. Por lo tanto, en las experiencias informadas a continuación se emplearon los siguientes valores de tiempo de contacto: 27 g h / mol de *o*-cresol para HBEA y 112 g h / mol de *o*-cresol para HZSM5. La presión total de trabajo fue de 1 atm y la presión parcial de *o*-cresol en la alimentación (solución de concentración molar metanol/*o*-cresol 5:1) fue en todas las experiencias de 0.01 atm. En las Figuras V-5 y V-6 se muestran los resultados obtenidos sobre ambas zeolitas y en la Tabla V-7 se resumen los valores de conversión y selectividades obtenidos.

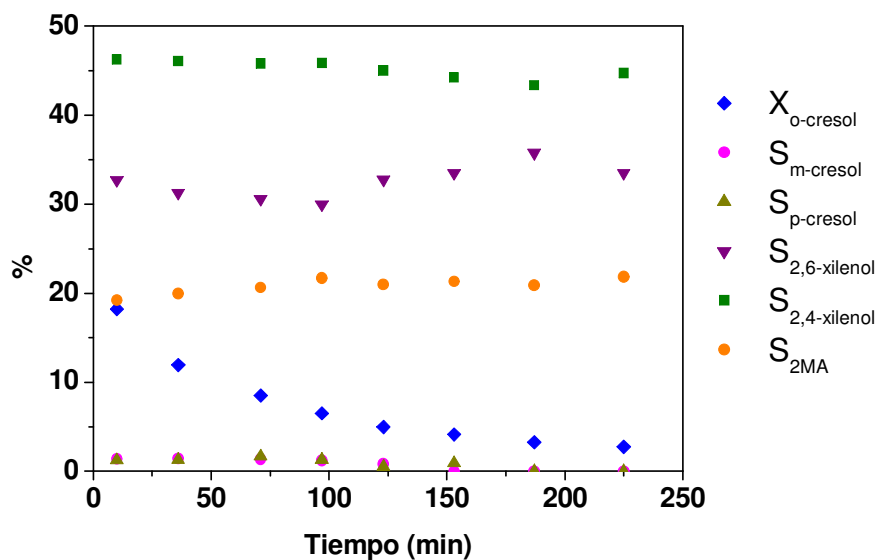


Figura V-5. Conversión de *o*-cresol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HBEA

[473 K, Metanol/*o*-cresol 5:1, $P_{o\text{-cresol}} = 10^{-2}$ atm, $P_{\text{total}} = 1$ atm, $W/F_{o\text{-cresol}}^0 = 27$ g h/mol]

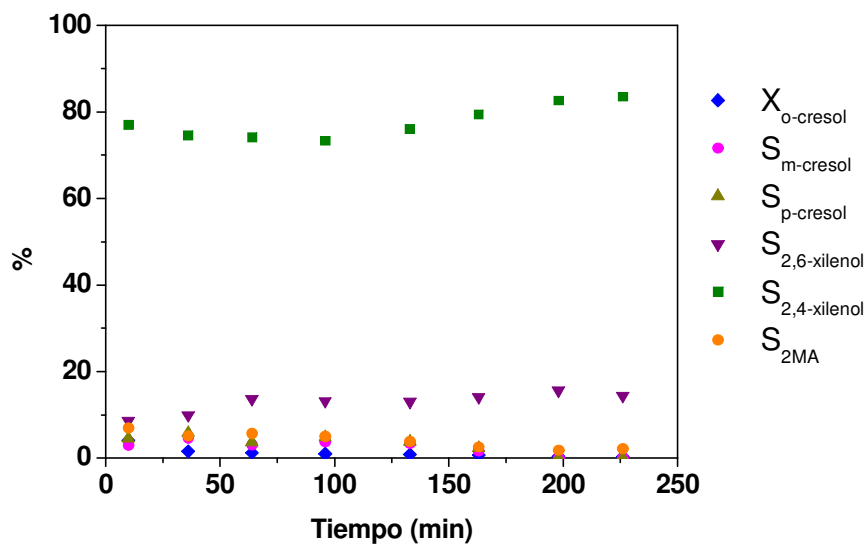


Figura V-6. Conversión de *o*-cresol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HZSM5

[473 K, Metanol/*o*-cresol 5:1, $P_{o\text{-cresol}} = 10^{-2}$ atm, $P_{\text{total}} = 1$ atm, $W/F_{o\text{-cresol}}^0 = 112$ g h/mol]

Tabla V-7. Resultados catalíticos alimentando *o*-cresol[473 K, $P_{o\text{-cresol}} = 10^{-2}$ atm, $P_{\text{total}} = 1$ atm]

Catalizador	$X_{o\text{-cresol}}$ (t=0) (%)	Selectividad a t = 0 (%)				
		<i>p</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	2MA	2,6-xil	2,4-xil
HBEA	20	2	2	18	33	45
HZSM5	5	1	1	9	9	80

La zeolita HBEA resultó 4 veces más activa que la zeolita HZSM5 a pesar de que el tiempo de contacto empleado para HBEA fue 4 veces menor. Éste comportamiento nos indica que el *o*-cresol se alquila más fácilmente sobre HBEA que sobre HZSM5. En ambos casos los productos de reacción mayoritarios fueron los xilenoles (2,4 y 2,6-xilenol) los cuales se forman por C-alkilación del *o*-cresol. La selectividad inicial hacia xilenoles sobre HBEA fue del 78 % para una conversión inicial de *o*-cresol del 20 %, mientras que sobre HZSM5 se obtuvo una selectividad inicial hacia xilenoles del 89 % para una conversión inicial de *o*-cresol del 5 %. Además sobre ambos catalizadores se formó 2-metilanisol, producto de la O-alkilación del *o*-cresol con metanol. Por último, se detectó la presencia de pequeñas cantidades de *p*-cresol y *m*-cresol, productos de la isomerización del *o*-cresol alimentado. Estos resultados sugieren que la isomerización de *o*-cresol no se encuentra favorecida en estas condiciones de reacción; es decir, al alimentar grandes cantidades de metanol se favorecen las reacciones de alquilación. Sobre ambos sólidos el isómero de xilenol mayoritario fue el 2,4-xilenol; en el caso de la zeolita HZSM5 se obtuvo una relación 2,4-xilenol/2,6-xilenol = 8,9, mientras que sobre HBEA esta relación fue menor (1,36). Los estrechos canales de la zeolita HZSM5 estarían favoreciendo por selectividad de forma la producción del isómero con menor diámetro (2,4-xilenol). Esta característica de la zeolita HZSM5 se pone de manifiesto también cuando al compararla con HBEA

en las experiencias de alquilación de fenol con metanol se observa que sobre HZSM5 se producen menores cantidades de metilanoles y xilenoles (Tabla V-5), debido a que la formación de ambos compuestos involucran intermediarios voluminosos. En la Figura V-7 se comparan los diámetros de los distintos isómeros de xilenol producidos durante la reacción y se corrobora que el 2,6-xilenol es una molécula más voluminosa que el 2,4-xilenol.

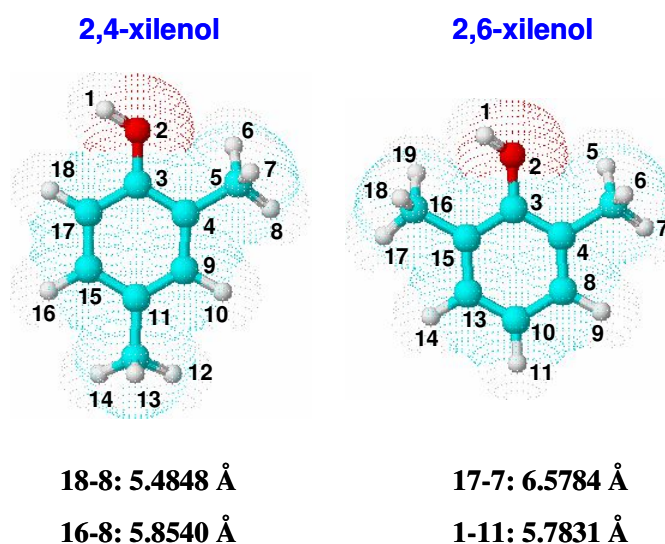
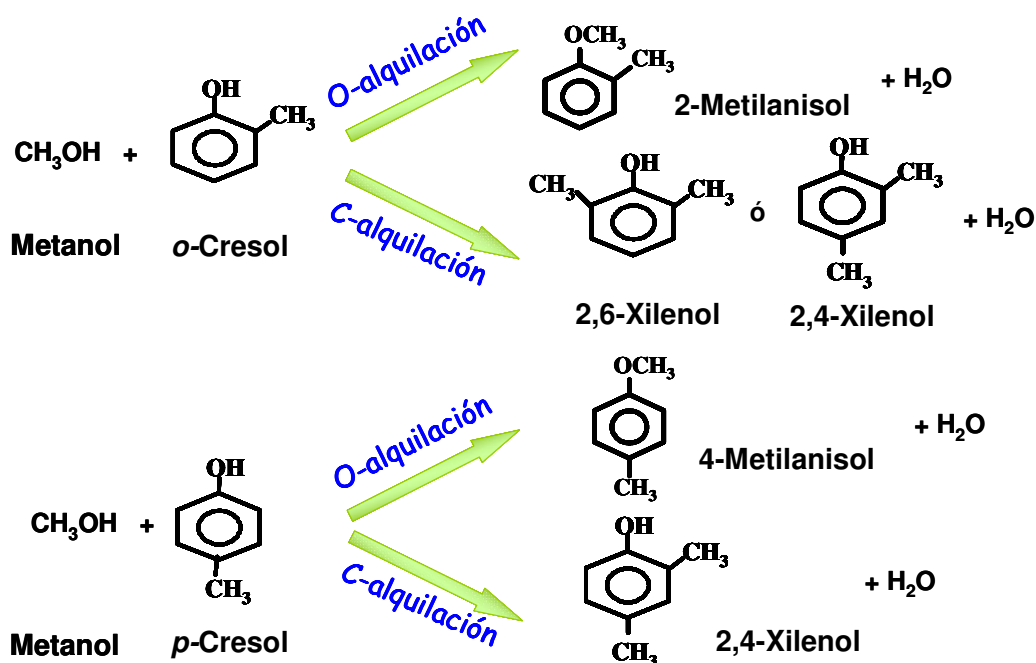


Figura V-7. Esquema de distintos isómeros de xilenol mostrando las diferencias de tamaños entre ellos [Realizados con el software ChemSketch]

De los ensayos realizados alimentando *o*-cresol y metanol podemos afirmar que 2,6-xilenol, 2,4-xilenol y 2-metilanol se forman por alquilación de cresoles con metanol según la Reacción 6. En la misma figura se muestran las reacciones que ocurrirían en presencia de *p*-cresol y metanol, las cuales se deducen por analogía de las experiencias realizadas con *o*-cresol. Igualmente, en aquellos casos en que se forman cantidades importantes de *m*-cresol, la producción de 2,3 y 2,5-xilenol ocurriría mediante una C-alquilación de este isómero de cresol con metanol.

Existen además, otras vías de obtención de xilenoles a partir de anisol o metilanoles las cuales se analizan más adelante haciendo experiencias adicionales alimentando anisol.

Reacción 6: Formación de xilenoles y metilanoles a partir de cresoles



Para profundizar en el entendimiento de cómo ocurre la formación de productos secundarios (cresoles y metilanoles fundamentalmente) a partir de anisol se diseñaron experiencias adicionales alimentando anisol puro, anisol con fenol y anisol con metanol.

V.5.3. Formación de productos a partir de anisol

Las curvas de rendimiento de anisol en función del tiempo de contacto para HZSM5 y HBEA mostradas en las Figuras V-2-A y V-4-A, poseen pendientes iniciales no nulas y pasan por un máximo, indicando que el anisol formado como producto primario de la O-alkilación del fenol se convierte luego en otros productos de reacción secundarios. En trabajos previos se ha informado que sobre sólidos ácidos, los cresoles

pueden producirse ya sea por alquilación del fenol con anisol [5, 6], o mediante rearreglo intramolecular del anisol [7].

Para corroborar si en nuestras condiciones de trabajo pueden llevarse a cabo éstas u otras reacciones, se realizaron experiencias adicionales alimentando anisol puro, anisol más metanol y anisol más fenol. Se ensayaron muestras de zeolitas HBEA y HZSM5 a 473 K durante 4 h inyectando los reactivos diluidos en una corriente de nitrógeno ($75 \text{ cm}^3/\text{min}$).

i) Resultados alimentando anisol puro

Tal como se mencionó anteriormente, las zeolitas HBEA y HZSM5 presentaron diferencias notables en su actividad durante la reacción de alquilación de fenol con metanol; por lo tanto en las experiencias informadas a continuación se emplearon los siguientes valores de tiempo de contacto: 27 g h / mol de anisol para HBEA y 112 g h / mol de anisol para HZSM5, los cuales fueron seleccionados como se explicó anteriormente. La presión total de trabajo fue de 1 atm y la presión parcial de anisol en la alimentación fue en todas las experiencias de 0.01 atm.

En las Figuras V-8 y V-9 se muestran los resultados obtenidos al alimentar únicamente anisol sobre HBEA y HZSM5, respectivamente.

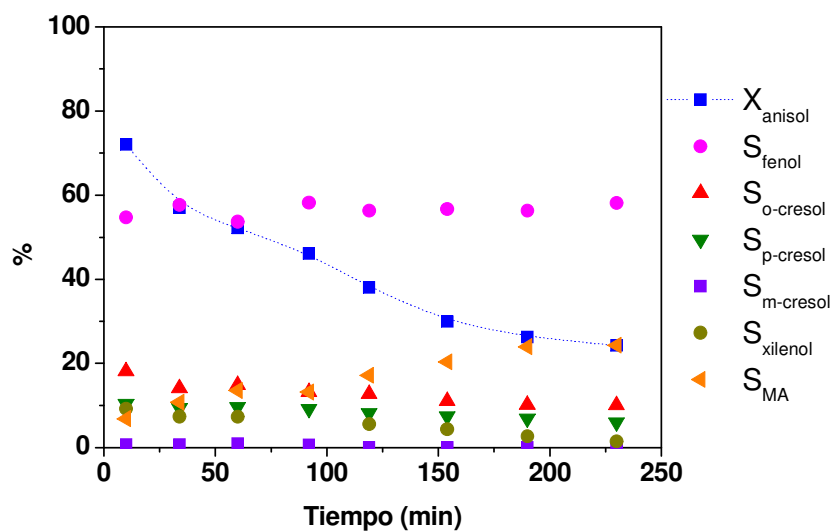


Figura V-8. Conversión de anisol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HBEA

[473 K, Alimentación: anisol, $P_{\text{anisol}} = 10^{-2}$ atm, $P_{\text{total}} = 1$ atm, $W / F_A^0 = 27$ g h/mol].

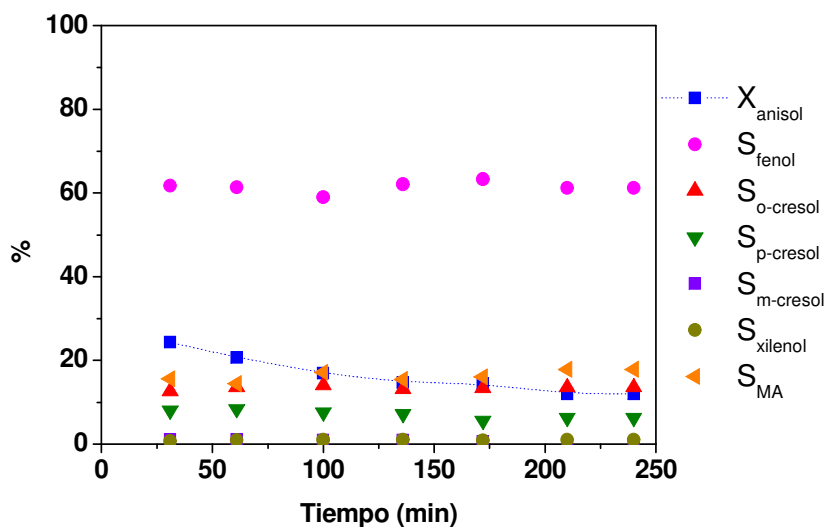


Figura V-9. Conversión de anisol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HZSM5

[473 K, Alimentación: anisol, $P_{\text{anisol}} = 10^{-2}$ atm, $P_{\text{total}} = 1$ atm, $W / F_A^0 = 112$ g h/mol].

La conversión inicial de anisol observada sobre zeolita HBEA fue más que el doble que la obtenida sobre HZSM5 aún cuando se utilizó un tiempo de contacto 4 veces menor. Este resultado concuerda con el hecho de que en las experiencias de alquilación de fenol con metanol se observó que la curva de rendimiento de anisol en función del tiempo de contacto alcanza su valor máximo a menores valores de W/F_p^0 en el caso de HBEA que cuando se empleó HZSM5. De igual manera, se observa que la transformación del anisol formado en otros productos de reacción estaba más favorecida sobre HBEA que sobre HZSM5 debido a que la curva de anisol cae mucho más rápidamente luego de alcanzar su valor máximo sobre HBEA que sobre HZSM5 (Figuras V-2-A y V-4-A). Por lo tanto, como primera conclusión podemos afirmar que la zeolita HZSM5 convierte menos el anisol que la zeolita HBEA.

Cabe remarcar que al alimentar anisol sobre ambos catalizadores se observa desactivación con el tiempo de reacción (Figura V-8 y V-9).

Sobre ambas zeolitas, los principales productos de reacción formados a partir de anisol fueron fenol, cresoles, xilenoles y metilansoles. En ambas experiencias el producto mayoritario fue fenol alcanzándose una selectividad cercana al 60 % en los dos casos, la cual permaneció constante durante las 4 h de reacción.

En el caso de HBEA (Figura V-8) se observó que la selectividad hacia metilansoles aumentó con el tiempo de reacción a expensa de los xilenoles. De esta manera se infiere que los xilenoles podrían formarse a partir de los metilansoles, lo cual se profundizará más adelante. Inicialmente la zeolita HBEA produjo alrededor del 10 % de xilenoles en contraste con la formación prácticamente nula de estos compuestos sobre HZSM5. Probablemente, los estrechos canales de la zeolita HZSM5 impiden la formación de los intermediarios voluminosos involucrados en la formación de xilenoles. Las selectividades hacia *o*- y *p*-cresol sobre HBEA también disminuyeron levemente

durante el transcurso de reacción, mientras que la cantidad de *m*-cresol formado resultó despreciable.

En el caso de HZSM5 (Figura V-9), las selectividades no se modificaron significativamente con el tiempo de reacción. No se observó la formación xilenoles; sin embargo la selectividad hacia metilanosoles fue mayor sobre HZSM5 que sobre HBEA.

Por otra parte, cabe destacar que sobre ambas zeolitas se detectó la presencia de olefinas pesadas, las cuales probablemente causarían la desactivación del catalizador por formación de coque. En ningún caso, se observó la presencia de metanol o dimetiléter, los cuales podrían formarse de existir agua en el medio de reacción, según las reacciones planteadas más adelante. En la Tabla V-8 se muestran los valores de conversión y selectividad iniciales obtenidos sobre ambos sólidos.

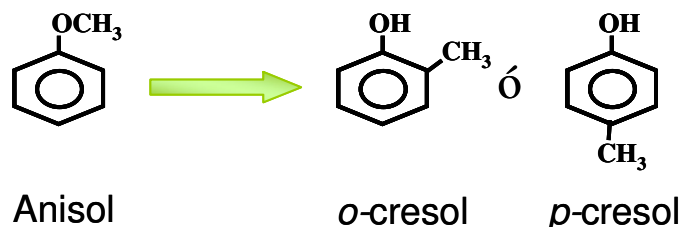
Tabla V-8. Resultados catalíticos alimentando anisol

[473 K, $P_{\text{anisol}} = 10^{-2}$ atm, $P_{\text{total}} = 1$ atm]

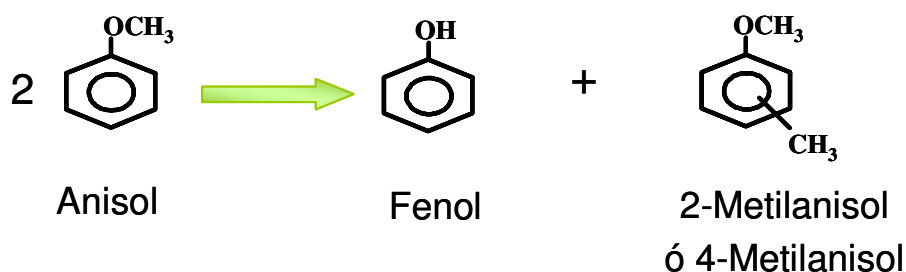
Catalizador	$X_{\text{Anisol}} (t=0)$ (%)	Selectividad a $t = 0$ (%)					
		Fenol	<i>o</i> - cresol	<i>m</i> - cresol	<i>p</i> - cresol	Xilenoles	MA
HBEA	70	55	17	0	10	11	7
HZSM5	31	59	10	1	10	0	20

A continuación se plantean las reacciones a partir de anisol que pueden conducir a la formación de los productos mostrados en la Tabla V-8.

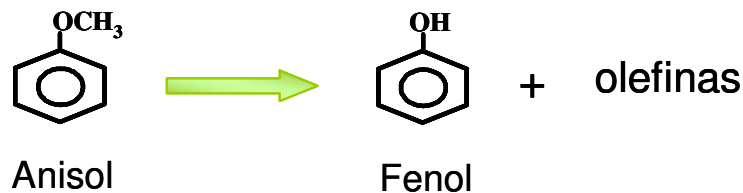
Reacción 7: Rearreglo intramolecular de anisol para producir *o*- y *p*-cresol



Reacción 8: Desproporción de anisol (formación de metilanosoles y fenol)



Reacción 9: Descomposición de anisol en fenol y productos olefínicos



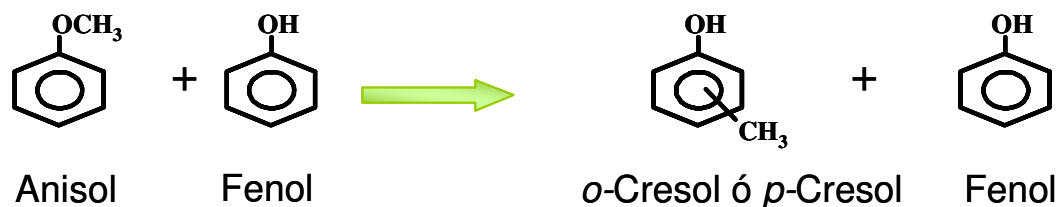
La formación de cresoles a partir de anisol puede ocurrir mediante un arreglo intramolecular del anisol (Reacción 7) por lo cual los cresoles se formarían como productos primarios a partir de anisol por esta vía.

La formación de fenol, como se mencionó anteriormente, puede ocurrir por distintos mecanismos: por desproporción del anisol produciendo además metilanosoles (Reacción 8) o bien, por descomposición del anisol en fenol y productos olefínicos (Reacción 9). Los resultados de las Figuras V-8 y V-9 ($S_{\text{fenol}} = 55\%$ y $S_{\text{MA+xilenoles}} = 18\%$ sobre HBEA y $S_{\text{fenol}} = 59\%$, $S_{\text{MA}} = 20\%$ y $S_{\text{xilenoles}} = 0\%$ sobre HZSM5) muestran que la S_{fenol} sobre ambos catalizadores es mayor que la suma de las selectividades hacia

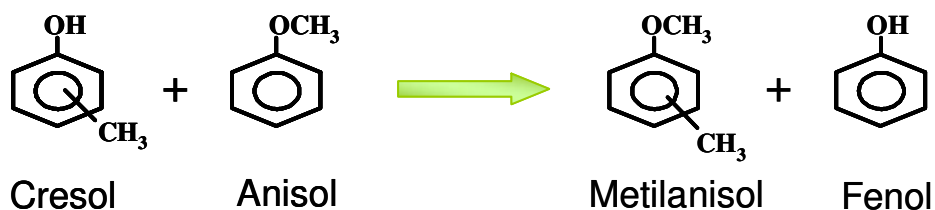
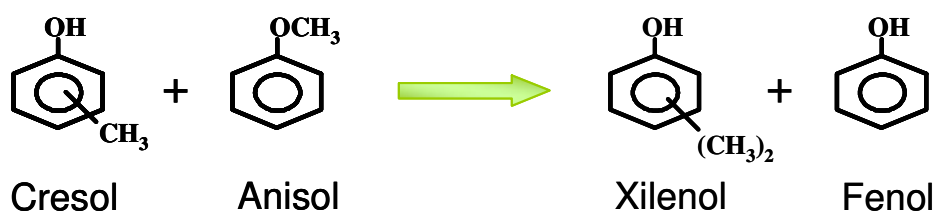
metilanosoles y xilenoles (los cuales pueden formarse a partir de los metilanosoles), indicando que existe una ruta alternativa para la formación de fenol que no produzca de manera conjunta metilanosoles. De esta manera puede inferirse que la Reacción 9 ocurre efectivamente sobre ambos sólidos. Algunos autores han observado también una mayor formación de fenol respecto de la cantidad de metilanosoles y lo atribuyen a que el anisol puede dealquilarse para formar nuevamente fenol y una gran variedad de hidrocarburos según la Reacción 9 [5, 7].

En presencia de fenol (formado en este caso como producto primario a partir de anisol) se pueden formar cresoles por una segunda ruta alternativa (Reacción 10). De esta manera, los cresoles se formarían como productos primarios a partir de anisol (Reacción 7) y como productos secundarios vía anisol/fenol. Cabe aclarar que el isómero *m*-cresol (cuya formación fue prácticamente despreciable en las condiciones de reacción utilizadas) se forma por isomerización de *o*- y *p*-cresol y sería entonces, un producto secundario o terciario de reacción en estas experiencias.

De manera similar a nuestros resultados de las Figuras V-5 y V-6, Marczewski et al. [5] encontraron que al alimentar anisol puro a 473 K sobre zeolita HY ultraestable se obtiene una mayor selectividad hacia fenol que hacia cresoles. Además, constataron que el fenol es un producto primario de reacción mientras que los cresoles son productos secundarios. Este resultado estaría indicando que la isomerización directa de anisol a cresoles o rearrreglo intramolecular (Reacción 7) no ocurriría sobre las zeolitas ácidas mencionadas, sino que los cresoles se formarían por alquilación de fenol con anisol (Reacción 10).

Reacción 10: Formación de *o*- y *p*-cresol por alquilación de fenol con anisol

Adicionalmente, el anisol podría reaccionar con los cresoles formados para dar metilanol junto con fenol (Reacción 11) o xilenoles y fenol (Reacción 12), mediante una reacción de alquilación siendo el anisol el agente alquilante.

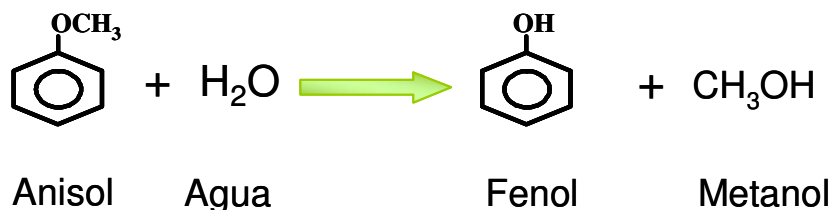
Reacción 11: O-alquilación de cresoles con anisol**Reacción 12:** C-alquilación de cresoles con anisol

Por último, se plantean a continuación las reacciones que pueden ocurrir entre los metilanoles formados a partir del anisol. La primera de estas reacciones (Reacción 13) nos muestra cómo los metilanoles pueden formar olefinas, de manera similar a la Reacción 9, donde era el anisol el precursor de estas olefinas.

La Reacción 14 contempla la transformación de metilanosoles en xilenoles mediante un rearrreglo intramolecular, mientras que según la Reacción 15, los xilenoles podrían formarse por alquilación de cresoles con metilanosoles.

Por otra parte, no se formó metanol ni dimetiléter durante los ensayos con metanol sobre ambas zeolitas. La presencia de estos compuestos podría ser un indicio de la presencia de agua en el medio de reacción, lo cual podría provocar la hidrólisis del anisol (Reacción 16).

Reacción 16: Hidrólisis de anisol



ii) Resultados alimentando mezclas de anisol y fenol

Se realizaron ensayos catalíticos sobre HBEA y HZSM5 alimentando una mezcla fenol/anisol de composición molar 3:1, siendo la presión parcial de anisol en la alimentación, la temperatura de reacción y los tiempos de contacto empleados los mismos que en las experiencias anteriores.

El cálculo de la conversión de anisol y las selectividades hacia los distintos productos resultó un poco más complejo en este caso, debido a que el fenol es tanto reactivo como producto. Por ese motivo, a continuación se explica cómo se calcularon dichos valores.

La conversión de anisol se calculó según la Ecuación 1:

$$X_{\text{anisol}} = \frac{n_{\text{productos}}}{n_{\text{anisol}}^0} = \frac{n_{\text{productos}}^{\text{exceptofenol}} + n_{\text{fenolproducido}}}{n_{\text{anisol}}^0} \quad \text{Ecuación V-6}$$

$$n_{\text{fenolproducido}} = n_{\text{fenol}}^{\text{totales}} - n_{\text{fenol}}^0 \quad \text{Ecuación V-7}$$

Donde,

X_{anisol} : conversión de anisol

$n_{\text{productos}}^{\text{exceptofenol}}$: número de moles de todos los productos de reacción formados sin considerar el fenol

$n_{\text{fenolproducido}}$: moles de fenol formados como producto

n_{anisol}^0 : moles de anisol en la alimentación

n_{fenol}^0 : moles de fenol en la alimentación

$n_{\text{fenol}}^{\text{totales}}$: moles de fenol totales a la salida del reactor (incluye el fenol alimentado que no reaccionó y el fenol formado como producto de ciertas reacciones)

Como la solución alimentada tenía una composición molar Fenol/Anisol 3:1 ($n_{\text{fenol}}^0 = 3 \cdot n_{\text{anisol}}^0$) podemos arribar a la Ecuación V-8.

$$n_{\text{fenolproducido}} = n_{\text{fenol}}^{\text{totales}} - 3 \cdot n_{\text{anisol}}^0 \quad \text{Ecuación V-8}$$

Además, podemos calcular los moles de anisol en la alimentación a partir de los productos medidos a la salida del reactor (Ecuación V-9).

$$n_{\text{anisol}}^0 = n_{\text{anisol}}^{\text{salida}} + n_{\text{productos}}^{\text{exceptofenol}} + n_{\text{fenolproducido}} = n_{\text{anisol}}^{\text{salida}} + n_{\text{productos}}^{\text{exceptofenol}} + n_{\text{fenol}}^{\text{totales}} - 3 \cdot n_{\text{anisol}}^0$$

Ecuación V-9

Por lo tanto, los moles de anisol alimentadas puede calcularse mediante la Ecuación V-10:

$$n_{\text{anisol}}^0 = \frac{n_{\text{anisol}}^{\text{salida}} + n_{\text{productos}}^{\text{exceptofenol}} + n_{\text{fenol}}^{\text{totales}}}{4} \quad \text{Ecuación V-10}$$

De esta manera, reemplazando la Ecuación V-10 en la Ecuación V-6, podemos calcular la conversión de anisol para cualquier tiempo.

$$X_{\text{ansol}} = \frac{n_{\text{productos}}}{n_{\text{ansol}}^0} = \frac{n_{\text{productos}}^{\text{exceptofenol}} + n_{\text{fenolproducido}}}{\frac{n_{\text{ansol}}^{\text{salida}} + n_{\text{productos}}^{\text{exceptofenol}} + n_{\text{fenol}}^{\text{totales}}}{4}} \quad \text{Ecuación V-11}$$

Cabe recordar que las moles de un dado producto i se calculan a partir de las áreas cromatográficas de los diferentes reactivos y/o productos afectadas por su respectivo peso molecular y factor de respuesta cromatográfico, calculados en el Capítulo IV.

$$n_i = \frac{A_i}{f_i \cdot PM_i} \quad \text{Ecuación V-12}$$

Donde,

A_i : área del pico cromatográfico obtenido para el producto i [unidades de área]

f_i : factor cromatográfico del producto i [área/g]

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

Por último, la selectividad hacia cada uno de los productos se calculó según la Ecuación V-13:

$$S_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{Ecuación V-13}$$

S_i : selectividad del producto i

n_i : moles formadas del producto i

$\sum n_i$: moles de todos los productos formados

En el caso particular del fenol, que es tanto reactivo como producto, la selectividad se calculó de acuerdo a la Ecuación V-14:

$$S_{\text{fenol}} = \frac{n_{\text{fenol}}^{\text{producido}}}{\sum n_i} = \frac{n_{\text{fenol}}^{\text{totales}} - 3 \cdot n_{\text{anisol}}^0}{n_{\text{productos}}^{\text{exceptofenol}} + n_{\text{fenol}}^{\text{producido}}} = \frac{n_{\text{fenol}}^{\text{totales}} - 3 \cdot \frac{n_{\text{anisol}}^{\text{salida}} + n_{\text{productos}}^{\text{exceptofenol}} + n_{\text{fenol}}^{\text{totales}}}{4}}{n_{\text{productos}}^{\text{exceptofenol}} + n_{\text{fenol}}^{\text{totales}} - 3 \cdot \frac{n_{\text{anisol}}^{\text{salida}} + n_{\text{productos}}^{\text{exceptofenol}} + n_{\text{fenol}}^{\text{totales}}}{4}}$$

Ecuación V-14

En las Figuras V-10 y V-11 se muestran los resultados obtenidos.

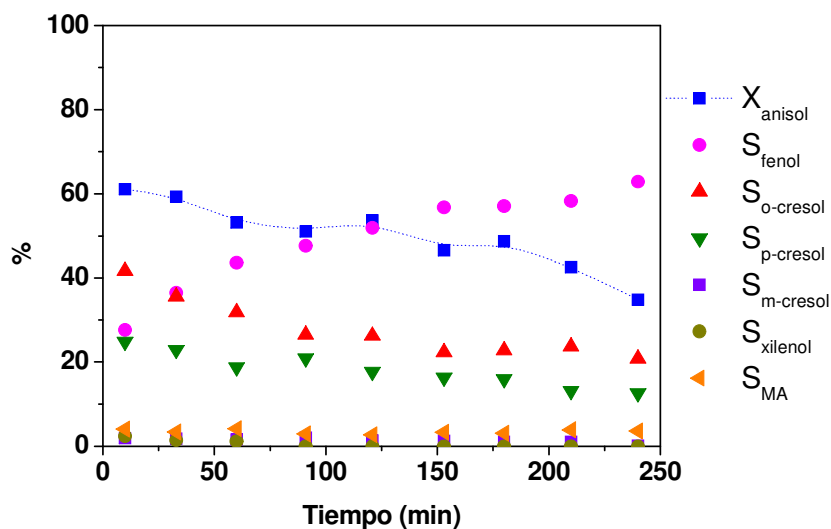


Figura V-10. Conversión de anisol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HBEA

[473 K, Alimentación: Fenol/Anisol 3:1, $P_{\text{anisol}} = 10^{-2}$ atm, $P_{\text{total}} = 1$ atm,

$W / F_A^0 = 27$ g h/mol].

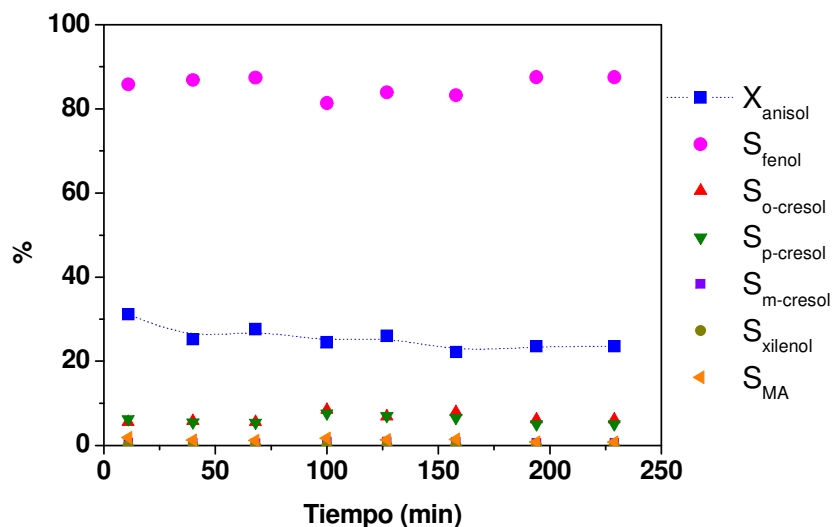


Figura V-11. Conversión de anisol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HZSM5

[473 K, Alimentación: Fenol/Anisol 3:1, $P_{\text{anisol}} = 10^{-2}$ atm, $P_{\text{total}} = 1$ atm,

$$W / F_A^0 = 112 \text{ g h/mol}].$$

Nuevamente se observa que el anisol se transforma más sobre la zeolita HBEA que sobre HZSM5. Comparando con las experiencias realizadas con anisol puro (Figura V-8 y V-9) se observa que las conversiones iniciales de anisol resultaron similares a las obtenidas en las Figuras V-10 y V-11 sobre ambos sólidos. Sin embargo, la desactivación observada al coalimentar fenol/anisol fue menor que al alimentar anisol puro sobre ambos catalizadores. Los valores de conversión y selectividades iniciales se informan en la Tabla V-9.

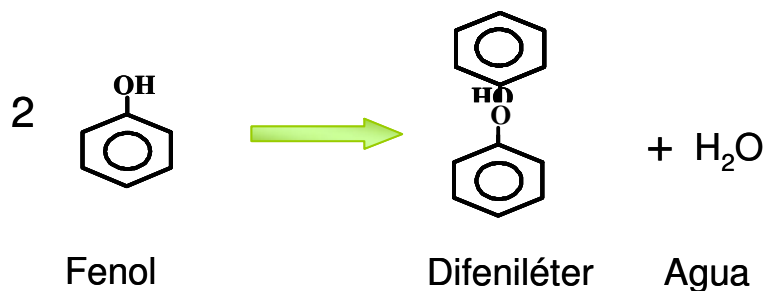
Tabla V-9. Resultados catalíticos alimentando anisol y fenol[473 K, $P_{\text{anisol}} = 10^{-2}$ atm, $P_{\text{total}} = 1$ atm, Fenol/Anisol 3:1]

Catalizador	$X_{\text{Anisol}}(t=0)$ (%)	Selectividad a $t = 0$ (%)					
		Fenol	<i>o</i> - cresol	<i>m</i> - cresol	<i>p</i> - cresol	Xilenoles	MA
HBEA	61	24	45	3	24	0	4
HZSM5	31	85	6	1	6	0	2

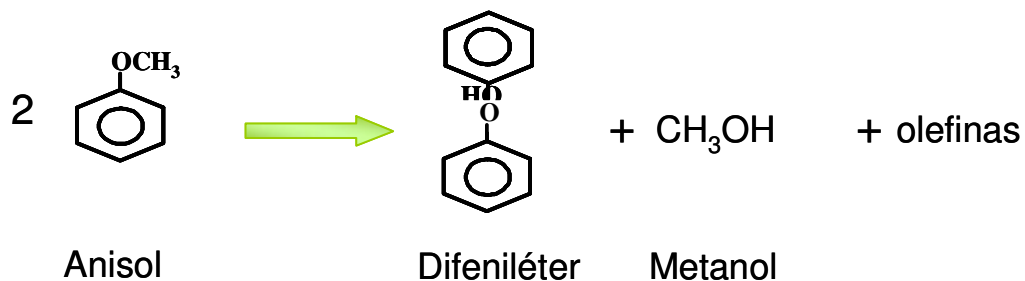
Sobre zeolita HBEA, se observa un marcado aumento en la formación de cresoles, obteniéndose una $S_{\text{o-cresol}} = 45 \%$ y $S_{\text{p-cresol}} = 24 \%$ respecto de los ensayos alimentando únicamente anisol. Además, la formación de metilanosoles fue levemente menor y no se formaron xilenoles. La ausencia de xilenoles puede deberse a que no se forman cantidades importantes de metilanosoles que luego podrían transformarse en xilenoles según las Reacciones 14 y 15. La selectividad a fenol aumenta con el tiempo de reacción mientras que las selectividades hacia *o*- y *p*-cresol disminuyen. De esta manera, los cresoles pueden ahora formarse como productos primarios por dos mecanismos distintos: rearreglo intramolecular de anisol (Reacción 7) o por transformación de anisol en cresoles en presencia de fenol (Reacción 10). Al alimentar ambos reactivos, se favoreció la formación de cresoles sobre HBEA, tal como era de esperar. Adicionalmente, la desproporción de anisol para formar metilanosoles y fenol (Reacción 8) se encuentra claramente desfavorecida debido a la alimentación de fenol, el cual es uno de los productos de dicha reacción. Además de los productos de reacción esperados (cresoles, fenol, xilenoles y metilanosoles), cabe destacar que se detectó, con ambos catalizadores, la presencia de pequeñas cantidades de olefinas pesadas, quienes podrían desactivar el catalizador por formación de coque. En este caso, la menor desactivación observada al coalimentar fenol respecto de la observada en las

experiencias alimentando únicamente anisol, concuerda con la presencia de menores cantidades de productos olefínicos. Por lo tanto, la descomposición de anisol en fenol y olefinas (Reacción 9), estaría más impedida al coalimentar anisol y fenol que en las experiencias alimentando sólo anisol sobre ambos catalizadores. Por último, se proponen dos reacciones adicionales que podrían ocurrir en presencia de fenol o anisol (Reacciones 17 y 18) y que conduce a la formación de difeniléter junto con otros productos. Varios autores [8, 9] han informado la presencia de difeniléter entre los productos de reacción.

Reacción 17: Formación de difeniléter a partir de fenol



Reacción 18: Formación de difeniléter a partir de anisol



La zeolita HZSM5 presentó un comportamiento diferente comparado con HBEA. En efecto, la selectividad hacia fenol sobre HZSM5 se mantuvo constante durante las 4 h de reacción ($S_{\text{fenol}} = 85\%$) siendo mayor que cuando se alimentó anisol puro mientras que la selectividad hacia cresoles no mejoró respecto de dicha reacción, manteniéndose significativamente menor que sobre HBEA. Es decir, las Reacciones 7 y

10 de formación de cresoles están desfavorecidas sobre HZSM5 comparadas con HBEA. Particularmente, la Reacción 10 (formación de cresoles por alquilación de fenol con anisol) es una reacción entre dos moléculas aromáticas que involucra intermediarios voluminosos, la cual podría encontrarse impedida dentro de los estrechos canales de la zeolita HZSM5. La selectividad inicial hacia la formación de metilansoles fue del 2 % mientras que cuando se alimenta anisol puro se alcanzó un valor del 20 %. Es decir, la presencia de fenol en la alimentación inhibe la reacción de desproporción de anisol (Reacción 8) conducente a metilansoles debido a que es también un producto de reacción. Además, al coalimentar una solución fenol/anisol de relación molar 3:1, el exceso de fenol provoca un efecto de dilución entre las moléculas de anisol que dificulta la reacción de desproporción (es más difícil que se encuentren dos moléculas de anisol para reaccionar entre sí).

Finalmente, cabe mencionar que en estas experiencias (empleando tanto zeolita HBEA como HZSM5) tampoco se detectó metanol o dimetiléter atribuible a la presencia de agua en el medio de reacción.

iii) Resultados alimentando mezclas de anisol y metanol

Se ensayaron también las mismas zeolitas en reacción entre anisol y metanol. Para dichas experiencias se alimentó una solución de Metanol/Anisol de relación molar 5:1 siendo la presión parcial de anisol, la temperatura de reacción y los tiempos de contactos los mismos que los empleados en las dos experiencias anteriores. En las Figuras V-12 y V-13 se presentan los resultados obtenidos.

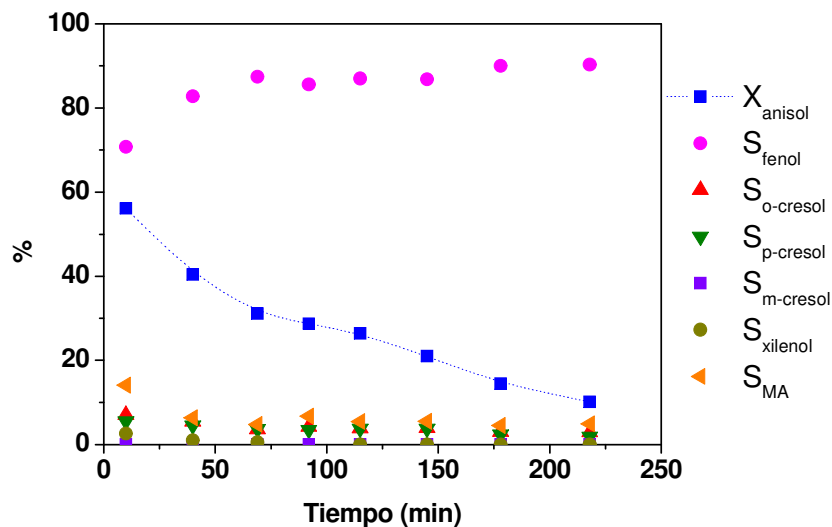


Figura V-12. Conversión de anisól y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HBEA

[473 K, Alimentación: Metanol/Anisól 5:1, $P_{\text{anisól}} = 10^{-2}$ atm, $P_{\text{total}} = 1$ atm,

$$W / F_A^0 = 27 \text{ g h/mol}].$$

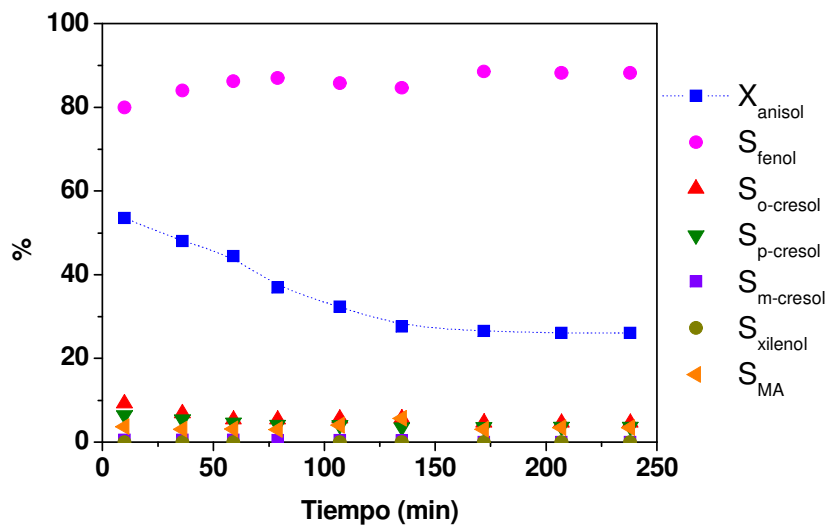


Figura V-13. Conversión de anisól y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HZSM5

[473 K, Alimentación: Metanol/Anisól 5:1, $P_{\text{anisól}} = 10^{-2}$ atm, $P_{\text{total}} = 1$ atm,

$$W / F_A^0 = 112 \text{ g h/mol}].$$

Ambos catalizadores presentaron similar conversión inicial de anisol (60 %) y mostraron una rápida desactivación, lo cual puede atribuirse a la presencia de grandes cantidades de metanol en la alimentación que conduce a una gran variedad de precursores de coque. El producto mayoritario de reacción fue, en ambos casos, fenol. Inicialmente se obtuvieron $S_{\text{fenol}}^0 > 70 \%$ pero luego de aproximadamente 1 h de reacción dicha selectividad fue cercana al 90 %.

Las conversiones y selectividades iniciales se informan en la Tabla V-10.

Tabla V-10. Resultados catalíticos alimentando anisol y metanol

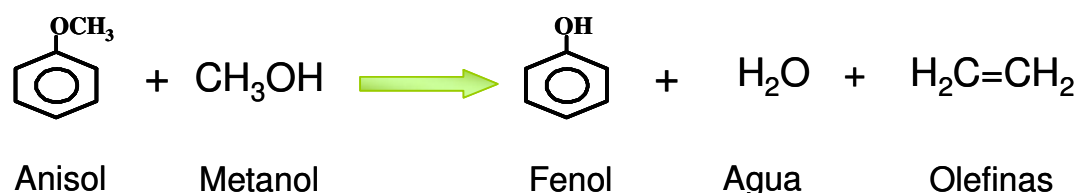
[473 K, $P_{\text{ansol}} = 10^{-2}$ atm, $P_{\text{total}} = 1$ atm, Metanol/Anisol 5:1]

Catalizador	$X_{\text{Anisol}}(t=0)$ (%)	Selectividad a $t = 0$ (%)					
		Fenol	<i>o</i> - cresol	<i>m</i> - cresol	<i>p</i> - cresol	Xilenoles	MA
HBEA	60	72	6	0	6	0	16
HZSM5	60	80	9	0	7	0	4

El fenol proviene fundamentalmente de la descomposición del anisol en fenol y olefinas. Estos productos pueden formarse según la Reacción 9 o, como en este caso las moléculas de anisol se encuentran probablemente rodeadas de moléculas de metanol debido a la elevada concentración del alcohol (se alimentó una solución de metanol/anisol 5:1), podrían formarse también mediante la Reacción 19. En este último caso, una molécula de anisol reaccionaría con una molécula de metanol para formar fenol, agua y olefinas. Adicionalmente, parte del fenol también podría formarse a partir de la desproporción del anisol según la Reacción 8 (pero la cantidad de fenol formada por esta ruta sería igual a la cantidad de metilanosoles que es mucho menor), o por

alquilación de cresoles con anisol (Reacciones 11 y 12) aunque estas rutas serían menos probables que las anteriores.

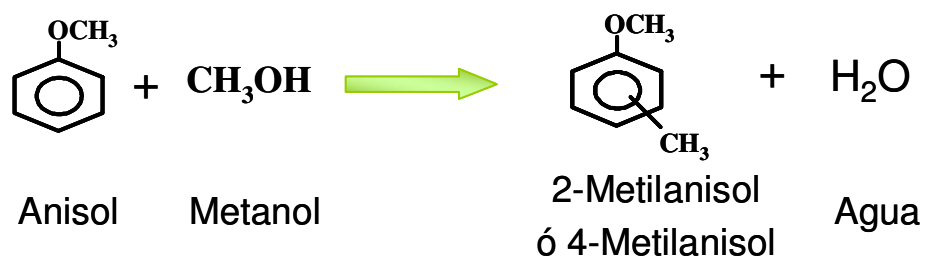
Reacción 19: Formación de fenol y olefinas a partir de anisol y metanol



Otros autores [3] realizaron experiencias sobre sólidos ácidos alimentando anisol y metanol y encontraron que sobre HZSM5 y HY se produce fenol como producto mayoritario y sólo pequeñas cantidades de metilanoles.

Por otra parte, la formación de cresoles puede ocurrir mediante un rearrreglo intramolecular de anisol (Reacción 7) o por alquilación del fenol formado con anisol (Reacción 10).

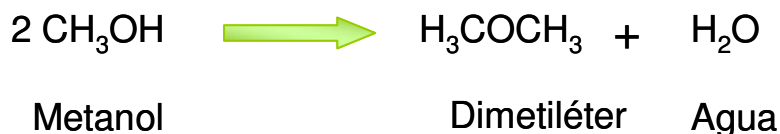
Debido a la presencia de metanol en la alimentación, la formación de metilanoles podría verse promovida respecto de las experiencias alimentando sólo anisol, tal como ocurre en el caso de la zeolita HBEA. En este caso, los metilanoles se forman como productos primarios de la reacción entre ambos reactivos según la Reacción 20.

Reacción 20: Alquilación de anisol con metanol

Paralelamente, los metilanoles pueden formarse por desproporción del anisol (Reacción 8) o por alquilación de cresoles con anisol (Reacción 11). Esta última reacción forma también fenol, el cual es el producto mayoritario de nuestras experiencias, pero como se mencionó antes, la principal ruta de formación de fenol sería por descomposición del anisol (Reacciones 9 y 19).

Por otra parte, no se formaron xilenoles lo cual podría deberse a la escasa formación de cresoles. De hecho, la formación de xilenoles a partir de cresoles podría ocurrir mediante dos vías: por alquilación de cresoles con metanol (Reacción 6) o por alquilación de los cresoles con metilanoles (Reacción 15). De esta manera, al no formarse grandes cantidades de cresoles, estas dos reacciones consecutivas no conducen a la formación de xilenoles en este caso.

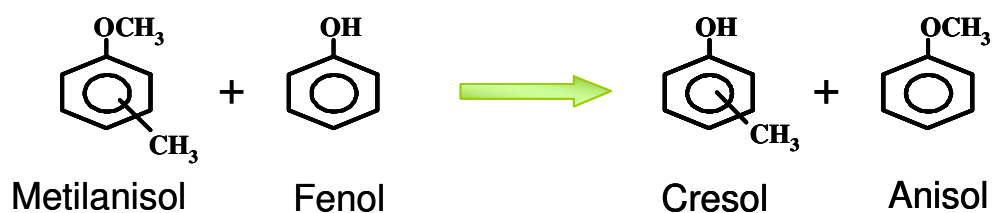
Además, como se alimenta metanol y se está trabajando con sólidos ácidos, es de esperar que se forme dimetiléter, producto de la condensación de dos moléculas de metanol seguida de la pérdida de una molécula de agua (Reacción 21). De hecho, en ambas experiencias se observó la presencia de este compuesto, lo cual nos indica que por cada mol de dimetiléter se forma paralelamente un mol de agua.

Reacción 21: Deshidratación de metanol

Los resultados obtenidos con HZSM5 nos indican que la selectividad hacia metilanosoles por alquilación de anisol con metanol no fue mayor que cuando se alimentó anisol puro a pesar de que la conversión fue prácticamente el doble. La formación de cresoles estuvo favorecida respecto de la de metilanosoles lo cual puede deberse a que los metilanosoles podrían descomponerse en presencia de fenol para dar cresoles y anisol (Reacción 22).

Al igual que lo observado con HBEA, el fenol fue el producto mayoritario el cual se forma mediante las mismas reacciones explicitadas para el caso de HBEA.

Marczewski et al. [3] han observado que al alimentar una solución equimolecular de metanol y anisol sobre zeolita HY ultraestable a 473 K, se obtuvieron cantidades similares de fenol y metilanosoles lo cual es consistente con la reacción de desproporción planteada. No obstante, cuando se empleó zeolita HZSM5 se observaron mayores cantidades de fenol que de metilanosoles lo cual según los autores, se debe a que la reacción de desproporción involucra intermediarios voluminosos los cuales no caben en los estrechos canales de esta zeolita.

Reacción 22: Descomposición de metilanosoles en presencia de fenol

V.5.4. Esquema de reacción

En base a los resultados obtenidos de las experiencias realizadas (alquilación de fenol con metanol, experiencias alimentando anisol puro, anisol y fenol, anisol y metanol y, cresol y metanol) podemos proponer los esquemas de reacción de las Figuras V-14 y V-15. En la Figura V-14 se muestra el esquema de reacción completo para la alquilación de fenol con metanol sobre HBEA mientras que en la Figura V-15 se muestra el esquema de reacción propuesto para HZSM5.

El metanol reacciona con fenol mediante dos mecanismos paralelos:

- por O-alquilación de fenol (alquilación del grupo OH) se obtiene anisol y
- por C-alquilación directa (alquilación del anillo aromático) se obtiene *o*- y *p*-cresol.

El *o*-cresol y *p*-cresol pueden formarse también por transformación del anisol formado ya sea mediante un rearrreglo intramolecular o por alquilación de otra molécula de fenol con anisol. Por su parte, el *m*-cresol se obtiene como producto secundario de reacción por isomerización del *o*- y *p*-cresol.

Las experiencias adicionales realizadas con anisol para identificar los productos formados a partir de este reactivo nos permitieron esclarecer el complejo esquema de reacciones derivadas de anisol que incluyen:

- Formación de *o*-cresol y *p*-cresol a partir de anisol por isomerización directa (Reacción 7) o por alquilación de fenol con anisol (Reacción 10).
- Formación de fenol y olefinas por descomposición de anisol (Reacción 9).
- Desproporción del anisol conducente a la formación de fenol y metanisoles (Reacción 8).
- Alquilación de anisol con metanol para formar metilisoles (Reacción 19).
- Hidrólisis del anisol formado para obtener fenol y metanol (Reacción 16).

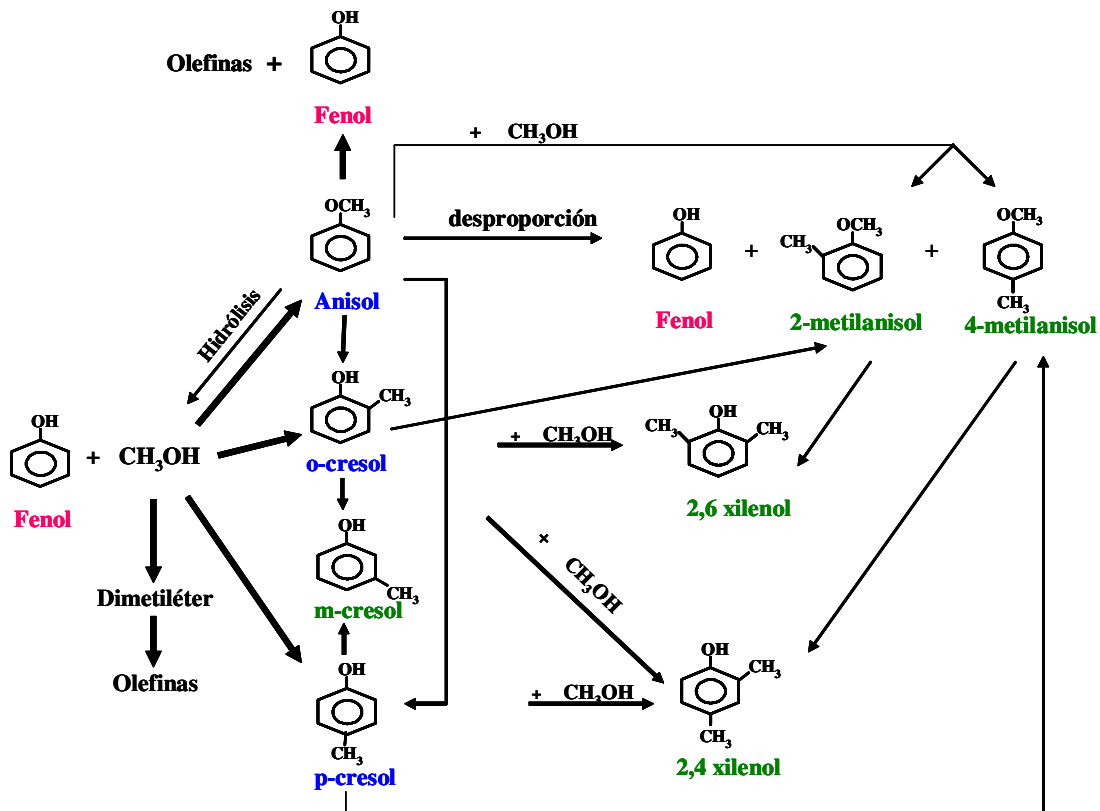


Figura V-14. Esquema de la alquilación de fenol con metanol a 473 K sobre HBEA

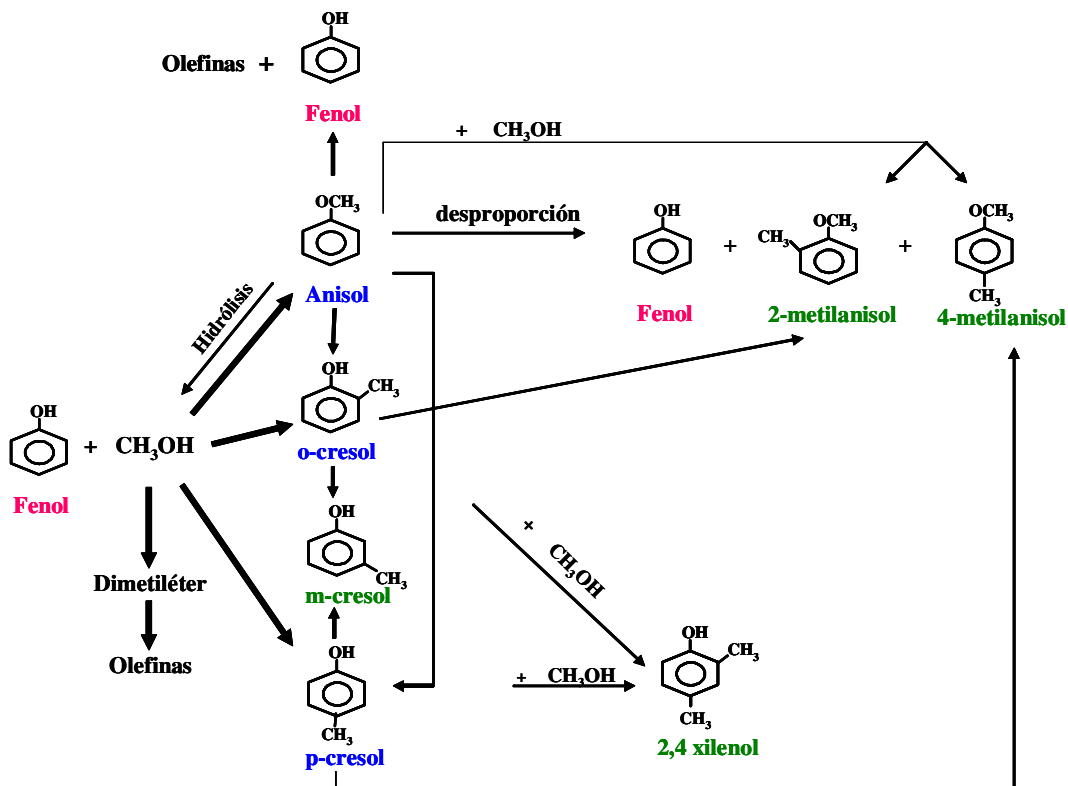


Figura V-15. Esquema de la alquilación de fenol con metanol a 473 K sobre HZSM5

Sobre ninguno de los dos catalizadores (HBEA y HZSM5) fue despreciable la descomposición de anisol en fenol y olefinas tal como se discutió previamente al analizar los resultados de las experiencias alimentando anisol. Estas olefinas conducirían finalmente a la desactivación de los catalizadores por formación de coque. Adicionalmente, también se forman olefinas a partir de metanol tal como se indica en las Figuras V-14 y V-15. Tal como se mencionó anteriormente, es bien sabido que el metanol sobre catalizadores ácidos se deshidrata para dar dimetiléter, el cual posteriormente se transforma en una amplia variedad de compuestos olefínicos.

La conversión de anisol fue mayor sobre HBEA que sobre HZSM5 lo cual se observó tanto en las experiencias de alquilación de fenol con metanol (Figuras V-2 y V-4) como en las experiencias con anisol (Figuras V-5 y V-6). En particular, la transformación de anisol en cresoles o metilanoles se encuentra más impedida sobre HZSM5 que sobre HBEA debido a sus poros de menor tamaño.

Las experiencias realizadas alimentando cresol y metanol nos indican que los xilenoles (productos dialquilados) pueden formarse mediante dos vías:

- por alquilación de cresoles con metanol o,
- por transformación de los metilanoles formados.

Sin embargo, durante la reacción de alquilación de fenol con metanol, los xilenoles se formarían casi exclusivamente a partir de cresoles ya que la formación de metilanoles fue siempre muy baja. Respecto de los xilenoles formados, cabe remarcar que sobre éstos sólidos se forman sólo 2,4 y 2,6-xilenol debido a la capacidad direccionante hacia las posiciones *orto* y *para* del grupo OH del fenol. Sobre HBEA, que fue el catalizador más activo, se obtuvieron cantidades de xilenoles significativas ($S^{\circ}_{\text{xilenoles}} = 42\%$ para $X^{\circ}_{\text{fenol}} = 85\%$) mientras que sobre HZSM5 la formación de xilenoles fue mucho menor siendo el isómero 2,4-xilenol el único formado. De esta

manera se verifica que la zeolita HZSM5 estaría provocando un efecto de selectividad de forma impidiendo la formación de productos que involucren intermediarios voluminosos (como por ejemplo, la desproporción de anisol, la alquilación de fenol con anisol, etc) y favoreciendo la formación de 2,4-xilenol dentro de los isómeros de xilenol posibles debido a su menor tamaño (Figura V-7).

Finalmente, los metilanosoles pueden formarse también mediante dos vías:

- a partir de anisol, ya sea por C-alquilación de anisol con metanol o por desproporción
- a partir de cresoles, mediante una O-alquilación.

De todas formas, cabe remarcar que durante las reacciones de alquilación de fenol con metanol las cantidades de metilanosoles fueron siempre muy bajas.

V.6. Propiedades ácidas, estructura de poros y comportamiento catalítico

La alquilación de fenol con metanol sobre catalizadores sólidos ácidos depende fuertemente de la densidad, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales según se deduce de los resultados presentados en la Tabla V-4 y de la bibliografía existente [4, 10].

Específicamente, la adsorción de las moléculas de fenol y metanol depende de la naturaleza de los sitios ácidos. En efecto, según se informa en la bibliografía consultada [11], el agente alquilante podría formarse tanto sobre sitios ácidos de Lewis como de Brönsted. Es decir, el metanol se adsorbería sobre un sitio ácido según se esquematiza en las Figuras V-16 y V-17, para formar el agente alquilante, el cual posteriormente reacciona con la molécula de fenol. Por su parte, la adsorción de fenol depende fuertemente del tipo de sitio ácido [4] y sería más débil que la adsorción de metanol. Se

ha informado que sobre sitios ácidos de Lewis se forma un intermediario fenolato lineal vía la adsorción de fenol a través del átomo de oxígeno [10], mientras que sobre sitios ácidos de Brönsted, el fenol se adsorbe planarmente mediante los electrones π del anillo aromático [11, 12]. En la Figura V-18 se esquematiza los distintos modos de adsorción de fenol sobre sitios ácidos.

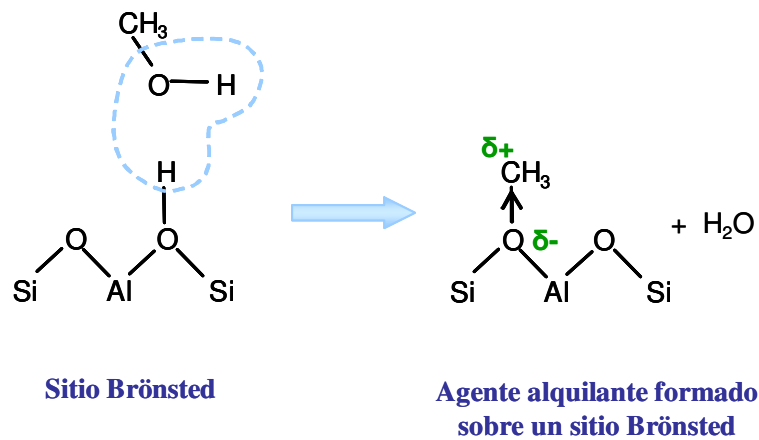


Figura V-16. Formación del agente alquilante sobre sitios ácidos de Brönsted

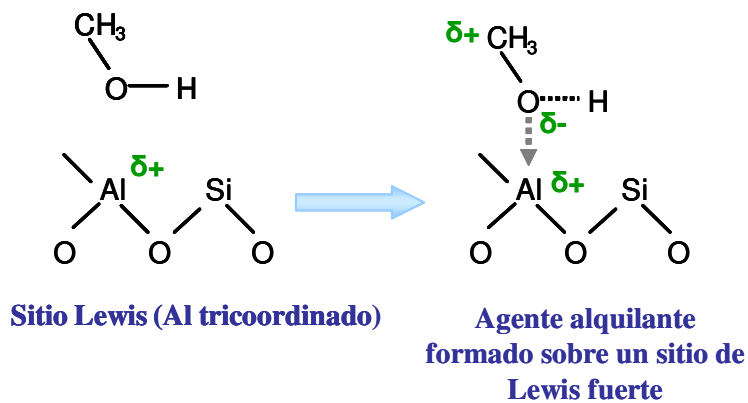


Figura V-17. Formación del agente alquilante sobre sitios ácidos de Lewis

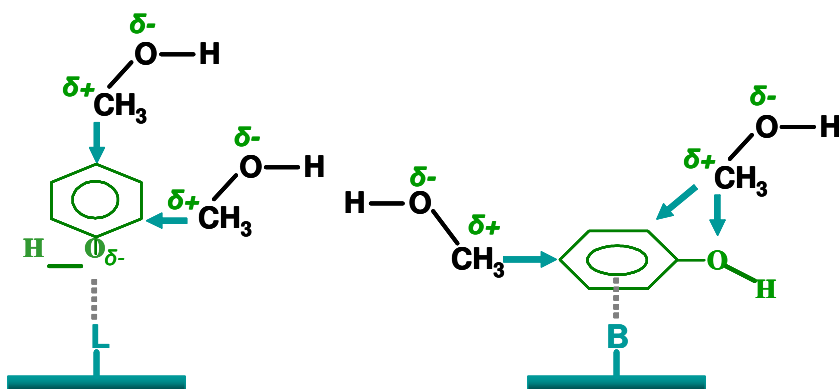


Figura V-18. Adsorción de la molécula de fenol sobre sitios ácidos de Lewis (L) y de Brønsted (B)- Ataque del agente alquilante

Analizando en forma conjunta los resultados de actividad catalítica (Tabla V-4) y las propiedades ácidas de los catalizadores estudiados (Tablas IV-9 y IV-10 del Capítulo IV), puede inferirse que sólidos conteniendo exclusivamente sitios ácidos Brønsted fuertes como es el caso de HPA/SiO₂, no promueven eficientemente la obtención de cresoles por C-alquilación directa del fenol con metanol ni indirectamente vía anisol. Efectivamente, la muestra HPA/SiO₂ produce principalmente anisol (Tabla V-4), indicando que la O-alquilación está favorecida sobre este tipo de material. Análogamente, Santacesaria et al. [4] encontraron que sobre Nafion H, una resina sulfónica perfluorada que contiene sólo sitios superácidos de Brønsted, la selectividad a anisol fue mayor al 80 % para una conversión de fenol del 35 % a 473 K. Se cree que los sitios protónicos de la muestra HPA/SiO₂ pueden interaccionar fuertemente con el anillo aromático del fenol adsorbido planarmente (Figura V-18) dejando de esta forma, el oxígeno del grupo hidroxilo libre para poder ser atacado por el agente alquilante formado a partir de metanol sobre otro sitio protónico. En otros términos, puede postularse que sobre HPA/SiO₂ no puede formarse el intermediario fenolato lineal vía la adsorción de fenol a través del átomo de oxígeno, lo cual ocurre sobre sitios ácidos de

Lewis (Figura V-18) y que conducen a una selectiva C-alkilación en la posición *orto* (mecanismo de reacción preferencial sobre sólidos básicos). Por lo tanto, la alquilación del anillo aromático no es favorecida sobre HPA/SiO₂ ya que como se muestra en la Tabla V-4, la selectividad hacia cresoles es baja y además la formación de xilenoles es despreciable. Por otra parte, la velocidad de isomerización de *o*- y *p*-cresol para dar *m*-cresol sobre los sitios Brønsted fuertemente ácidos de HPA/SiO₂ es mayor que para los demás catalizadores ensayados, obteniéndose un 12.5 % del isómero *meta* en la mezcla de cresoles para X_P = 20 % (Tabla V-6).

La muestra AlMCM41, que posee tanto sitios Lewis y Brønsted de moderada fuerza ácida, resultó prácticamente inactiva a 473 K. Similarmente, Bhattacharyya et al. [13] informaron que se requieren altas temperaturas para obtener conversiones de fenol significativas sobre AlMCM41. Otros autores [4, 5] han informado que la velocidad de metilación de fenol sobre alúmina, que es un sólido que posee también acidez moderada, es muy baja a 473 K. Todos estos resultados muestran que se requieren sitios fuertemente ácidos para activar las moléculas de fenol y metanol a temperaturas relativamente bajas.

La muestra NaY, la cual presenta únicamente sitios ácidos de Lewis (Figura IV-29 del Capítulo IV), también mostró una baja actividad a 473 K (X_P = 0.3 %). Este comportamiento nos permite afirmar que la presencia de únicamente sitios Lewis de acidez moderada (o débil) no es suficiente para obtener altos rendimientos a cresoles. De manera similar, la muestra NaZSM5, que contiene muy pocos sitios ácidos de Brønsted (3 veces menos que la forma protónica) y de baja fuerza, mostró baja actividad (X_P = 7.7 %) a 473 K (Tabla V-4).

Con respecto a las demás zeolitas ensayadas en reacción, los sólidos HBEA y HY que poseen tanto sitios ácidos de Lewis y Brønsted fuertes, fueron los catalizadores

más activos según se informó en la Tabla V-4, pero HY se desactivó drásticamente. Con esta zeolita (HY) se obtuvo una conversión de fenol a tiempo cero de 73 %, pero luego de 1 h de reacción la conversión cayó hasta un valor menor al 1 %. Probablemente, la estructura característica de esta zeolita con grandes cavidades y la presencia de gran cantidad de sitios ácidos superficiales fuertes, sean los factores responsables de esta drástica desactivación.

Por su parte, la zeolita HBEA presentó también una desactivación inicial significativa, atribuida a la formación de carbón sobre los sitios ácidos fuertes, pero luego de la segunda hora de reacción, la conversión se mantuvo aproximadamente constante (32 %). La distribución de productos sobre este sólido fue similar a la obtenida sobre HY, mostrando particularmente una considerable formación de xilenoles (13 % sobre HY y 11.5 % sobre HBEA para una $X_p = 20$ %). Por el contrario, la zeolita HZSM5 mostró una menor conversión de fenol (35 %) y menor formación de productos voluminosos tales como xilenoles.

Según las experiencias de TPD de NH_3 realizadas, la muestra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó mayor cantidad de sitios ácidos que la zeolita HBEA y HZSM5 (Tabla IV-9 del Capítulo IV), aunque la densidad de sitios ácidos de Brönsted determinada mediante IR de piridina fue claramente mayor en HBEA y HZSM5, siendo la relación L/B igual a 1 para estas dos zeolitas y 3 para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta distribución y fuerza de los sitios ácidos en la zeolita HBEA y HZSM5 parece promover eficientemente la metilación del fenol. Por otra parte, la velocidad de C-alkilación de fenol fue marcadamente mayor sobre HBEA, HZSM5 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que sobre HPA/ SiO_2 , lo que indica que la formación de cresoles se ve favorecida por la presencia simultánea de sitios ácidos de Brönsted y de Lewis.

Por lo expuesto anteriormente y de acuerdo a lo informado en bibliografía [1],

podemos concluir que la formación de cresoles en general, y *p*-cresol en particular, se ve favorecida por la presencia conjunta de sitios ácidos de Lewis y Brönsted fuertes. De esta forma, los catalizadores más promisorios en esta etapa del análisis son las muestras HBEA, HZSM5 y SiO₂-Al₂O₃.

En la Tabla V-11 se muestran las velocidades iniciales de conversión de fenol (expresadas como mmoles de fenol convertidas/ g catalizador h y mmoles de fenol convertidas/ sitio ácido h) sobre HBEA, HZSM5, SiO₂-Al₂O₃ calculadas como la pendiente al origen de las curvas de conversión de fenol en función del tiempo de contacto (Figuras V-2, V-3 y V-4).

La velocidad inicial de reacción (r_{fenol}^0) es el valor de la velocidad de reacción para conversiones tendiendo a cero ($X_{\text{fenol}} \rightarrow 0$) (Figura V-19).

En control cinético, sin limitaciones difusionales podemos escribir la ecuación de diseño correspondiente a un reactor de lecho fijo:

$$r_{\text{fenol}} = \frac{dX_{\text{fenol}}}{d\left(\frac{W}{F_{\text{fenol}}^0}\right)} \quad \text{Ecuación V-15}$$

Si se trabaja en condiciones de reactor diferencial, es decir, a bajas conversiones ($X_{\text{fenol}} < 5\%$), se considera $r_{\text{fenol}} \cong r_{\text{fenol}}^0$ y se obtiene: $r_{\text{fenol}}^0 = \frac{\Delta X_{\text{fenol}}}{(W / F_{\text{fenol}}^0)}$

En la Figura V-19 se muestra el cálculo de la velocidad inicial de reacción (r_{fenol}^0) para la zeolita HBEA a partir de la tangente inicial en la representación X_P vs W/F_P^0 .

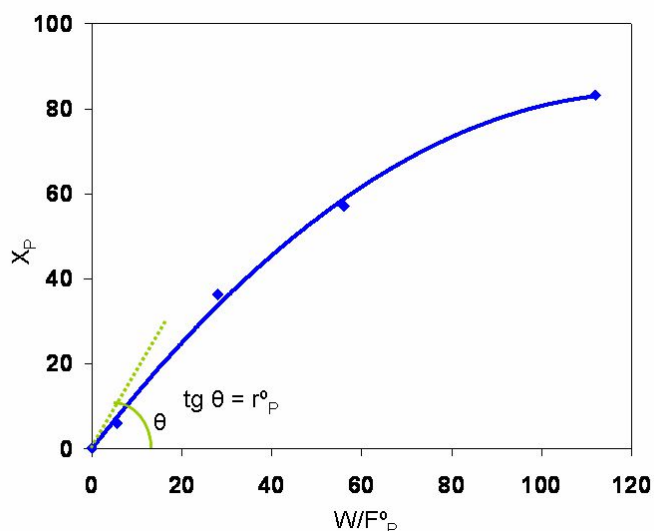


Figura V-19. Cálculo de la velocidad inicial de fenol (r_p°) sobre zeolita HBEA
[473 K, Alimentación: M/P 2:1, $P_{\text{total}} = 1 \text{ atm}$]

Tabla V-11. Velocidades iniciales de conversión de fenol
[473 K, presión total: 1 atm, M/P = 2]

Catalizador	r_{fenol}° [mmol fenol/g h]	mmol sitios ácidos / g (TPD de NH_3)	$r_{\text{fenol}}^\circ/\text{sitio ácido}$ [mmol/sitio h]
HBEA	11.68	0.500	23.36
HZSM5	4.05	0.365	11.09
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.71	1.030	3.60

La zeolita HBEA presentó la mayor velocidad de reacción de fenol expresada tanto por g de catalizador como por sitio activo mientras que con la muestra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo la menor velocidad de reacción. Con respecto a la muestra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, cabe recordar que aunque el número de sitios por g de catalizador obtenido mediante ensayos de TPD de NH_3 es mayor que el correspondiente a las zeolitas HBEA y HZSM5, estos sitios ácidos son de menor fuerza ácida tal como se probó mediante los

análisis de IR de piridina en el Capítulo IV. De esta manera los sitios presentes en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, de moderada fuerza ácida, son los responsables de la baja velocidad de reacción observada sobre este sólido (Tabla V-11), ya que tal como se concluyó anteriormente, la alquilación de fenol con metanol requiere la presencia conjunta de sitios ácidos fuertes de Lewis y Brönsted.

La zeolita HZSM5 (que posee un 27 % menos de sitios ácidos que la zeolita HBEA) resultó menos activa (por sitio ácido) que la zeolita HBEA a pesar de que la distribución de sitios L/B fue similar. Este resultado concuerda con trabajos previos que muestran que la actividad de HZSM5 en la alquilación de fenol con metanol se encuentra limitada por el consumo de cantidades significativas de metanol en reacciones secundarias y por problemas de difusión intracristalina de los productos más voluminosos tales como xilenoles y metilanosoles. Así, por ejemplo, se ha informado que la velocidad de conversión de fenol fue 7 [5], y 20 veces [1] más bajas sobre HZSM5 que sobre HY. Además, se estimó que un 65 % de metanol se transformó en productos secundarios a 523 K empleando HZSM5 [1]. En nuestro caso, se observó la formación de dimetiléter (producto de la deshidratación del metanol) e hidrocarburos al utilizar HZSM5 como catalizador, pero el metanol estuvo siempre presente en los productos de salida indicando que la reacción no estuvo limitada por la completa conversión del alcohol en reacciones secundarias. De hecho, en la experiencias realizadas con HZSM5, la conversión inicial de metanol resultó del 71 %, cuando la conversión de fenol fue del 35 % (Tabla V-4). Este resultado nos indica que gran parte del metanol es transformado en otros productos tales como dimetiléter e hidrocarburos. Sin embargo, cuando se realizaron experiencias alimentando únicamente metanol sobre HZSM5 en condiciones comparables a la de reacción (igual presión parcial de metanol, temperatura de reacción, etc.) se observó que la conversión de metanol fue del 85 %

(Tabla IV-1 del Capítulo IV). Es decir, que en presencia de fenol, disminuye la cantidad de metanol que se transforma a productos secundarios. En otras palabras, existiría una competencia entre la reacción de una molécula de fenol con una molécula de metanol (reacción de interés) y la descomposición del metanol (formación de productos no deseados) sobre sitios ácidos.

Para estos tres catalizadores seleccionados se calcularon también las velocidades iniciales de formación de los productos primarios de reacción. En la Tabla V-12 se informan las velocidades de formación de anisol, *o*-cresol y *p*-cresol calculadas como la pendiente al origen de las curvas de rendimientos en función del tiempo de contacto (Figuras V-2, V-3 y V-4).

Tabla V-12. Velocidades de formación de productos expresadas como mmol de producto/ g catalizador . h) [473 K, P_T: 1 atm, M/P = 2]

Catalizador	r_{anisol}^0	$r_{\text{o-cresol}}^0$	$r_{\text{p-cresol}}^0$	$r_{\text{C-alquilación}}^0 / r_{\text{O-alquilación}}^0$	$r_{\text{o-cresol}}^0 / r_{\text{p-cresol}}^0$
HBEA	4.971	4.205	2.508	1.35	1.68
HZSM5	1.733	1.345	0.972	1.34	1.38
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.408	1.291	1.011	1.63	1.28

La velocidad de alquilación del anillo aromático (formación de cresoles) fue siempre mayor que la velocidad de O-alquilación (formación de anisol) La relación entre ambas velocidades no varió significativamente entre los 3 catalizadores ($r_{\text{C-alquilación}}^0 / r_{\text{O-alquilación}}^0 = 1.34$ a 1.63). En la Tabla V-12 se muestran también las relaciones entre las velocidades de formación del *o*-cresol y *p*-cresol. Nuevamente se obtuvo un comportamiento similar con los 3 catalizadores, siendo la velocidad de formación del *o*-cresol algo mayor a la del isómero *para* ($r_{\text{o-cresol}}^0 / r_{\text{p-cresol}}^0 = 1.28$ a 1.68).

V.7. Efecto de la difusión intracrystalina sobre HZSM5

El efecto de la difusión intracrystalina sobre HZSM5 fue estudiado específicamente por Santacessaria et al. [14] quienes prepararon muestras con diferentes tamaños de cristal. Así, observaron que el tamaño de los cristales influye fuertemente sobre la actividad a través de la difusión intracrystalina, aún para cristales muy pequeños. Para obtener mayor información con respecto al efecto de la difusión intracrystalina sobre la distribución de productos en la zeolita HZSM5, se realizaron experiencias catalíticas adicionales a mayores valores de W/F_p^0 de manera de obtener mayores conversiones de fenol. En la Tabla V-13 se compara la distribución de productos sobre HBEA y HZSM5 para $X_p = 50 \%$. La selectividad hacia cresoles fue similar en ambas zeolitas (aproximadamente 49 %) pero sobre HZSM5 se formó una mayor cantidad de anisol y menos xilenoles que sobre HBEA. Cualitativamente, en la Tabla V-5 se observa que se obtuvieron similares distribuciones de productos que para $X_p = 20 \%$. Estos resultados sugieren que los estrechos canales de la HZSM5 impiden la formación de los intermediarios más voluminosos involucrados en la alquilación de cresoles para dar xilenoles y en la conversión de anisol ya sea por desproporción o por alquilación de fenol para dar cresoles. De acuerdo con el mecanismo propuesto en las Figuras V-14 y V-15 para la metilación de fenol, podría aumentarse la selectividad hacia cresoles para un dado valor de conversión de fenol, cumpliéndose simultáneamente dos condiciones:

1. disminuyendo la velocidad de sobrealquilación de los cresoles formados para dar xilenoles y/o metilanosoles y,
2. aumentando la velocidad de transformación de anisol a cresoles.

La zeolita HZSM5 impide eficientemente la sobrealquilación de cresoles pero no favorece la transformación de anisol hacia cresoles y por lo tanto, la selectividad hacia

cresoles sobre HZSM5 no es mejorada respecto de la zeolita HBEA. Por otra parte, los resultados de las Tabla V-13 muestran que la relación *o*-cresol/*p*-cresol es prácticamente la misma para ambas zeolitas indicando que el menor tamaño de poros de la HZSM5 no provoca ningún efecto de *para*-selectividad.

Tabla V-13. Comparación de la distribución de productos sobre HBEA y HZSM5 para $X_p = 50\%$ a $t=0$ [473 K, P_T : 1 atm, M/P = 2]

Muestra	Selectividades (%)				Distribución de los isómeros de cresol (%)		
	Anisol	Cresoles	Xilenoles	MA	<i>o</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	<i>p</i> -cresol
HZSM5	43.0	48.4	5.4	3.2	56.0	4.5	39.5
HBEA	29.0	49.0	18.8	3.2	54.7	4.9	40.4

V.8. Desactivación de los catalizadores

Todos los catalizadores ensayados a 473 K mostraron desactivación durante el transcurso de la reacción, tal como se mostró en la Tabla V-4. Esta pérdida de actividad de los sólidos ácidos ensayados en la alquilación de fenol con metanol es atribuida a la presencia de residuos carbonosos formados ya sea a partir de uno o varios reactivos y/o uno o varios productos de reacción. A continuación se analizará en detalle la desactivación de los catalizadores y se la relacionará con la formación de coque.

V.8.1. Perfiles de oxidación a temperatura programada de los catalizadores ensayados en la alquilación de fenol con metanol

Los depósitos carbonosos formados sobre los catalizadores ensayados en la reacción de alquilación de fenol con metanol a 473 K durante 4 h fueron posteriormente quemados en una corriente de oxígeno diluida para determinar su contenido de carbón. En la Figura V-20 se muestran los perfiles de oxidación a temperatura programada obtenidos para todos los catalizadores de la Tabla V-4. Luego, por integración de dichos perfiles, se obtuvieron los valores de % C informados en la Tabla V-14.

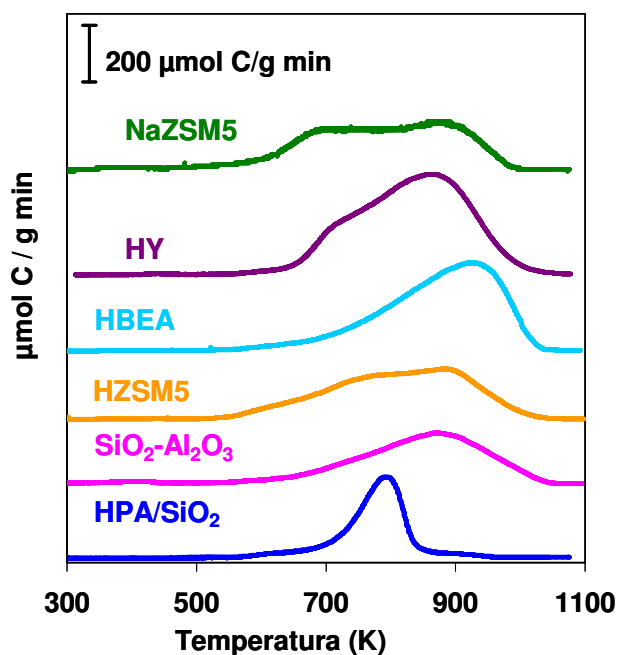


Figura V-20. Perfiles de oxidación a temperatura programada
Velocidad de calentamiento = 10 K/min [muestras extraídas luego de 4h de
reacción a 473 K, $W/F_p^0=112 \text{ g h/mol}$, $P_T=1 \text{ atm}$]

En la Figura V-20 se observa que el perfil de oxidación para la muestra HPA/ SiO_2 , que contiene únicamente sitios ácidos de Brönsted fuertes, mostró un gran pico a altas temperaturas (aproximadamente 790 K) y una banda muy pequeña a

aproximadamente 600 K. El depósito carbonoso de este material estaría, por lo tanto, principalmente constituido por moléculas que requieren altas temperatura para su quemado.

Los demás sólidos, presentaron dos picos de oxidación a temperaturas similares. En general, se observó un primer pico a bajas temperaturas (690-750 K) y otro pico a mayor temperatura (880-920 K). Este comportamiento estaría indicando que existen principalmente dos tipos de carbón formado durante la reacción de alquilación de fenol con metanol. En el caso de las muestras HY, HBEA y SiO₂-Al₂O₃ el pico de alta temperatura es predominante, mientras que el de baja temperatura posee un área bajo la curva menor. En cambio, con las muestras zeolíticas HZSM5 y NaZSM5, ambos picos tienen un área bajo la curva comparable. En el caso de la muestra protónica (HZSM5) puede observarse además, un pequeño pico a temperaturas aún menores que no aparece en los otros sólidos (aproximadamente a 600 K). Cabe aclarar que en la Figura V-20 no se muestran los perfiles de quemado del carbón de aquellas muestras que al ser probadas en reacción mostraron actividad despreciable (AlMCM41 y NaY).

Tabla V-14. Cantidad de carbón formado luego de 4 h de reacción en condiciones estándares (473 K, P_T=1 atm, M/P = 2, W/F_p⁰=112 g h /mol)

Catalizador	% Carbón
HBEA	8.4
HZSM5	6.2
HY	10.3
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	6.0
HPA/SiO ₂	3.7
NaZSM5	5.7

Gran parte del total de residuos carbonosos formados sobre los catalizadores luego de 4 h de reacción, se forma a tiempo bajos de reacción. Es decir, a los 20 min de reacción ya se observan cantidades importantes de carbón formado sobre los sólidos. A manera de ejemplo se presentan los perfiles de oxidación a temperatura programada obtenidos sobre HBEA luego de llevar a cabo la reacción de fenol con metanol en condiciones estándares durante 20 min, 40 min y 4 h (Figura V-21).

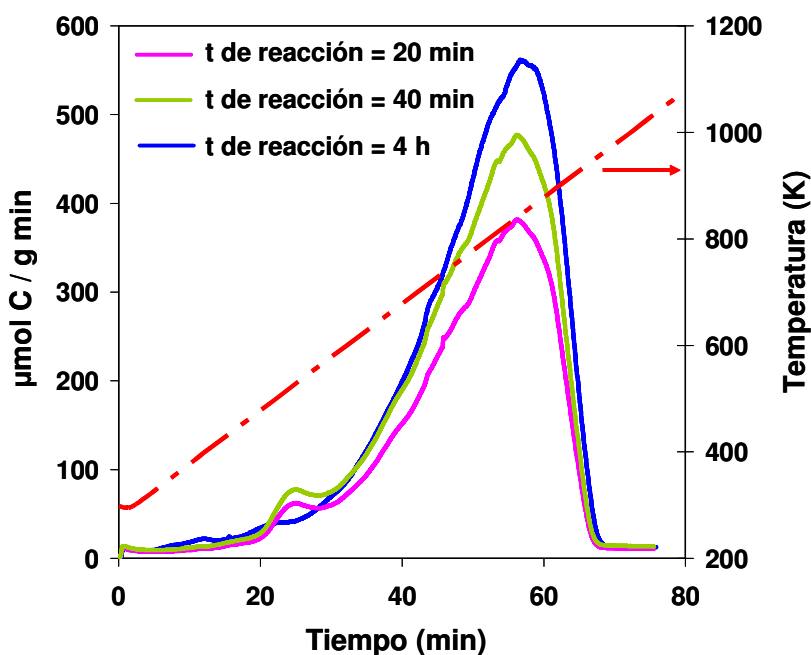


Figura V-21. Perfiles de oxidación a temperatura programada para HBEA

Velocidad de calentamiento = 10 K/min

[473 K, $W/F_p^0 = 112$ g h / mol, $P_T = 1$ atm, $M/P = 2$]

Sobre HBEA, luego de 4 h de reacción en condiciones estándares se formó un 8.4 % de coque, determinado a partir del área bajo la curva del perfil de oxidación correspondiente. Sin embargo, el 68 % del total de los residuos carbonosos formados luego de 4 h se forma en los primeros 20 min de reacción (% carbón a los 20 min de

reacción = 5.71 %) y luego de 40 min, ya se ha formado un 83 % del coque total (% carbón a los 40 min de reacción = 6.97 %). Estos resultados muestran que la cinética de formación de coque es rápida sobre HBEA y sobre los demás catalizadores ácidos empleados en este estudio debido a que presentaron un comportamiento similar al mostrado para la zeolita HBEA. Por lo tanto, podemos considerar que cuando se empieza a alimentar los reactivos la superficie del catalizador ya no es la misma sino que inmediatamente sufre cambios debido a la formación de residuos carbonosos.

V.8.2. Relación entre el contenido de carbón y la desactivación de los catalizadores

Previo a relacionar el contenido de carbón con la desactivación de los catalizadores definiremos qué entendemos por actividad de un catalizador.

Definimos la actividad de un catalizador para un dado tiempo de reacción, $a(t)$, a la relación entre la velocidad de conversión de un determinado reactivo a un tiempo t respecto de la velocidad de conversión de ese mismo reactivo a tiempo igual a cero.

$$a(t) = \frac{r_A(t)}{r_A(t=0)} \quad \text{Ecuación V-16}$$

Donde,

$a(t)$ = actividad para un tiempo t

$r_A(t)$ = velocidad de conversión del reactivo A para un dado tiempo de reacción t

$r_A(t=0)$ = velocidad inicial de conversión del reactivo A a $t = 0$

Luego, definimos la velocidad de reacción para la especie A (r_A) como los moles de A reaccionados por g de catalizador y por hora, aunque puede expresarse también en otras unidades tal como se muestra a continuación:

$$r_A \left(\frac{\text{mol A}}{\text{g cat. h}} \right) = r_{AS} \left(\frac{\text{mol A}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right) S_g \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = r_{AV} \left(\frac{\text{mol A}}{\text{cm}^3 \cdot \text{h}} \right) \frac{1}{\rho_p} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$$

↓
↓
↓

 por masa de cat. por superficie por volumen de cat.

siendo S_g el área superficial del catalizador y ρ_p la densidad de la partícula de catalizador.

Para comparar las desactivaciones de los distintos catalizadores empleados en reacción definiremos un nuevo parámetro d_0 el cual se obtiene a partir de las curvas de actividad en función del tiempo. Primeramente se obtienen las curvas $a = f(t)$ a partir de los datos experimentales. Luego, se calculan los valores de la desactivación inicial $-d_0 = \left(\frac{da}{dt} \right)_{t=0}$ como las tangentes al origen de las curvas $a = f(t)$. A manera de ejemplo, en la Figura V-22 se comparan los valores $(-d_0)$ obtenidos para las zeolitas HBEA y HZSM5 ensayadas a 473 K en condiciones de reacción estándares.

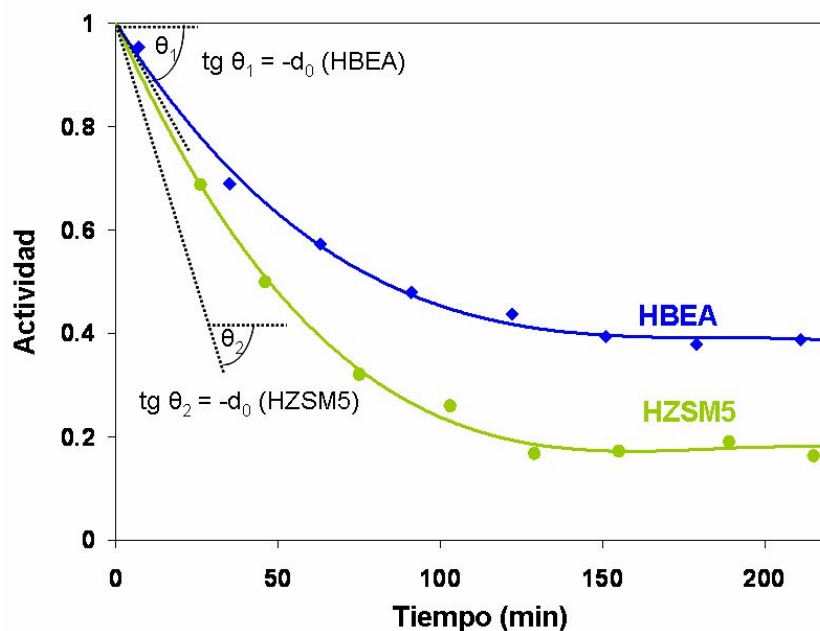


Figura V-22. Ejemplo de cálculo del parámetro d_0 sobre HBEA y HZSM5

[473 K, P_T : 1 atm, $W/F_p^0 = 112$ g h/mol, $M/P = 2$].

Una vez definida la actividad de un sólido y el parámetro que usaremos para comparar la desactivación de los catalizadores ensayados en reacción, nos centraremos en la relación existente entre el contenido de carbón presente en un determinado sólido luego de ser empleado en reacción y la desactivación observada.

En la Tabla V-14 se mostraron los contenidos de carbón en cada una de las muestras luego de 4 h de reacción expresados en g de carbón/100 g de catalizador. Estos resultados indican que la zeolita HY fue el catalizador que mayor cantidad de residuos carbonosos formó durante la reacción ($\% C = 10.3 \%$), aunque sobre HPA/SiO₂ ($\% C = 3.7$) el $\% C$ por sitio activo sea probablemente mayor teniendo en cuenta que la cantidad de HPA en esta muestra es de sólo el 28 %. En la Tabla V-15 se presentan nuevamente estos datos junto con los moles de carbón formados por área superficial y por sitio activo. Estos valores se obtuvieron dividiendo los moles de carbón formados por gramo de catalizador, obtenidas de los ensayos de TPO, por la superficie específica o por los moles de sitios ácidos por gramo de catalizador obtenidos de las experiencias de TPD de NH₃, respectivamente. De esta manera, el sólido que mayor cantidad de coque por sitio formó durante las 4 h de reacción fue la muestra de HPA/SiO₂, que presenta sólo sitios ácidos fuertes de Brönsted, seguida de las zeolitas HBEA y HZSM5 que poseen sitios ácidos de Lewis y Brönsted fuertes. La muestra de SiO₂-Al₂O₃, que presenta sitios ácidos de menor fuerza, fue la muestra que menos coque por sitio formó, mientras que la zeolita HY, aunque formó la mayor cantidad de coque por g de catalizador (lo cual está de acuerdo con su drástica desactivación, mostrada en la Tabla V-4), no formó grandes cantidades de coque cuando se lo expresa en función del número de sitios. Este comportamiento diferencial de esta zeolita podría deberse a la existencia de supercavidades con boca de poro pequeña, de manera que al bloquearse la entrada con productos carbonosos, gran cantidad de sitios activos quedan inutilizables.

Tabla V-15. Relación entre la cantidad de carbón formado luego de 4 h de reacción en condiciones estándares (473 K, $P_T=1$ atm, $M/P = 2$, $W / F_p^0=112$ g h /mol) y la desactivación de los catalizadores

Catalizador	% Carbón	moles de carbón/m² . 10⁵	moles de carbón/sitio ácido	d₀ [min⁻¹]
HBEA	8.4	1.250	14.0	10.6
HZSM5	6.2	1.476	14.2	14.6
HY	10.3	0.926	6.2	26.1
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	6.0	1.504	4.8	2.1
HPA/SiO ₂	3.7	1.300	19.3	17.5

Finalmente, en la Tabla V-15, se relaciona el contenido de coque con la desactivación de los catalizadores. Como parámetro para medir la desactivación, se eligió el d_0 el cual se obtiene de la curva de actividad en función del tiempo de reacción para cada catalizador tal como se definió anteriormente.

Se graficó el parámetro d_0 indicativo de la desactivación de los distintos catalizadores en función del % de carbón, obtenido directamente de las experiencias de oxidación a temperatura programada, constatándose que no existe ninguna relación sencilla entre ambos (Figura V-23).

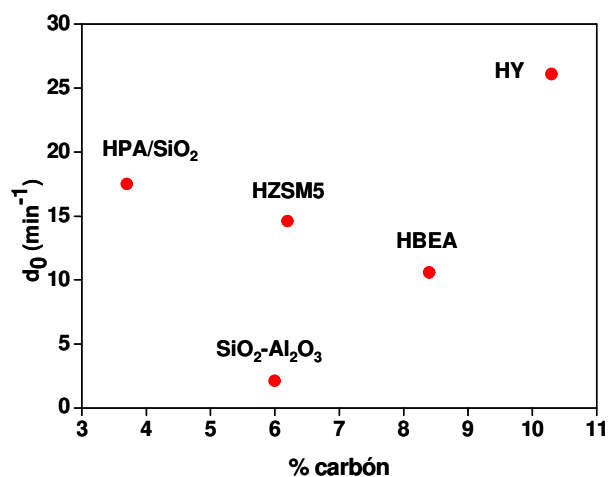


Figura V-23. Relación entre el parámetro d_0 y el % de carbón

Se buscó una mejor forma de comparar catalizadores tan distintos entre sí y su formación de residuos carbonosos. En la Figura V-24 se muestra la relación existente entre la desactivación (d_0) y los moles de carbón formados por m^2 de catalizador. Como era de esperar, al comparar por área superficial se logró una mejor correlación. Se observa una relación lineal entre ambos parámetros para todos los catalizadores a excepción de la zeolita HY. Es decir, la desactivación aumenta con la formación de residuos carbonosos, lo cual indica que la principal causa de la desactivación de las muestras sería la formación de coque bloqueando los sitios activos del catalizador.

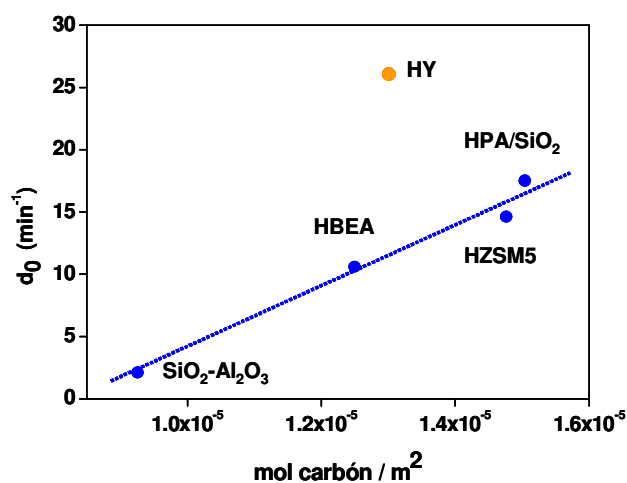


Figura V-24. Relación entre el parámetro d_0 y los moles de carbón/m² de catalizador

Por último se muestra (Figura V-25) la relación existente entre el parámetro d_0 indicativo de la desactivación inicial de cada catalizador en función de las moles de carbón formadas por sitio ácido (determinados por desorción de amoníaco a temperatura programada). Nuevamente, se observa una relación aproximadamente lineal entre la desactivación y la formación de coque, excepto para la zeolita HY.

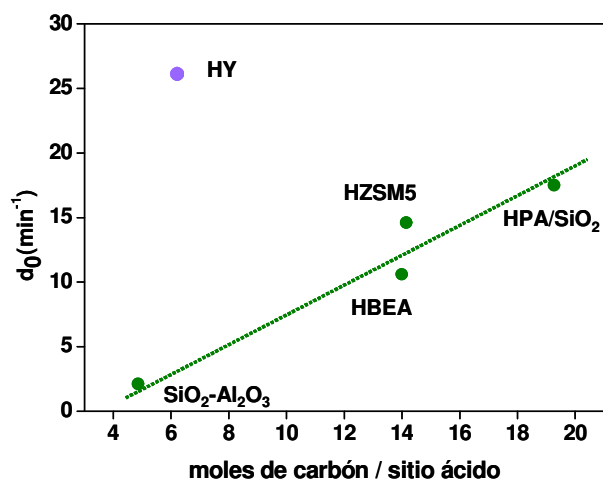


Figura V-25. Relación entre el parámetro d_0 y los moles de carbón por sitio ácido

Las Figuras V-24 y V-25 muestran que para igual cantidad de carbón por m^2 o por sitio ácido, la zeolita HY se desactiva mucho más que las otras muestras. Este comportamiento diferenciado de la zeolita HY, podemos atribuirlo a la existencia de supercavidades con bocas de poro pequeñas. Los sitios ácidos fuertes ubicados dentro de las grandes cavidades no impiden la formación de compuestos voluminosos. Una vez formados, estos compuestos carbonosos bloquearían los canales internos de esta zeolita, provocando la desactivación observada. Es decir, la estructura de este tipo de material con grandes cavidades y canales pequeños (Figura V-26) estaría impidiendo el ingreso de reactivos y la salida de los productos de reacción. Adicionalmente, los compuestos que quedaron retenidos continuarían reaccionando dentro de las cavidades formando gran cantidad de depósito carbonoso. Los resultados de la medición de carbón luego de 4 h de reacción informado previamente en la Tabla V-15, nos muestran que, efectivamente, la zeolita HY fue el sólido que mayor cantidad de carbón formó durante la reacción (10.3 %).

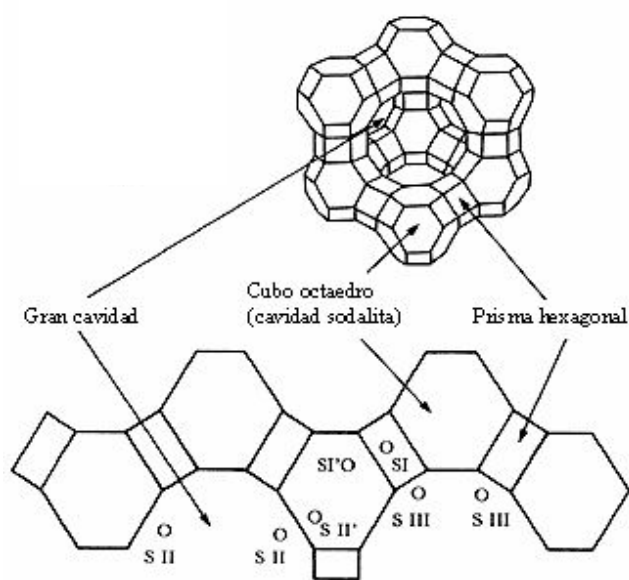


Figura V-26. Estructura de la zeolita HY

V.8.3. Estudio de la formación de carbón en función del tiempo de contacto empleado en la reacción.

En las Figuras V-27, V-28, V-29, V-30 y V-31 se comparan los perfiles de oxidación a temperatura programada para un mismo tipo de catalizador ensayado en la metilación de fenol a diferentes valores de tiempo de contacto [473 K, Alimentación: Metanol/Fenol 2:1, $P_T=1$ atm, catalizadores: HBEA, HZSM5, HY, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y NaZSM5]. También se muestran los perfiles obtenidos con cada catalizador luego de ser empleados durante 4 h en los ensayos alimentando metanol únicamente, según se explicó en el Capítulo IV. En estas experiencias, se alimentó únicamente metanol a la misma presión parcial que la correspondiente a las condiciones de reacción estándares, a 473 K durante 4 h. En todos los casos se formaron cantidades significativas de carbón luego de 4 h de reacción (excepto en el caso de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y NaZSM5 que según la Tabla IV-1 del Capítulo IV, se observa que formaron ≤ 0.5 % de carbón). La conversión del metanol en precursores de coque es favorecida por la presencia de sitios ácidos fuertes [15] lo cual explica la menor formación de residuos carbonosos sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (que posee sitios ácidos de menor fuerza ácida que los presentes en las zeolitas estudiadas) que sobre HY, HBEA y HZSM5 cuando se alimentó metanol a 473 K.

Los perfiles de oxidación de carbón mostrados en las Figuras V-27, V-28, V-29, V-30 y V-31 para las muestras HZSM5, HBEA, HY, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y NaZSM5 ensayadas en reacción a distintos valores de tiempo de contacto, muestran siempre una misma tendencia. La forma de los perfiles para un mismo tipo de catalizador es perfectamente reproducible para las distintas experiencias. Además, puede notarse que el % C aumenta a medida que disminuye el valor de tiempo de contacto, o en otras palabras, el depósito de carbón aumenta a medida que disminuye la masa de catalizador empleado para un mismo valor de moles de fenol / h alimentado.

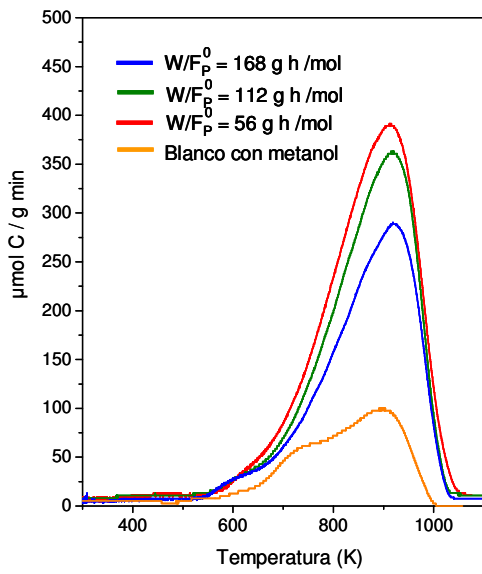


Figura V-27. Perfiles de oxidación a temperatura programada para HBEA
Veloc. de calentamiento: 10 K/min

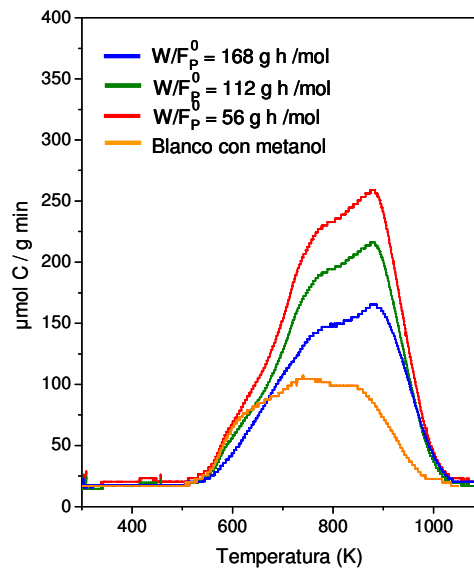


Figura V-28. Perfiles de oxidación a temperatura programada para HZSM5
Veloc. de calentamiento: 10 K/min

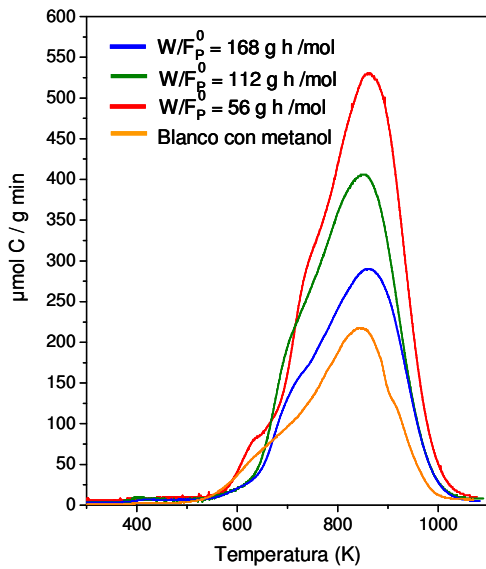


Figura V-29. Perfiles de oxidación a temperatura programada para HY
Veloc. de calentamiento: 10 K/min

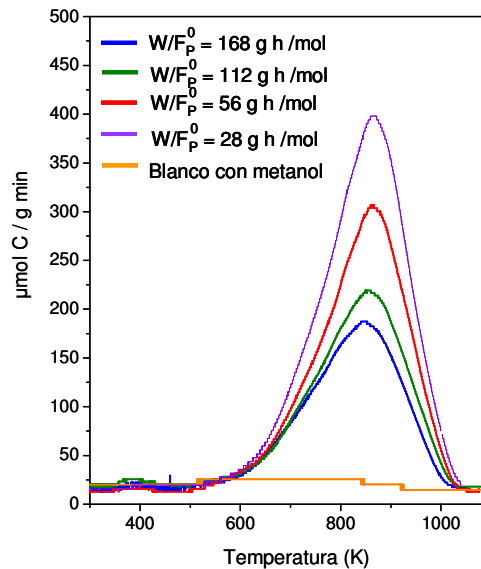


Figura V-30. Perfiles de oxidación a temperatura programada para SiO₂-Al₂O₃
Veloc. de calentamiento: 10 K/min

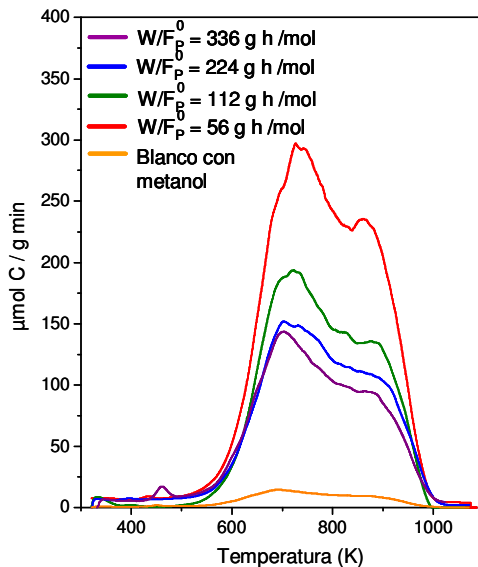


Figura V-31. Perfiles de oxidación a temperatura programada para NaZSM5
Veloc. de calentamiento: 10 K/min

La disminución del contenido de carbón al aumentar la conversión para los cinco catalizadores nos permite proponer que al menos parte del coque se formaría a partir de uno o varios reactivos. De hecho, los resultados de oxidación a temperatura programada de los catalizadores ensayados sólo en presencia de metanol muestran que este reactivo forma cantidades importantes de residuos carbonosos sobre HBEA, HY y HZSM5. Sin embargo, al realizar las experiencias con ambos reactivos se observa que la formación de coque es aún mayor, lo cual nos permite concluir que tanto el fenol como el metanol son responsables de la formación de precursores de coque (aunque no se descarta la posible formación de carbón a partir de los productos de reacción).

Por integración de los perfiles de TPO se obtuvieron los % de carbón depositados sobre cada catalizador para los distintos tiempos de contacto empleados (Tabla V-16).

Tabla V-16. Porcentaje de carbón formado luego de 4 h de reacción [473 K] a distintos tiempo de contacto

Catalizador	Ensayo ^(a)	W/F ^o _{fenol} [g h / mol fenol]	W/F ^o _{metanol} [g h / mol metanol]	X ^o ^(b)	% Carbón formado luego de 4 h
HBEA	M	-	57.9	89	2.8
HBEA	R	168	84	-	7.1
HBEA	R	112	56	83.3	8.4
HBEA	R	56	28	55	9.5
HZSM5	M	-	57.9	85	3.4
HZSM5	R	168	84	46.2	4.7
HZSM5	R	112	56	35	6.2
HZSM5	R	56	28	23.6	7.4
HY	M	-	57.9	85	5.5
HY	R	168	84	-	7.8
HY	R	112	56	73	10.3
HY	R	56	28	-	13.2
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	M	-	57.9	70	0.3
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	R	168	84	-	4.8
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	R	112	56	30	60.
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	R	56	28	24	7.5
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	R	28	14	13.5	8.7
NaZSM5	M	-	57.9	40	0.5
NaZSM5	R	336	168	20.3	4.2
NaZSM5	R	224	112	18.0	4.7
NaZSM5	R	112	56	7.7	5.7
NaZSM5	R	56	28	4.1	8.9

^(a) M = ensayos alimentando únicamente metanol [$T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{Metanol}} = 0.0189 \text{ atm}$, $P_T = 1 \text{ atm}$, $W / F_{\text{Metanol}}^0 = 57.9 \text{ g h/mol}$]

R = reacción de alquilación de fenol con metanol [$T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{Metanol}} = 0.0189 \text{ atm}$, $P_T = 1 \text{ atm}$, Alimentación: Metanol/Fenol = 2]

^(b) Se informa la conversión inicial de metanol en el caso de las reacciones alimentando únicamente este reactivo (M) y conversión inicial de fenol para las reacciones de alquilación de fenol con metanol (R).

En la Tabla V-16 se observa que el % de carbón depositado sobre los catalizadores aumenta a medida que disminuye la conversión inicial de fenol como se había mencionado. Este comportamiento sería favorable en nuestra búsqueda de altos rendimientos hacia *p*-cresol, ya que cuanto mayor es la conversión inicial, menor es el depósito de coque.

Adicionalmente, en la Tabla V-16 se muestran los % de carbón formados en las experiencias en las cuales se alimentó únicamente metanol. Como se mencionó anteriormente, todos los catalizadores, a excepción de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y NaZSM5, formaron importantes cantidades de residuos carbonosos provenientes del metanol. Se decidió abordar este tema con más detalle, para lo cual se realizó un análisis más profundo respecto de la formación de precursores de coque a partir de metanol sobre sitios ácidos Brønsted y Lewis.

La formación de hidrocarburos a partir de metanol empleando zeolitas ha sido ampliamente estudiada y es sabido que la primera etapa es la deshidratación del metanol a dimetiléter (DME) llegando a un equilibrio entre ambas especies. Esta reacción de eliminación de agua puede ocurrir tanto sobre sitios ácidos de Brønsted como de Lewis [16]. La formación de DME sobre sitios ácidos de Lewis requiere la presencia de un par de sitios ácido-base adyacentes para que la reacción ocurra entre una molécula de metanol adsorbida sobre el sitio ácido y un ion metóxido adsorbido sobre un sitio básico

[17, 18]. Se ha encontrado que a mayor fuerza ácida de los sitios presentes, mayor es la actividad hacia la deshidratación del metanol sobre ambos tipos de sitios ácidos. Los catalizadores con sitios ácidos fuertes de Brønsted presentan una elevada actividad hacia la deshidratación del metanol aún a bajas temperaturas. Sin embargo los catalizadores conteniendo sitios ácidos de Lewis únicamente y de baja fuerza, tales como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultaron mucho menos activos hacia la deshidratación de metanol, debido a que el agua formada se adsorbe preferencialmente en vez de metanol sobre los sitios Lewis envenenándolos [19]. El DME formado a partir de metanol puede luego seguir reaccionando y convertirse en una gran variedad de hidrocarburos (metano, etano, eteno, propano, propeno, isobuteno, butanos y aún aromáticos). Esta conversión hacia hidrocarburos se favorece con la presencia de sitios ácidos de Brønsted fuertes. A pesar de la gran cantidad de estudios realizados, el rol de los sitios ácidos de Lewis aún no es claro [20] pero es bien conocido que los sitios ácidos de Brønsted son los que participan en la formación de hidrocarburos, y posteriormente coque, a partir de metanol y no existe participación directa de las especies Al tricoordinado en esta reacción. Por lo tanto, la fuerza de los sitios ácidos de Brønsted y su entorno serían los factores que influyen en la conversión de metanol a alquenos, metano y demás hidrocarburos [20]. Asimismo, estudios con HZSM5 y NaZSM5 [22] mostraron que los catalizadores conteniendo Na (es decir, con menores cantidades de sitios ácidos de Brønsted) resultaron mucho menos activos y más selectivos hacia DME debido a que no se favorece la transformación consecutiva hacia hidrocarburos sobre los sitios ácidos de Lewis. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, los autores concluyen que la fuerza de los sitios ácidos de Brønsted influye notablemente en la formación de hidrocarburos siendo mayor la actividad y selectividad hacia hidrocarburos a mayor fuerza ácida [22].

La formación de hidrocarburos se inicia con la generación de grupos metoxi sobre sitios Brönsted mientras que los grupos metoxi formados por quimisorción de metanol sobre silanoles o sitios AlOH no participan directamente en la formación de hidrocarburos [21]. Así, en ausencia de sitios Brönsted (por ejemplo sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) el metanol se adsorbe sobre sitios Lewis para dar DME, siendo en este caso menor su actividad y totalmente selectivo hacia el producto de deshidratación sin formar hidrocarburos [22].

En la Figura V-32 se muestra el mecanismo de formación de hidrocarburos sobre sitios ácidos de Brönsted [20].

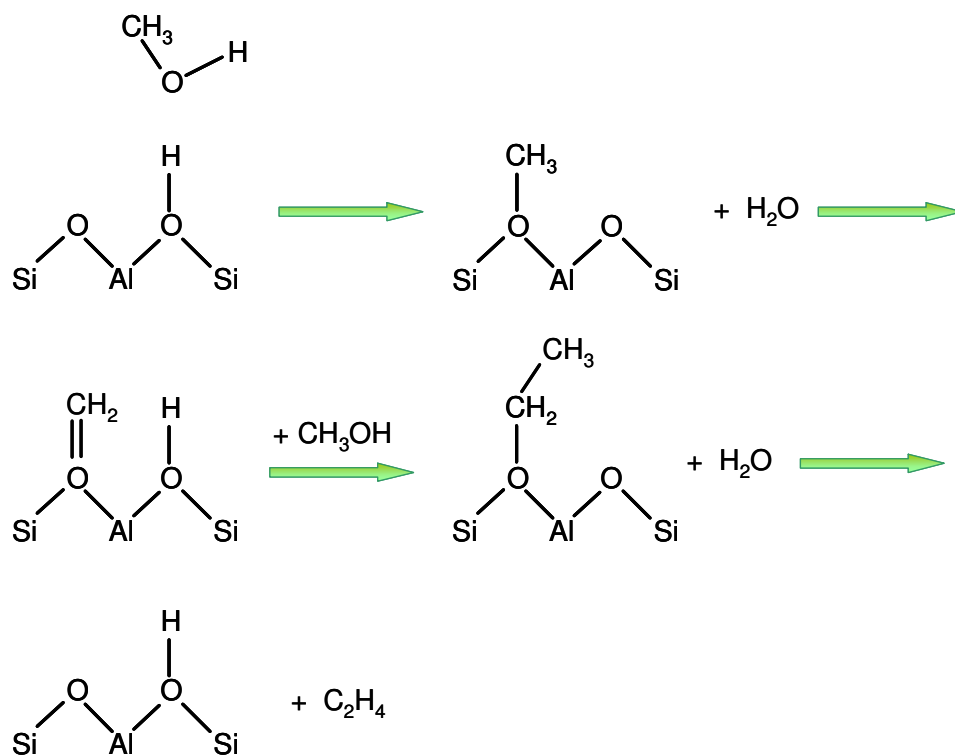


Figura V-32. Formación de hidrocarburos a partir de metanol sobre sitios ácidos de Brönsted

El átomo de C de la molécula de metanol tiene una baja densidad electrónica debido a la elevada electronegatividad del O. Al adsorberse sobre un sitio ácido, aumentará esta deficiencia electrónica dejando a la molécula expuesta al ataque de algún nucleófilo. El principal problema para proponer una ruta mecanística para la formación del primer enlace C-C conducente a la formación de hidrocarburos es la producción de un átomo de C con propiedades nucleofílicas. Basados en estudios previos [23, 24] varios autores [25, 20] proponen la formación de un átomo de carbono nucleofílico en la forma de una especie superficial que contiene un doble enlace C=O (Figura V-32). Una molécula de metanol fisisorbida se deshidrata sobre un sitio ácido de Brönsted para formar una especie metoxi superficial. Esta especie metoxi transfiere luego un protón a un O puente vecino para formar una especie conteniendo un doble enlace C=O en una posición vecina a un sitio ácido de Brönsted. El primer enlace C-C se formaría fácilmente mediante la reacción entre una molécula de metanol (o dimetiléter) adsorbida y la especie superficial conteniendo el doble enlace formando un grupo etoxi superficial [26, 27, 28, 29]. De esa manera, se puede formar una molécula de eteno mediante una eliminación β recuperando así el sitio ácido de Brönsted. Por otra parte, las especies superficiales etoxi podrían reaccionar con otra molécula de metanol para formar grupos isopropóxidos o terbutóxidos superficiales. Posteriormente, estas especies conducirían a la formación de propeno e isobuteno por medio de una eliminación β [25]. Por lo tanto, para que este mecanismo sea viable se requiere la presencia de un centro complejo formado por un sitio ácido de Brönsted junto con un átomo de O conjugado. La existencia de este tipo de centro complejo permite tanto la formación de la especie metoxi como la transferencia del protón, el cual es un paso necesario para la formación del enlace C-C según el mecanismo propuesto en la Figura V-32 [30, 31]. Si existiera alguna modificación en la propiedades ácido-base de este

particular arreglo de sitios del catalizador, podría encontrarse impedida la etapa de transferencia del protón desde el sitio ácido de Brönsted metilado hacia el átomo de O. En este caso, se podría formar metano mediante una transferencia híbrida entre el sitio ácido de Brönsted metilado y una molécula de metanol en fase gas (Figura V-33).

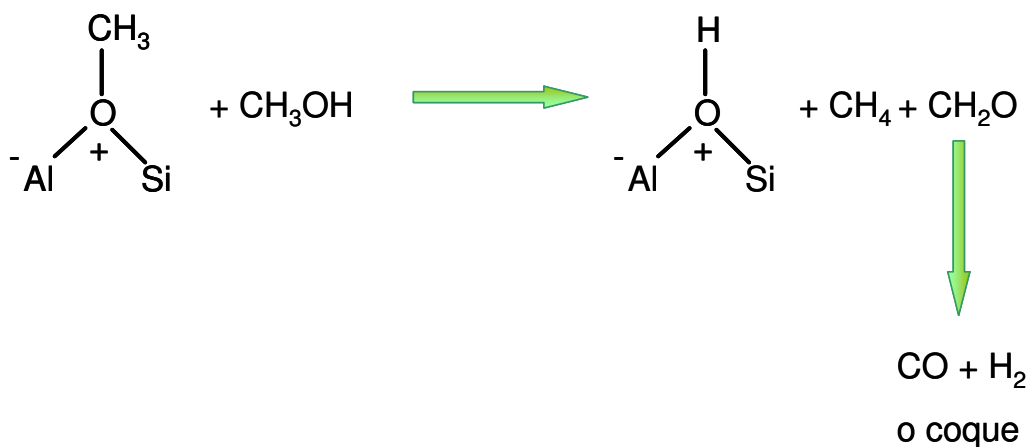


Figura V-33. Formación de metano en caso de no poder transferirse el protón desde el sitio ácido de Brönsted metilado hacia el átomo de O

Chua et al. [32] estudiaron la formación de precursores de coque sobre zeolitas H-MFI a partir de metanol y DME usando espectroscopia Raman-UV. A temperaturas entre 543 y 633 K, se detectó la presencia de poliolefinas, ciclopentadienos e hidrocarburos aromáticos lo cual corrobora el esquema de formación de compuestos aromáticos (Figura V-34) en este tipo de catalizadores propuesto previamente por otros autores [33].

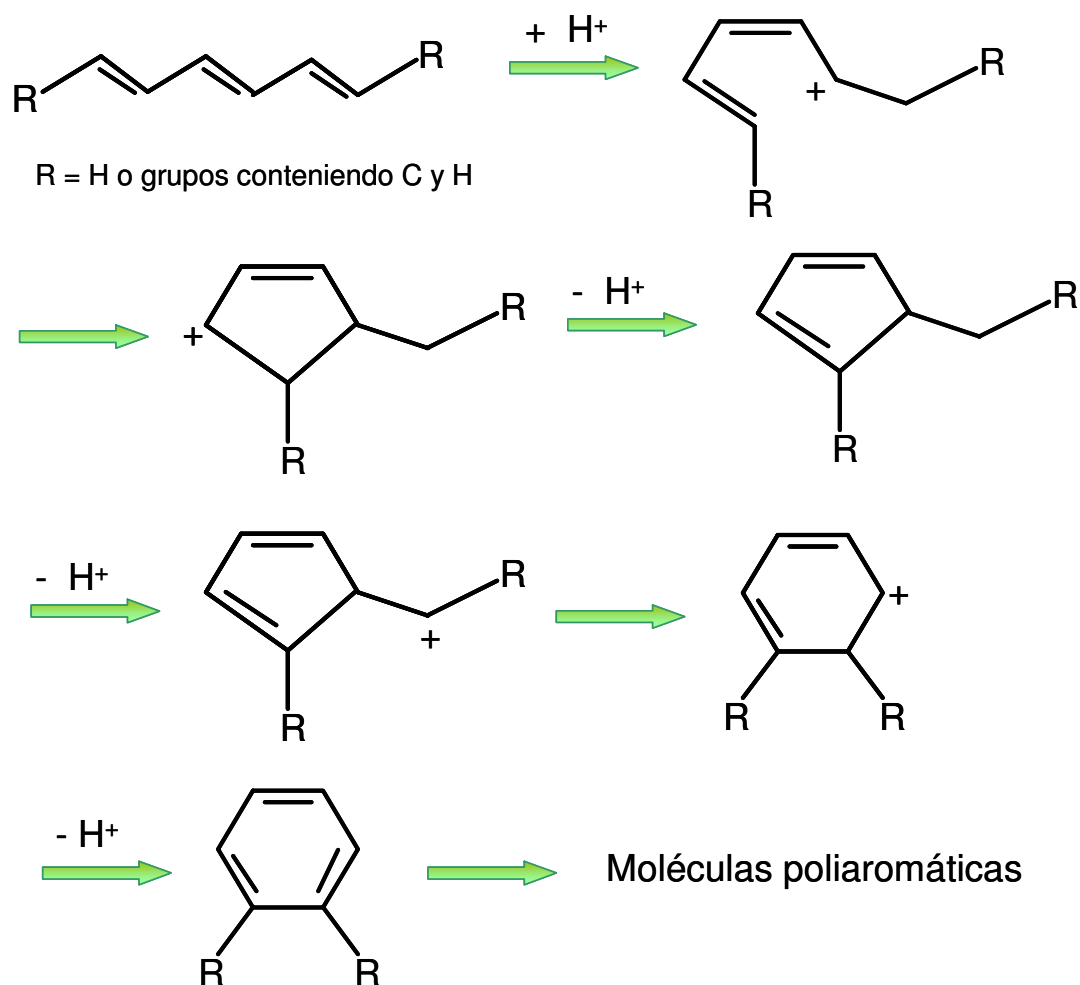


Figura V-34. Formación de precursores de coque aromáticos formados sobre zeolitas MFI a partir de metanol

También se ha estudiado la formación de coque a partir de metanol sobre HZSM5, USHY y SAPO-34 pero entre 298 y 773 K usando espectroscopía Raman-UV [34]. Los autores sugieren que la dehidrogenación y la oligomerización de especies adsorbidas ocurren a altas temperaturas conduciendo a la formación de aromáticos o aún, a especies aromáticas alquiladas. De acuerdo con Langer [35], los autores encontraron que la composición del coque formado a partir de metanol a 773 K varía según la estructura porosa del catalizador. Sobre zeolita USHY se forman fácilmente una gran variedad de moléculas aromáticas y aún poliaromáticas, sobre HZSM5

predominan los compuestos poliolefínicos identificándose algunas especies monoaromáticas, mientras que sobre SAPO-34 (menor tamaño de poros) se forman sólo olefinas y poliolefinas. Esta diferencia en la composición de los residuos carbonosos se atribuye a las diferentes estructuras de poros de las 3 zeolitas.

Por lo expuesto anteriormente, podemos afirmar que gran parte del coque formado durante la reacción de alquilación de fenol con metanol puede provenir del alcohol. Además cabe remarcar que coincidentemente con lo mostrado en la Tabla V-16, los catalizadores conteniendo ambos tipos de sitios ácidos y de elevada fuerza son los que mayores cantidades de residuos carbonosos formaron. De todas maneras, la presencia de fenol en la alimentación, disminuye la conversión de metanol hacia hidrocarburos o productos precursores de coque ya que tal como demostró en la Tabla V-16 la conversión de metanol sólo sobre zeolitas fuertemente ácidas tales como HY, HBEA y HZSM5 fue cercana al 90 % mientras que la conversión de metanol (no presentada en esa Tabla) fue mucho menor cuando se alimentó conjuntamente con fenol. Adicionalmente, la formación de olefinas de bajo peso molecular fue menor cuando se alimentó metanol y fenol que cuando se alimentó únicamente el alcohol.

V.8.4. Naturaleza química de los residuos carbonosos

Con respecto a la composición del coque formado durante la metilación de fenol, Correia Neves et al [36] han logrado identificar varios compuestos responsables de la obstrucción de los microporos que provocarían la desactivación de los catalizadores. Estos autores han analizado la composición del coque formado durante la alquilación de fenol con metanol sobre zeolita HY ultraestable a varias temperaturas (473, 523 y 573 K) luego de 6 h de reacción. Sin embargo, después de 2 min de reacción, observaron que el % de carbón formado era ya de 2.4 % a 473 K, 3.4 % a 523 K y 11.8 % a 573 K.

Además notaron que el catalizador cambiaba de coloración (era blanco originariamente y luego de reacción era marrón). Luego de 6 h de reacción los contenidos de carbón observados fueron 13.8 % a 473 K, 16.0 % a 523 K y 16.5 % a 573 K. Adicionalmente, el catalizador empleado para las reacciones a 523 y 573 K fue totalmente desactivado luego de 6 h de reacción. Los mismos autores [36] afirman que los compuestos de coque presentan normalmente 1, 2 o 3 átomos de oxígeno por molécula. Mediante análisis químico, demostraron que en promedio, existe 1 átomo de O por cada 9-11 átomos de carbón y además existen gran cantidad de insaturaciones en estos compuestos. A 473 y 523 K, todos los componentes del coque resultaron de la reacción entre moléculas de fenol y metanol o dimetiléter. Sin embargo, a 573 K, la presencia de ciertos compuestos tales como etilmetilanol, muestran que el metanol no es el único agente alquilante, sino que también lo son las olefinas (por ejemplo etileno) resultantes de la transformación del metanol sobre sitios ácidos. A esta temperatura se detectó la presencia de compuestos poliaromáticos pesados que se forman probablemente a partir de las olefinas obtenidas por descomposición del metanol. En la Figura V-35 se muestran los componentes predominantes en el coque identificados por HMNR según Correia Neves et al. [36].

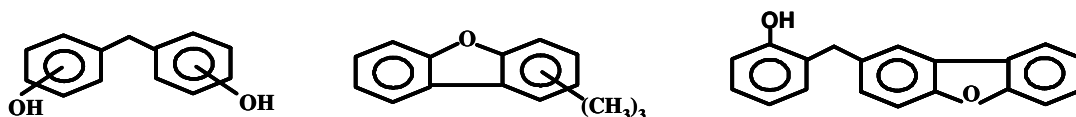


Figura V-35. Posibles componentes del coque

Los % de carbón obtenidos en el presente trabajo son comparables con los informados por estos autores. Sin embargo, si bien no se han identificado los compuestos químicos presentes, podemos afirmar que sobre nuestros catalizadores

ácidos ensayados a 473 K, los residuos carbonosos formados no sólo provienen de los productos de reacción sino que también se forman a partir de los reactivos.

Más recientemente Gandhe et al. [37] han analizado también los principales componentes del coque formado en catalizadores de TiO_2 durante la alquilación de fenol con metanol mediante cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masa. Los compuestos mayoritarios fueron difeniléteres sustituidos de altos pesos moleculares (225 g/mol) formados por condensación de tri y tetra metil fenoles. Un típico producto de condensación entre xilenoles y cresoles de masa molecular 226 g/mol fue identificado por estos autores quienes atribuyeron su formación a la reacción entre 2,4,6 trimetilfenol y *o*-cresol. Probablemente, ésto no sea lo que ocurre exactamente sobre nuestros catalizadores (en su mayoría zeolitas, que impedirían la formación de compuestos muy voluminosos por factores estéricos) ya que según se demostró anteriormente, gran parte del coque se formaría a partir de los reactivos, aunque no se descarta la posibilidad de que también se forme carbón a partir de los productos de reacción.

V.9. Ensayos catalíticos a mayor temperatura

V.9.1. Comparación del comportamiento de los distintos catalizadores

Los catalizadores que formaron mayores cantidades de cresoles (Tabla V-4), y en particular, aquellos que no presentaban prácticamente actividad a 473 K, se ensayaron en la reacción de alquilación de fenol con metanol a mayor temperatura (673 K), conservando las demás condiciones operativas constantes e iguales a los ensayos catalíticos estándares. En las Tabla V-17 se condensan los resultados de conversión de fenol y selectividades obtenidos a $t = 0$.

Tabla V-17. Resultados catalíticos iniciales de la alquilación de fenol con metanol
[673 K, presión total: 1 atm, M/P = 2, W/F_p⁰ = 112 g h /mol)]

Catalizador	X _p ⁰ (%)	Selectividad a t = 0 (%)					
		Anisol	<i>o</i> - cresol	<i>m</i> - cresol	<i>p</i> - cresol	Xilenoles	MA
HBEA	99	0	8.1	23.0	6.9	62.0	0
HZSM5	93	0	6.9	30.1	5.8	57.2	0
AIMCM41	56	11.1	31.5	8.5	14.3	32.4	2.2
NaY	18.6	30.5	26.0	5.0	36.5	0	2.0
NaZSM5	74	2.0	11.0	31.7	10.5	44.8	0

Los catalizadores que resultaron activos a 473 K (HBEA y HZSM5) mostraron conversiones iniciales de fenol cercanas al 100 % a 673 K. Sobre ambas zeolitas los productos mayoritarios fueron los xilenoles por el alto grado de conversión alcanzado. Además, se obtuvieron cantidades importantes de cresoles, predominando el isómero *meta*, a diferencia de lo observado en las experiencias a 473 K donde éste era el isómero minoritario. La selectividad inicial hacia *m*-cresol sobre HBEA fue del 23 % mientras que sobre HZSM5 fue del 30.1 %. Cabe aclarar que en estas reacciones, donde la producción de *m*-cresol fue importante, además de 2,4 y 2,6-xilenol (que eran los isómeros de xilenol predominantes cuando la reacción se llevaba a cabo a 473 K), se formaron cantidades importantes de 2,5 y 2,3-xilenol. Estos compuestos dialquilados se forman por alquilación del *m*-cresol con metanol, y como a 473 K la formación de *m*-cresol era casi despreciable no se detectaron estos xilenoles. Además, no se formó anisol ni metilanoles prácticamente durante las 4 h de reacción sobre HZSM5 y HBEA a 673 K.

Las conversiones de fenol obtenidas con los demás sólidos (NaY, NaZSM5 y AIMCM41) fueron menores a las obtenidas sobre las zeolitas protónicas HBEA y HZSM5; sin embargo, con NaZSM5 se consiguió una elevada conversión inicial (74 %). El sólido que resultó menos activo de todos los ensayados en este trabajo fue la forma sódica de la zeolita Y (NaY) con la cual se obtuvo una conversión de fenol de sólo el 18.6 % a 673 K y $W/F_p^0=112$ g h /mol. Esta baja actividad de la zeolita NaY respecto de la zeolita NaZSM5 puede atribuirse a la presencia de sitios ácidos más débiles en NaY según se desprende de los resultados de TPD de NH_3 presentados en la Figura IV-21 del Capítulo IV.

Respecto a la selectividad hacia los distintos productos de reacción, la zeolita NaZSM5 fue la que mostró un comportamiento más parecido al de las zeolitas protónicas HZSM5 y HBEA. Así, se obtuvieron inicialmente cantidades importantes de xilenoles ($S^{\circ}_{xilenoles}= 44.8$ %) y de *m*-cresol ($S_{m-cresol}= 31.7$ %) y la formación de anisol y metilanoles fue prácticamente despreciable. Sobre AIMCM41 ($X^{\circ}_p= 56$ %) se formaron también cantidades significativas de xilenoles ($S^{\circ}_{xilenoles}= 32.4$ %) pero no se favoreció la formación de *m*-cresol dentro de los tres isómeros posibles siendo la formación de *o*-cresol la más favorecida sobre este sólido, lo cual coincide con la *o*-selectividad de este catalizador observada por otros autores [38]. Sobre NaY, se observa un comportamiento marcadamente diferente. La selectividad inicial hacia anisol fue elevada ($S^{\circ}_{anisol}= 30.5$ %), no se formaron xilenoles y se obtuvo mayor cantidad de *p*-cresol que de *o*-cresol ($p-cresol/o-cresol = 1.4$), siendo el *m*-cresol el isómero formado en menor proporción.

En la Tabla V-18 se muestran las conversiones de fenol y las selectividades obtenidas sobre los mismos sólidos de la Tabla V-17 luego de 3 h de reacción. Los catalizadores que presentaron mayor desactivación fueron las zeolitas protónicas HBEA

y HZSM5. La zeolita NaY fue el único sólido que no mostró pérdida de actividad durante las 4 h de reacción aunque las selectividades hacia los distintos productos se modificaron levemente. La muestra AIMCM41 desactivó en menor medida que los materiales zeolíticos (a excepción de NaY) y finalmente, la conversión de fenol sobre NaZSM5 cayó de 74 % a 56 % luego de 3 h de reacción.

Tabla V-18. Resultados catalíticos de la alquilación de fenol con metanol luego de 3 h de reacción

[673 K, presión total: 1 atm, M/P = 2, $W/F_p^0=112$ g h/mol]

Catalizador	X_p (%)	Selectividad a t = 3 h (%)					
		Anisol	<i>o</i> - cresol	<i>m</i> - cresol	<i>p</i> - cresol	Xilenol	MA
HBEA	76.1	1.0	23.3	9.8	23.8	41.3	0.8
HZSM5	77	2.3	27.4	20.8	17.3	32.0	0.2
AIMCM41	47	10.1	42.7	10.3	15.3	21.0	1.6
NaY	18.6	22.8	29.8	5.9	40.5	0	1.0
NaZSM5	56.0	8.5	28.4	28.0	7.8	26.2	1.1

La selectividad hacia xilenoles disminuyó con el tiempo de reacción sobre todos los catalizadores, a excepción de NaY que fue el único sólido que no formó estos compuestos dialquilados. En el caso de las zeolitas protónicas (HBEA y HZSM5) se observa un notable aumento de la selectividad hacia *o*- y *p*-cresol a expensas de *m*-cresol y xilenoles. Este comportamiento es consistente con los mecanismos de reacción propuestos en las Figura V-14 y V-15, en los cuales xilenoles y *m*-cresol son compuestos secundarios formados a partir de *o*- y *p*-cresol. Las cantidades de anisol

(producto de la O-alquilación del fenol) y metilanoles (obtenidos a partir de la C-alquilación del anisol) formadas fueron despreciables sobre estos sólidos.

En el caso de la muestra sódica NaZSM5 se observó una disminución de la selectividad hacia xilenoles y *p*-cresol, aumentando al mismo tiempo la selectividad hacia *o*-cresol, *m*-cresol y anisol. Este comportamiento podría sugerir que *p*-cresol puede obtenerse a partir de anisol.

La selectividad hacia xilenoles disminuyó sobre el sólido mesoporoso AIMCM41 mientras que la selectividad hacia *o*- y *p*-cresol se incrementó durante el transcurso de la reacción. La selectividad hacia anisol y *m*-cresol permaneció prácticamente invariante sobre este catalizador. Este comportamiento muestra claramente que los xilenoles se forman en gran parte a partir de los cresoles previamente formados.

Finalmente, la muestra NaY fue la única que no desactivó durante las 4 h de reacción. La formación de compuestos dialquilados (xilenoles y metilanoles) sobre NaY fue prácticamente despreciable, lo cual podría atribuirse al bajo nivel de conversión alcanzado. Las selectividades hacia *o*- y *p*-cresol aumentaron con el tiempo de reacción mientras que la selectividad hacia anisol disminuyó.

Para poder comparar los catalizadores NaY, NaZSM5 y AIMCM41 entre sí, se realizaron experiencias adicionales de manera de obtener con todos un mismo nivel de conversión inicial de fenol. En la Tabla V-19 se muestran los resultados catalíticos obtenidos a 673 K para una conversión inicial de fenol del 23 %.

Tabla V-19. Selectividades hacia los distintos productos para $X_P(t=0) = 23 \%$

[673 K, presión total: 1 atm, M/P = 2]

Catalizador	Selectividad ($X_P = 23 \%$, $t = 0$)					
	($\%$)					
	Anisol	<i>o</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	<i>p</i> -cresol	Xilenoles	MA
NaY	35.0	25.0	5.9	31.1	0	3.0
NaZSM5	23.8	31.2	12.9	21.9	8.6	1.6
AlMCM41	14.5	38.3	6.6	21.5	17.9	1.2

Sobre los tres catalizadores los productos mayoritarios fueron los cresoles obteniéndose una selectividad inicial hacia cresoles de 62 % para NaY y 66 % para NaZSM5 y AlMCM41. La relación entre la formación cresoles (productos de la C-alquilación del fenol) y anisol (producto de la O-alquilación del fenol) fue C-alquilación/O-alquilación = 1.6 sobre NaY, 2.77 sobre NaZSM5 y 4.6 sobre AlMCM41. Es decir, el sólido mesoporoso AlMCM41 fue el que más favoreció la obtención de productos de C-alquilación por sobre la formación de anisol.

Sobre los tres sólidos la selectividad hacia metilanosoles fue baja (< 3 %). AlMCM41 fue el sólido que formó mayor cantidad de xilenoles ($S^{\circ}_{xilenoles} = 18 \%$), lo cual es consistente con la elevada producción de cresoles (*o*-cresol, en particular) observada sobre este material, y la ausencia de canales estrechos que provoquen algún impedimento estérico. De manera similar a lo informado en las Tablas V-17 y V-18, la zeolita NaY no formó xilenoles mientras que sobre NaZSM5 se obtuvo una $S^{\circ}_{xilenoles} = 8.6 \%$.

V.9.2. Identificación de productos primarios y secundarios – Esquema de reacción

Se realizaron experiencias con las zeolitas NaZSM5 y NaY a diferentes valores de tiempo de contacto de manera de poder corroborar cuáles productos de reacción son primarios y cuáles secundarios. Debido a la desactivación de los catalizadores, cada punto debió obtenerse sobre el catalizador fresco calculándose los rendimientos iniciales por extrapolación a tiempo cero de la curva de rendimiento en función del tiempo de reacción. Tal como se mencionó en la Sección V-5, la tangente en cada punto de la curva de rendimiento del producto i es la velocidad de formación de i para un dado tiempo de contacto. Además, la tangente inicial de cada curva de rendimiento nos permite diferenciar entre productos primarios y secundarios de reacción. En las Figuras V-36 y V-37 se muestran las conversiones de fenol y rendimientos hacia los distintos productos en función del tiempo de contacto para NaZSM5 y NaY respectivamente.

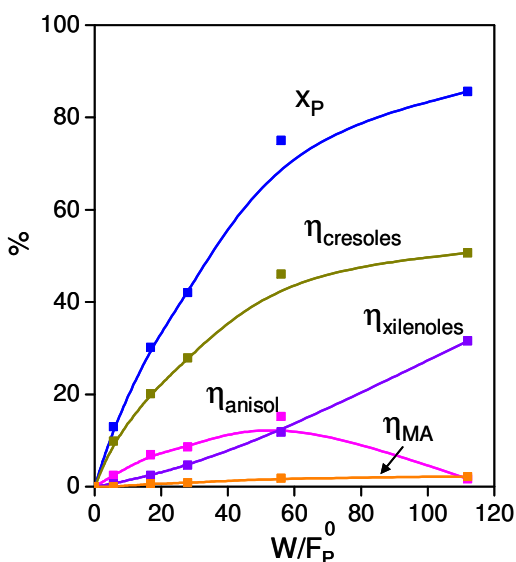


Figura V-36-A. Rendimientos y conversión de fenol en función del tiempo de contacto para NaZSM5 [673 K, $P_T = 1$ atm, M/P 2:1].

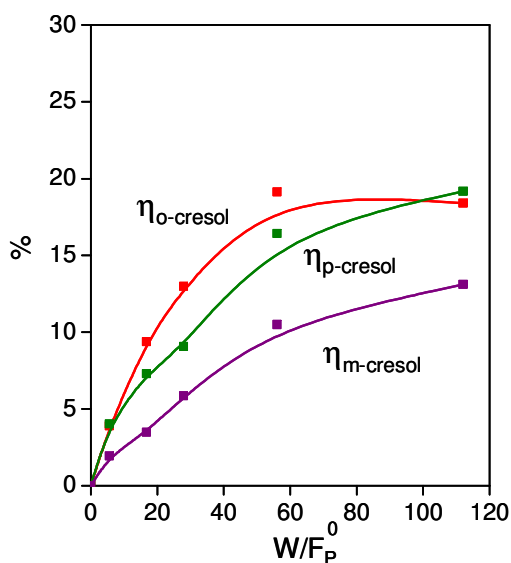


Figura V-36-B. Rendimientos hacia cresoles en función del tiempo de contacto para NaZSM5 [673 K, $P_T = 1$ atm, M/P 2:1].

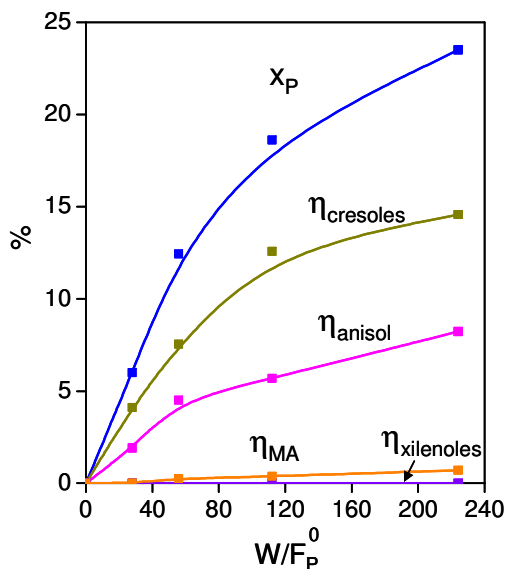


Figura V-37-A. Rendimientos y conversión de fenol en función del tiempo de contacto para NaY [673 K, $P_T = 1$ atm, M/P 2:1].

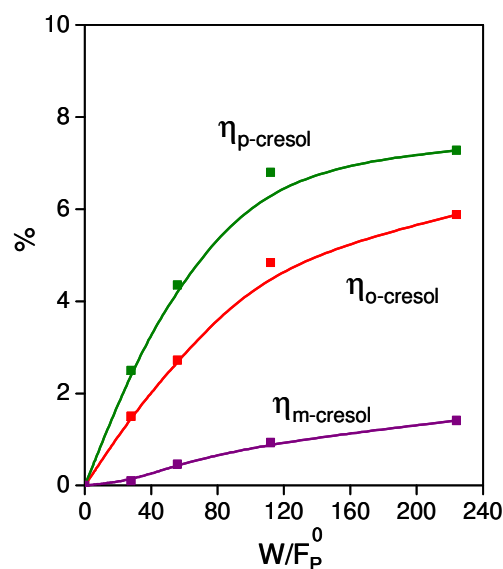


Figura V-37-B. Rendimientos hacia cresoles en función del tiempo de contacto para NaY [673 K, $P_T = 1$ atm, M/P 2:1].

Nuevamente podemos observar en las Figuras V-36-A y V-37-A que la zeolita NaZSM5 resultó mucho más activa que NaY para igual valor de tiempo de contacto. Así, por ejemplo, para un valor de tiempo de contacto de 112 g h /mol de fenol se obtuvo una conversión de fenol 4.6 veces mayor sobre NaZSM5 que sobre NaY.

Sobre ambos sólidos y para cualquier tiempo de contacto, los productos de reacción mayoritarios son los cresoles. En las Figuras V-36-B y V-37-B se observan los rendimientos de cada uno de los isómeros de cresol en función del tiempo de contacto. En el caso de la zeolita NaZSM5, el *o*-cresol fue el isómero mayoritario mientras que en el caso de de NaY, prevaleció la formación de *p*-cresol. En ambos casos, la formación de *m*-cresol estuvo menos favorecida.

Tanto sobre NaZSM5 como sobre NaY, las pendientes iniciales no nulas para las curvas de rendimientos en función del tiempo de contacto para *o*-cresol, *p*-cresol y anisol, nos indican que son productos de reacción primarios mientras que las curvas correspondientes a xilenoles y metilanos mostraron pendientes iniciales nulas,

corroborando así que son productos secundarios. Sin embargo, en el caso de NaSZM5 se observa que el *m*-cresol se forma como producto primario de la reacción de alquilación a diferencia de lo que ocurre sobre NaY a 673 K y sobre todos los sólidos ensayados a 473 K. Con NaZSM5, la pendiente inicial distinta de cero para la curva de rendimiento de *m*-cresol en función del tiempo de contacto nos indica que este isómero de cresol también se formaría como producto primario, aunque se debe remarcar que el primer punto de dicha gráfica (Figura V-36-A) ya presenta una conversión de fenol elevada ($\cong 30\%$).

La curva de rendimiento hacia anisol en función del tiempo de contacto para NaZSM5 pasa por un máximo para un valor de conversión de fenol cercano al 65 % (correspondiente a un tiempo de contacto de 56 g h / mol de fenol). Esto nos indica que el anisol formado como producto primario de la O-alquilación del fenol se transforma luego en otros productos tal como ya se discutió en las Sección V-5. En el caso de NaY, no se observó este máximo en la curva de rendimiento hacia anisol probablemente debido a que no se alcanzó el nivel de conversión necesario para que el anisol formado pueda transformarse luego en otros productos.

De los resultados obtenidos hasta aquí podemos afirmar que el esquema de reacción a 673 K es el mismo que el planteado anteriormente (Figuras V-14 y V-15) cuando se realizaron experiencias a menor temperatura (473 K) con la única diferencia de que sobre NaZSM5, el *m*-cresol se formaría como producto primario a partir de fenol y metanol, no así sobre NaY.

De esta manera, el fenol reacciona con el agente alquilante proveniente del metanol para dar anisol por O-alquilación o cresoles por C-alquilación. El anisol formado puede a su vez convertirse en cresoles mediante un rearrreglo intramolecular o alquilando una molécula de fenol. Además, el *o*-cresol y *p*-cresol pueden isomerizarse

para formar el isómero *meta*. Cualquiera de los cresoles formados puede ser sobrealquilado para producir xilenoles. A 673 K los xilenoles producidos fueron: 2,3-xilenol, 2,4-xilenol, 2,5-xilenol y 2,6-xilenol. Adicionalmente el anisol formado puede ser C-alquilado con metanol o los cresoles, O-alquilados para formar metilanisoles, los cuales se produjeron en muy bajas cantidades sobre NaZSM5 y NaY.

V.9.3. Relación entre las propiedades ácidas de los catalizadores y su actividad catalítica

Tal como se mencionó en la Sección V-6, la alquilación de fenol con metanol sobre catalizadores sólidos ácidos depende fuertemente de la densidad, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales.

Las zeolitas protónicas HBEA y HZSM5 resultaron activas ya a 473 K (Tabla V-4), por lo que al aumentar la temperatura de reacción a 673 K ambas alcanzaron conversiones iniciales de fenol próximas al 100 % (Tabla V-17). Para igual valor de tiempo de contacto (112 g h /mol de fenol alimentado) la zeolita HBEA mostró una conversión inicial a fenol a 473 K de 85 % mientras que en iguales condiciones la conversión alcanzada por HZSM5 fue bastante menor (35 %). Por lo tanto, el aumento de la temperatura de reacción provocó cambios más significativos en la actividad sobre la zeolita HZSM5 que sobre HBEA. Respecto de la distribución de productos sobre ambos sólidos cabe remarcar que la zeolita HBEA formó una gran cantidad de xilenoles a 473 K ($S^{\circ}_{\text{xilenoles}} = 43 \%$) mientras que sobre la zeolita HZSM5, la selectividad hacia xilenoles fue de sólo 5.6 % a la misma temperatura de reacción (Tabla V-4). Por el contrario, ambos sólidos mostraron un comportamiento similar respecto de la formación de *m*-cresol a 473 K, siendo la $S^{\circ}_{\text{m-cresol}} < 3 \%$ sobre ambas muestras. De esta manera concluíamos en la Sección V-6 que a 473 K la formación de xilenoles está limitada

sobre HZSM5 debido a que la difusión de moléculas de mayor tamaño (xilenoles) se encuentra disminuida dentro de los estrechos canales de esta zeolita. Sin embargo, al aumentar la temperatura de reacción hasta 673 K, se observa que se forman cantidades semejantes de xilenoles sobre HBEA y HZSM5 lo cual sugiere que la difusión de los xilenoles dentro de los canales de la zeolita HZSM5 se ve incrementada por el aumento de temperatura. Respecto de la formación de *m*-cresol, se observó un marcado aumento en la selectividad hacia este compuesto al llevar a cabo la reacción a 673 K sobre ambas zeolitas a expensas de los otros dos isómeros de cresol (*o*- y *p*-cresol), lo cual puede deberse a que el aumento de temperatura favorece las reacciones secundarias y entre ellas, la isomerización de *o*- y *p*-cresol hacia el isómero *meta*.

La elevada actividad de ambas zeolitas (HBEA y HZSM5) se debe a la presencia conjunta de sitios ácidos fuertes tanto de Lewis como de Brönsted (Tabla V-17). Ya se demostró en la Sección V-6 que los sólidos conteniendo sólo sitios ácidos de Brönsted fuertes, como en el caso de HPA/SiO₂, o bien ambos tipos de sitios ácidos pero de acidez moderada (como es el caso de la muestra AIMCM41) no resultaron lo suficientemente activos y selectivos hacia la obtención de cresoles en general, y *p*-cresol en particular. Sin embargo, luego de ensayar las zeolitas HBEA y HZSM5 a dos temperaturas distintas, concluimos que el aumento de temperatura no favorece la formación selectiva de *p*-cresol que es nuestro producto de interés. Aunque el aumento de temperatura provocó una mayor conversión de anisol en cresoles (según se informa en la Tabla V-17 no se formó anisol inicialmente sobre ambas zeolitas a 673 K), no se logró obtener mayores cantidades de *p*-cresol sobre HBEA y HZSM5 debido a que se favoreció la formación de productos secundarios (xilenoles y *m*-cresol). Por lo tanto, la temperatura de reacción más apropiada para la obtención de cresoles por alquilación de fenol con metanol sobre estas zeolitas protónicas (HBEA y HZSM5) es 473 K.

Los sólidos NaY, NaZSM5 y AIMCM41 no resultaron activos a 473 K debido a su acidez de carácter moderado o a la presencia, en el caso de la zeolita NaY, de únicamente sitios ácidos de tipo Lewis. Sin embargo, cuando se aumentó la temperatura de reacción a 673 K se alcanzaron niveles de conversión importantes. Probablemente, el metanol no puede activarse para formar el agente alquilante sobre estos sólidos cuando la temperatura es de 473 K, pero sí puede hacerlo a 673 K. Un comportamiento similar se observa sobre catalizadores muy poco ácidos o básicos tales como zeolitas césicas, que requieren mayores temperaturas para ser activas en la reacción de metilación de fenol. [39].

A 673 K, la muestra NaZSM5 fue más activa que NaY (Tabla V-17). La mayor actividad de NaZSM5 se debe a la presencia de mayor cantidad de sitios ácidos (Tabla IV-9 del Capítulo IV) y de mayor fuerza ácida, tal como lo reflejan los perfiles de desorción a temperatura programada de amoníaco mostrados en la Figura IV-23 de Capítulo IV. Sobre AIMCM41 la conversión inicial de fenol alcanzada a 673 K fue casi 3 veces mayor que la obtenida sobre NaY, lo cual puede deberse a la mayor cantidad de sitios ácidos presentes en este sólido mesoporoso según los resultados obtenidos por TPD de NH_3 (para AIMCM41 se desorbieron $340 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ catalizador mientras que sobre NaY, $280 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ catalizador). Adicionalmente, la muestra AIMCM41 mostró una distribución de sitios de diferente fuerza ácida mientras que la zeolita NaY presentó un pico único de desorción indicando la presencia de sitios de una determinada fuerza ácida. Así, la muestra AIMCM41 presentó un pico de desorción coincidente con el de la zeolita NaY y una banda ancha a mayores de temperaturas lo cual indica la presencia de algunos sitios ácidos de mayor fuerza (Figura IV-23 Capítulo IV). Adicionalmente, la muestra AIMCM41 posee, según los resultados obtenidos de IR de piridina (Figura IV-29 y Tabla IV-10 del Capítulo IV), sitios ácidos de Lewis y

Brönsted mientras que NaY presenta sólo sitios Lewis. Estos dos hechos serían los responsables de la menor actividad de NaY. Sin embargo, cabe remarcar que si bien la presencia exclusiva de sitios Lewis en NaY hizo que esta muestra fuera inactiva a 473 K, al aumentar la temperatura de reacción a 673 K se corroboró que la alquilación de fenol con metanol no está totalmente impedida en ausencia de sitios ácidos de Brönsted.

Respecto de la distribución de productos sobre NaY, NaZSM5 y AIMCM41 se observó que a igual nivel de conversión de fenol (Tabla V-19) los productos formados mayoritariamente a 673 K sobre las tres muestras fueron los cresoles ($S^{\circ}_{\text{xilenoles}} = 62-66\%$). De esta forma, se prueba que los cresoles pueden formarse a esta temperatura ya sea en presencia de sitios ácidos de Lewis exclusivamente (NaY) o debido a la presencia simultánea de sitios ácidos de Lewis y Brönsted (NaZSM5 y AIMCM41).

Respecto de la formación de xilenoles, la zeolita NaZSM5 fue la que mayor cantidades de xilenoles formó a 673 K mientras que la muestra NaY no formó ningún isómero de xilenol. Esto indicaría que, aunque la formación de cresoles a 673 K puede ocurrir en presencia exclusiva de sitios Lewis, la formación de xilenoles requiere la presencia conjunta de sitios ácidos de Lewis y Brönsted. Cabe aclarar, que entre los productos presentes en la corriente de salida del reactor se encontró siempre metanol, por lo cual se puede afirmar que la ausencia de xilenoles no se debe al agotamiento de este reactivo.

Los tres catalizadores comparados a igual valor de conversión de fenol ($X^{\circ}_p = 23\%$) formaron anisol ($S^{\circ}_{\text{anisol}} = 15-35\%$) indicando que la O-alquilación del fenol con metanol es factible a 673 K tanto en presencia de sitios ácidos de Lewis solamente como en presencia de ambos tipos de sitios ácidos superficiales. Sin embargo, la formación de metilanosoles fue pobre ($S^{\circ}_{\text{metilanosoles}} < 3\%$ para $X^{\circ}_p = 23\%$) sobre los tres

sólidos lo cual indica que la alquilación del anisol y/o cresoles no es promovida selectivamente aumentando la temperatura de reacción.

Por último, respecto de la distribución de los distintos isómeros de cresol se observa un comportamiento diferenciado entre los tres catalizadores. La muestra NaZSM5 fue la que mayor cantidad de *m*-cresol formó ($S^{\circ}_{m\text{-cresol}} = 13\%$ para $X^{\circ}_p = 23\%$), mostrando de esta forma, un comportamiento similar a la zeolita HZSM5 mientras que la selectividad hacia *m*-cresol sobre NaY y AlMCM41 fue cercana al 6 % en ambos casos. El único catalizador que favoreció la formación de *p*-cresol por encima del *o*-cresol fue la zeolita NaY ($S^{\circ}_{p\text{-cresol}}/S^{\circ}_{o\text{-cresol}} = 1.24$ para $X^{\circ}_p = 23\%$). En la Figura V-37-B se observa que en realidad, para todos los valores de tiempo de contacto ensayados, la zeolita NaY mostró una mayor formación de *p*-cresol respecto de los otros dos isómeros de cresol, a diferencia de lo observado para NaZSM5 y AlMCM41. Así, de la Tabla V-19 se deduce que para $X^{\circ}_{\text{fenol}} = 23\%$ la relación *p*-cresol/*o*-cresol fue de 1.24 para NaY, 0.7 para NaZSM5 y 0.56 para AlMCM41.

Por todo lo expuesto la muestra NaY parece la más promisoría para la formación selectiva de *p*-cresol a 673 K dentro de los catalizadores seleccionados presentando la ventaja adicional de no mostrar desactivación durante la reacción. A diferencia de la zeolita HY, que desactiva drásticamente a 473 K debido a la formación de coque dentro de sus cavidades con bocas de poros pequeñas que impide la entrada y salida de reactivos y productos, la zeolita NaY no formó grandes cantidades de carbón. De esta forma, los sitios ácidos superficiales del tipo Lewis de esta zeolita no serían lo suficientemente fuertes como para catalizar las reacciones de polimerización conducentes a la formación de coque aún trabajando a 673 K lo cual se discutirá más detalladamente en la siguiente Sección. Por el contrario, los sitios fuertemente ácidos

tanto de Brønsted como de Lewis de la zeolita HY catalizan fácilmente la formación de precursores de coque aún a 473 K.

V.9.4. Desactivación de los catalizadores empleados en reacción a 673 K

Como se mencionó anteriormente, todas las muestras (excepto la zeolita NaY) ensayadas en la reacción de alquilación de fenol con metanol a 673 K presentaron pérdida de actividad durante el transcurso de la reacción (Tablas V-17 y V-18). Por lo tanto, se determinó el contenido de carbón sobre estas muestras empleadas en reacción durante 4 h mediante la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO). En la Figura V-38 se muestran los perfiles de oxidación obtenidos empleando una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

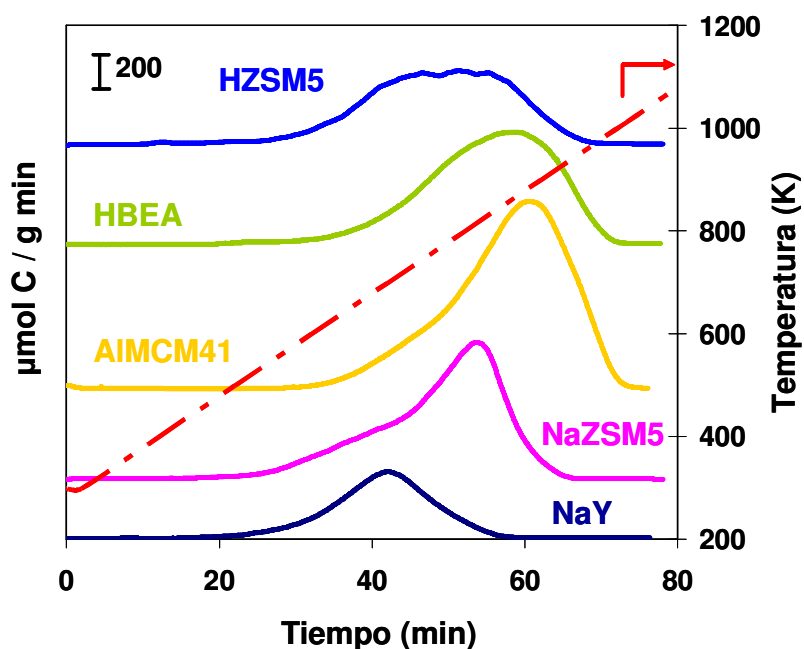


Figura V-38. Perfiles de oxidación a temperatura programada (velocidad de calentamiento = 10 K/min)

Los perfiles de desorción mostrados en la Figura V-38 concuerdan cualitativamente con los correspondientes perfiles mostrados previamente en la Figura V-20. Es decir, un mismo tipo de catalizador presenta picos de oxidación a temperaturas similares cuando se emplea en la alquilación de fenol con metanol a 473 y 673 K.

La zeolita HZSM5 presenta una banda ancha de oxidación de los residuos carbonosos con máximo entre 670 y 850 K, mientras que la zeolita HBEA presenta un pico bien definido a 850 K y apenas un pequeño pico cerca de los 670 K. Cabe remarcar que si bien estas dos zeolitas son los catalizadores con mayor densidad y fuerza de sitios ácidos, no fueron los que mayores contenidos de carbón mostraron luego de ser ensayados a 673 K. El sólido mesoporoso AlMCM41 presentó el mayor contenido de coque (23.7 %, Tabla V-20) mostrando un importante pico de desorción a 880 K y un pico más pequeño a 720 K. La oxidación de los residuos carbonosos presentes sobre NaZSM5 ocurre en un rango de temperaturas similar al de HZSM5. Sin embargo, el perfil obtenido para la zeolita NaZSM5 muestra un pico más definido a altas temperaturas (aproximadamente 820 K). Por último, la zeolita NaY fue la que menor cantidad de compuestos pesados formó, mostrando un único pico de oxidación con máximo a 700 K.

En la Tabla V-20 se muestran los contenidos de carbón presentes sobre los distintos catalizadores obtenidos por integración de los respectivos perfiles de oxidación de la Figura V-38. Adicionalmente, en la última columna se muestran los contenidos de carbón cuando los catalizadores fueron ensayados alimentando únicamente metanol según las experiencias ya explicadas en el Capítulo IV (en estas experiencias, se alimentó metanol a la misma presión parcial que la que corresponde a las condiciones normales de reacción, a 673 K durante 4 h).

Tabla V-20. Porcentaje de carbón formado luego de 4 h de reacción[673 K, $P_T=1$ atm, $M/P = 2$, $W / F_p^0=112$ g h /mol]

Catalizador	X_p^0 (%)	% C reacción	% C blanco con metanol*
HBEA	99	16.1	-
HZSM5	93	12.6	-
AlMCM41	56	23.7	3.2
NaY	18.6	6.98	0
NaZSM5	74	15.32	0.4

* % coque medido luego de 4 h alimentando metanol puro a 673 K, $P_T=1$ atm,
 $W / F_{Metanol}^0 = 57.9$ g h /mol

En las Figuras V-39 y V-40 se comparan los perfiles de oxidación a temperatura programada para un mismo tipo de catalizador (NaY o NaZSM5) ensayado en la alquilación de fenol con metanol a 673 K a diferentes valores de tiempo de contacto y en la Tabla V-21 se muestran los contenidos de carbón correspondientes a dichos perfiles de oxidación. En las Figuras V-39 y V-40 se observa que la forma de los perfiles se conserva para un mismo sólido cuando se varía el tiempo de contacto empleado en la reacción, sin embargo, la forma y las temperaturas de los picos de oxidación difieren entre un catalizador y otro indicando la presencia de residuos carbonosos de distinta naturaleza. No obstante, en ambas Figuras se observa una misma tendencia: el contenido de carbón (% carbón/g de catalizador) aumenta a medida que aumenta el tiempo de contacto (o lo que es lo mismo, la conversión inicial de fenol). Contrariamente, en los perfiles de oxidación de los catalizadores ensayados a 473 K en idénticas condiciones se observó un comportamiento totalmente opuesto. Las Figuras

V-27, V-28, V-29, V-30 y V-31 muestran que al aumentar el tiempo de contacto empleado en la alquilación de fenol con metanol a 473 K, la cantidad de carbón formado es menor. El hecho de que el contenido de carbón disminuya al aumentar la conversión para los cinco catalizadores ensayados a 473 K nos permitió proponer que al menos parte del coque se formaría a partir de uno o varios reactivos lo cual se corroboró midiendo el contenido de carbón luego de ensayos alimentando únicamente metanol. Sin embargo, los resultados de las oxidaciones a temperatura programadas de los catalizadores ensayados alimentando únicamente metanol a 673 K (Tabla V-20) nos muestran que prácticamente no se forman residuos carbonosos a partir de metanol puro sobre AIMCM41, NaY y NaZSM5. Adicionalmente, se observa que a 673 K, el % C aumenta con la conversión de fenol alcanzada lo que puede ser atribuido a que el coque se forma a partir de productos de reacciones consecutivas las cuales se favorecen a mayores niveles de conversión, es decir, en aquellas experiencias realizadas a mayores valores de tiempo de contacto.

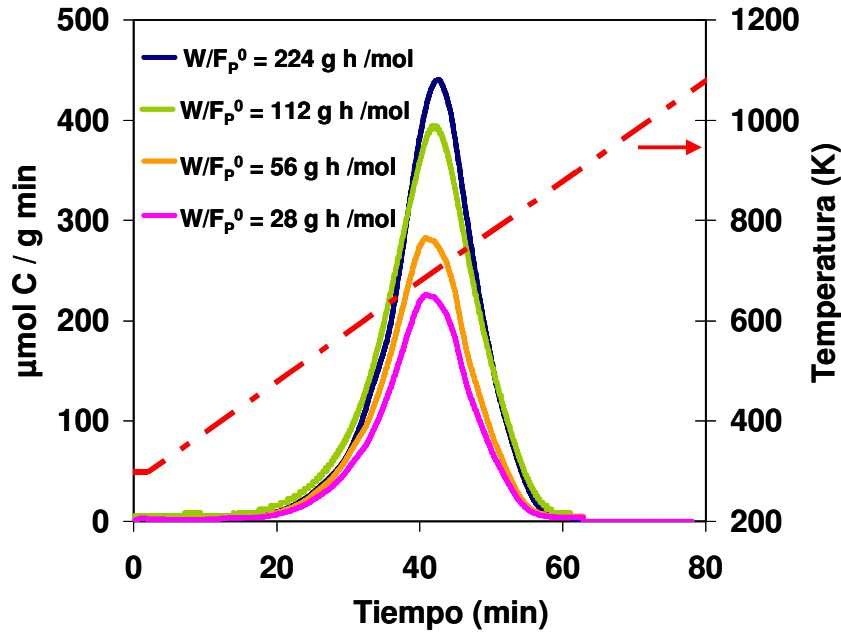


Figura V-39. Perfiles de TPO para NaY luego de 4 h de reacción a 673 K, $M/P = 2$, $P_T = 1$ atm.

[Velocidad de calentamiento: 10 K/min]

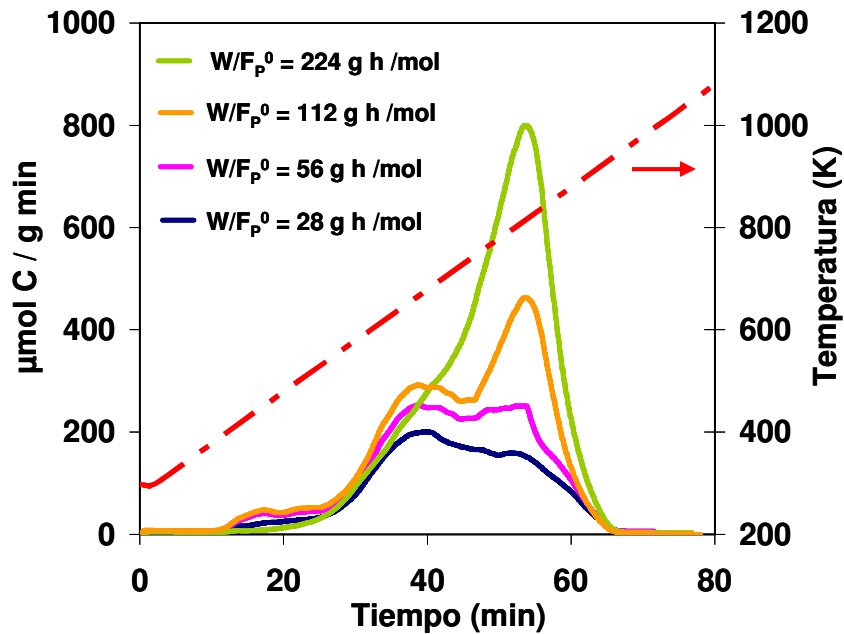


Figura V-40. Perfiles de TPO para NaZSM5 luego de 4 h de reacción a 673 K, $M/P = 2$, $P_T = 1$ atm.

[Velocidad de calentamiento: 10 K/min]

Tabla V-21. Porcentaje de carbón formado luego de 4 h de reacción [673 K] a distintos tiempo de contacto

Catalizador	Ensayo ^(a)	W/F ^o _{fenol} [g h / mol fenol]	W/F ^o _{metanol} [g h / mol metanol]	X ^o ^(b)	% Carbón formado luego de 4 h
NaY	M	-	57.9	18.6	0
NaY	R	224	112	23.5	7.24
NaY	R	112	56	18.6	6.98
NaY	R	56	28	12.5	4.90
NaY	R	28	14	6.0	4.07
NaZSM5	M	-	57.9	74	0.4
NaZSM5	R	112	56	85.6	15.32
NaZSM5	R	56	28	75.0	11.74
NaZSM5	R	28	14	42.0	8.73
NaZSM5	R	16.8	8.4	30.2	6.32

^(a) M = ensayos alimentando únicamente metanol [T = 673 K, P_{Metanol} = 0.0189 atm, P_T = 1 atm, W / F_{Metanol}^o = 57.9 g h/mol]

R = reacción de alquilación de fenol con metanol [T = 673 K, P_{Metanol} = 0.0189 atm, P_T = 1 atm, Alimentación: Metanol/Fenol = 2]

^(b) Se informa la conversión inicial de metanol en el caso de las reacciones alimentando únicamente este reactivo (M) y conversión inicial de fenol para las reacciones de alquilación de fenol con metanol (R).

Cabe remarcar que el único catalizador para el cual se obtuvieron los perfiles de oxidación luego de ser ensayado a ambas temperaturas (473 K y 673 K) fue la zeolita sódica NaZSM5 (Figuras V-31 y V-40). Si bien los niveles de conversión alcanzados a 473 K con este sólido fueron mucho menores que los obtenidos a 673 K, podemos comparar el comportamiento de un mismo catalizador, con iguales propiedades ácidas y estructurales luego de ser ensayado a distintas temperaturas de reacción. Para esta

zeolita observamos que, a 473 K, el contenido de carbón, es decir, la desactivación aumentaba a medida que disminuía la conversión inicial de fenol, lo cual era favorable para nuestro objetivo de obtener altos rendimientos hacia *p*-cresol, y además, nos permitía inferir que los residuos carbonosos se formaban, en gran parte, a partir de los reactivos empleados en la reacción. Por otra parte, el comportamiento opuesto observado al aumentar la temperatura hasta a 673 K, es decir, el aumento de la formación de carbón con el aumento de la conversión junto con el hecho de que cuando se utilizaron los catalizadores en el blanco con metanol a 673 K no formaron prácticamente coque, nos permite afirmar que a esta temperatura, los precursores de coque se forman a partir de reacciones consecutivas que involucran productos de la alquilación de fenol con metanol. De esta forma, se verifica que existen mecanismos diferentes de formación de coque según sea la temperatura de reacción empleada.

V.9.5. Ensayos adicionales con NaY

Debido a que esta zeolita fue la única con la cual se obtuvo una relación *p*-cresol/*o*-cresol > 1, se realizaron ensayos adicionales de manera de tratar de aumentar el rendimiento hacia *p*-cresol sobre éste sólido. En la Tabla V-19 y en la Figura V-37-A se observa que el máximo valor de conversión inicial de fenol alcanzado sobre NaY fue del 23 % (correspondiente a un valor de tiempo de contacto de 224 g h/mol de fenol alimentado), siendo la $S^{\circ}_{p\text{-cresol}}$ para ese nivel de conversión del 31.1 %.

Primeramente se duplicó la masa de catalizador, o lo que es lo mismo, se duplicó el valor del tiempo de contacto empleado en la reacción (se empleó un valor de tiempo de contacto de 448 g h/mol de fenol alimentado), encontrándose que la conversión inicial de fenol no aumentaba respecto de la obtenida para un tiempo de contacto de 224 g h/mol de fenol alimentado. Cabe remarcar que siempre se observó la presencia de

metanol entre los productos de salida lo cual nos garantiza que la conversión no se estaba limitada por el consumo total de unos de los reactivos.

Posteriormente se decidió aumentar la temperatura de manera de tratar de aumentar la conversión de fenol. Se realizaron experiencias con NaY a 723 y 773 K para un valor de tiempo de contacto de 224 g h /mol de fenol alimentado (Figuras V-41 y V-42). Sin embargo, no se logró aumentar de forma considerable el rendimiento hacia nuestro producto de interés: *p*-cresol. En la Tabla V-22 se muestran las conversiones iniciales de fenol alcanzadas a distintas temperaturas sobre NaY, junto con las selectividades y rendimientos iniciales hacia *p*-cresol.

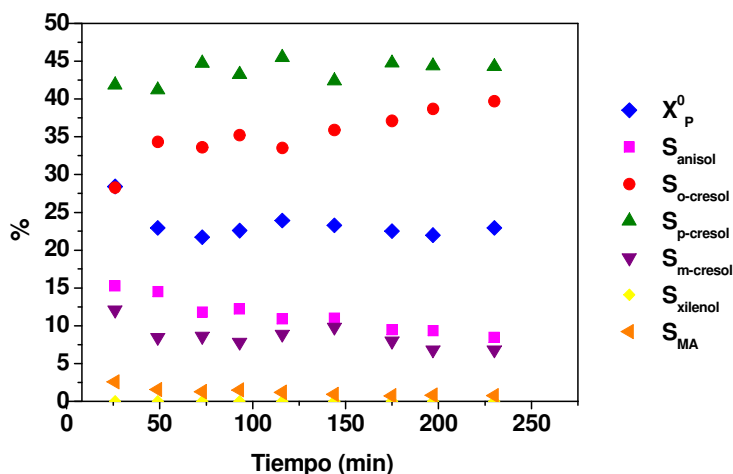


Figura V-41. Conversión de fenol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre NaY [523 K, P_T : 1 atm, $W / F_p^0 = 224$ g h/mol, $M/P = 2$].

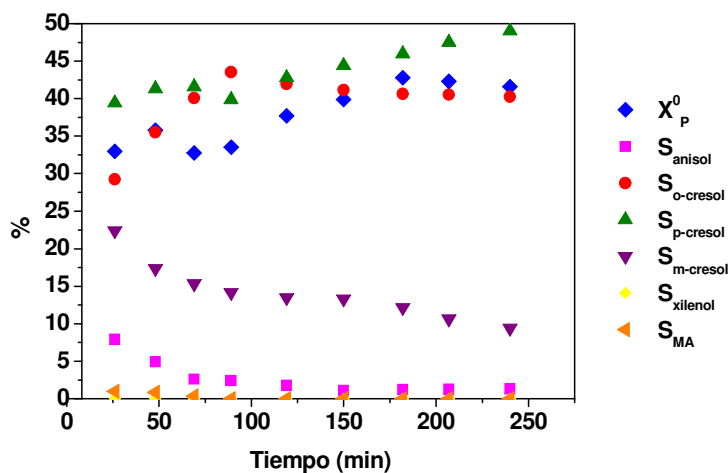


Figura V-42. Conversión de fenol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre NaY [573 K, P_T : 1 atm, $W / F_p^0 = 224$ g h/mol, $M/P = 2$].

Tabla V-22. Resultados catalíticos obtenidos a tiempo 0 sobre NaY

[$P_T=1$ atm, $M/P = 2$, $W / F_p^0=224$ g h /mol]

Temperatura (K)	X_{fenol}^0 (%)	$S_{p\text{-cresol}}^0$ (%)	$\eta_{p\text{-cresol}}^0$ (%)
673	23.0	31.1	7.15
723	25.4	40.1	10.18
773	30.0	39.9	11.97

Estos resultados muestran que no se pudieron obtener altos rendimientos hacia *p*-cresol sobre NaY (el máximo rendimiento hacia *p*-cresol fue cercano al 12 % para una temperatura de reacción de 773 K). Si bien, esta zeolita presentó la gran ventaja de ser el único sólido ensayado que no desactivó durante el transcurso de la reacción, su baja actividad la hace poco atractiva. En el Capítulo VI se ensayarán nuevos catalizadores, tratando de aumentar la producción de *p*-cresol mediante la alquilación de fenol con metanol en fase gas.

V.10. Resumen del Capítulo V

En este Capítulo se estudió la alquilación de fenol con metanol en fase gas utilizando una serie de catalizadores (zeolitas HBEA, HY, HZSM5, NaY, NaZSM5 y materiales no zeolíticos SiO₂-Al₂O₃, HPA/SiO₂ y AIMCM41) con propiedades ácidas y estructurales bien diferenciadas.

Una investigación detallada nos permitió proponer un esquema de reacción en el cual los cresoles en general, y *p*-cresol en particular, se obtienen mediante dos vías:

- por C-alquilación directa de fenol
- por transformación del anisol formado por O-alquilación de fenol.

Respecto de esta última vía de obtención, se demostró mediante experiencias adicionales alimentando anisol puro, anisol con fenol y anisol con metanol, que la transformación de anisol en cresoles es promovida por la presencia de fenol en el medio reaccionante, con lo cual ya no sería un rearrreglo interno del anisol lo que conduciría a grandes cantidades de cresoles, sino una alquilación de fenol con anisol para dar cresoles y fenol.

Todos los catalizadores se ensayaron a 473 K, concluyéndose que se requiere la presencia conjunta de sitios ácidos de Lewis y de Brönsted fuertes para favorecer la producción de *p*-cresol, que es nuestro producto de interés, por ambos mecanismos.

Los catalizadores con sitios ácidos de Lewis y Brönsted de moderada o débil fuerza ácida tales como AIMCM41 y NaY, resultaron prácticamente inactivos a 473 K obteniéndose conversiones de fenol despreciables. La formación de cresoles tampoco fue favorecida sobre HPA/SiO₂, que contiene sólo sitios ácidos de Brönsted fuertes, debido a que esta muestra favoreció la O-alquilación del fenol para dar anisol. Por otra parte, las zeolitas HY y HBEA que contienen una alta densidad de sitios ácidos fuertes tanto de Lewis como de Brönsted resultaron muy activas en la producción de cresoles

pero la zeolita HY desactivó rápidamente durante la reacción. La velocidad de conversión de fenol resultó menor sobre HZSM5 que sobre HY o HBEA debido a que sobre HZSM5 la reacción es controlada por la difusión intracristalina. Asimismo, la distribución de productos fue diferente sobre HZSM5 que sobre HY o HBEA ya que los poros estrechos de la zeolita HZSM5 impidieron la formación de intermediarios voluminosos involucrados tanto en la alquilación de cresoles para dar xilenoles como en la desproporción del anisol. Sin embargo, no se favoreció la formación de *p*-cresol por selectividad de forma sobre HZSM5, siendo la distribución de los isómeros de cresol similar tanto sobre HZSM5 como sobre HBEA.

Posteriormente, se ensayaron los catalizadores seleccionados, y en particular aquellos que resultaron muy pocos activos a 473 K, a una mayor temperatura (673 K). Los resultados mostraron que las zeolitas HBEA y HZSM5, las cuales ya exhibían alta actividad a 473 K, convirtieron casi totalmente el fenol a 673 K, favoreciéndose la formación de productos de reacción secundarios tales como *m*-cresol y xilenoles. Los catalizadores que resultaron muy pocos activos a 473 K (NaY, NaZSM5 y AlMCM41) convirtieron cantidades significativas de fenol a 673 K. Se obtuvieron resultados interesantes con zeolita NaY ya que fue la única muestra que permitió obtener una relación *p*-cresol/*o*-cresol > 1 y no se desactivó durante las 4 h de reacción. Además, estos resultados mostraron que a 673 K los cresoles pueden formarse aún en ausencia de sitios ácidos de Brønsted ya que la muestra NaY presenta sólo sitios ácidos de Lewis y de moderada fuerza ácida. Por lo tanto, debido a la ausencia de desactivación durante la reacción sobre NaY y a la formación de mayores cantidades de *p*-cresol, se buscó aumentar el nivel de conversión alcanzado sobre este sólido (para $W/F_p^0 = 224$ g h /mol se obtuvo a 673 K una conversión inicial de fenol de 23 % y un rendimiento hacia *p*-cresol del 7.5 %). Se realizaron experiencias con mayores cantidades de catalizador pero

la conversión no aumentó apreciablemente. Por último, se decidió aumentar aún más la temperatura de reacción pero los rendimientos alcanzados aún a 773 K no fueron elevados (para $W/F_p^0=224$ g h /mol se obtuvo a 773 K una conversión inicial de fenol de 30 % y un rendimiento hacia *p*-cresol del 12 %).

En este Capítulo se estudió, además, la desactivación de los catalizadores empleados en la alquilación de fenol ya sea a 473 K o a 673 K y se la relacionó con el contenido de carbón depositado sobre los mismos luego de 4 h de reacción. Se encontró que la pérdida de actividad catalítica observada se debe a la formación de residuos carbonosos que bloquean los sitios activos de los catalizadores. La cinética de formación de coque sobre los catalizadores estudiados fue rápida, encontrándose que, sobre HBEA ensayada en reacción a 473 K, el 68 % del contenido total de carbón se formó dentro de los primeros 20 min de reacción y luego de 40 min, ya se había formado el 83 % del coque total. A 473 K, se observó que el contenido de carbón en las muestras (HBEA, HZSM5, HY, SiO₂-Al₂O₃ y NaZSM5) disminuyó a medida que aumentó la conversión inicial de fenol. Además, experiencias realizadas alimentando únicamente metanol sobre los mismos sólidos mostraron que a 473 K se producen grandes cantidades de coque a partir de este reactivo. Estos dos hechos, nos permitieron concluir que a 473 K, los residuos carbonosos se forman principalmente a partir de los reactivos (es decir, metanol y fenol) y no de los productos de reacción. Por el contrario, las experiencias realizadas a 673 K con zeolitas NaY y NaZSM5 mostraron que el contenido de carbón crecía con la conversión inicial de fenol. Además, a 673 K se constató de las experiencias realizadas sobre estos sólidos alimentando únicamente metanol, que la formación de coque en presencia de este único reactivo fue muy baja. Estos resultados nos permiten concluir que a 673 K, los residuos carbonosos se forman a partir productos de reacción, en contraposición con lo observado a 473 K.

Luego de investigar en detalle el mecanismo de reacción y la influencia de las propiedades ácidas superficiales y la estructura de los catalizadores sobre la actividad y selectividad de la reacción, nos planteamos a continuación aumentar la *para* selectividad mediante dos vías:

1) Modificar post-sintéticamente alguno de los catalizadores previamente estudiados tratando de lograr un estrechamiento de los poros o modificar la distribución y fuerza de sitios ácidos de Lewis y Brönsted, de manera de favorecer la formación de *p*-cresol.

2) Preparar nuevos catalizadores que resulten aptos para producir preferencialmente *p*-cresol por selectividad de forma.

Referencias del Capítulo V

- [1] S. Balsama., P. Beltrame, P.L. Beltrame, P. Carniti, L. Forni, G. Zuretti, *Appl. Catal.* 13 (1984) 161.
- [2] M. Renaud, P. Chantal, S. Kaliaguine, *Can. J. Chem. Eng.* 64 (1986) 787.
- [3] M. Marczewski, G. Perot, M. Guisnet, in M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, G. Pérot (Eds.), *Stu. Surf. Sci. Catal.*, 41 (1988) 273.
- [4] E. Santacesaria, D. Grasso, D. Gelosa, S. Carrá, *Appl. Catal.* 64 (1990) 83.
- [5] M. Marczewski, J.P. Bodibo, G. Perot, M. Guisnet, *J. Molec. Catal.* 50 (1989) 211.
- [6] P. Beltrame, P.L. Beltrame, P. Carniti, A. Castelli, L. Forni, *Appl. Catal.* 29 (1987) 327.
- [7] J. Jacobs, R. Parton, A. Boden, P. Jacobs, *Stu. Surf. Sci. Catal.* 41 (1988) 221
- [8] I. Correia Neves, F. Ramoa Ribeiro, C. Canaft, P. Magnout, G. Perot, M. Guisnet, *Actas del 12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise* p. 272-283.
- [9] P.D. Chantal, S. Kaliaguine, J.L. Grandmaison, *Appl. Catal.* 18 (1985) 133.
- [10] K. Tanabe, T. Nishizaki, in: G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins (Eds.), *Proceedings of the Sixth International Conference on Catalysis*, vol. 2, The Chemical Society, London, 1977, p. 863.
- [11] K.V. R. Chary, K. Ramesh, G. Vidyasagar, V.V. Rao, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 198 (2003) 195.
- [12] C.L. Padró, M.E. Sad, C.R. Apesteguía, *Catal. Today* 116 (2006) 184.
- [13] K.G. Bhattacharyya, A.K. Talukdar, P. Das, S. Sivasanker, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 197 (2003) 255.
- [14] E. Santacesaria, M. Di Serio, P. Ciambelli, D. Gelosa, S. Carra, *Appl. Catal.* 64 (1990) 101.
- [15] V. Vishwanathan, K. Jun, J. Kim, H. Roh, *Appl. Catal. A: Gen* 276 (2004) 251.
- [16] F.S. Ramos, A.M. Duarte de Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, MA. Fraga, E.F. Sousa-Aguiar, L.G. Appel, *Catal. Today* 101 (2005) 39.
- [17] H. Knözinger, K. Kochloeft, W. Meye, *J. Catal.* 28 (1973) 69.
- [18] H. Knözinger, D. Dautzenberg, *J. Catal.* 3 (1974) 142.
- [19] Y. Fu, T. Hong, J. Chen, A. Auroux, J. Shen, *Thermochimica Acta* 434 (2005) 22.
- [20] T. Tsoncheva, R. Dimitrova, *Appl. Catal. A: Gen* 225 (2002) 101.
- [21] S.H. Campbell, X-Z Jiang, R.F. Howe, *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 91.

- [22] V. Vishwanathan, K-W Jun, J-W Kim, H-S Roh, *Appl. Catal. A.Gen* 276 (2004) 251.
- [23] R. Hunter, G.J. Hutchings, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 643.
- [24] G.J. Hutchings, M.V.M. May, F.M. Gottschalk, R. Hunter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 83* (1987) 571.
- [25] G.J. Hutchings, G.W. Watson, D.J. Willock, *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 67.
- [26] P.E. Sinclair, C.R.A. Catlow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 2099.
- [27] P.E. Sinclair, C.R.A. Catlow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 333.
- [28] P.E. Sinclair, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 295.
- [29] M. Jayanurthy, S. Vasudevan, *Catal. Lett.* 36 (1996) 111.
- [30] M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 3.
- [31] N. Tajima, T. Tsuneda, F. Toyama, K. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 8222.
- [32] Y.T. Chua y P. Stair, *J. Catal.* 213 (2003) 39.
- [33] H. Schulz, M. Wei, *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 205.
- [34] J. Li, G. Xiong, Z. Fena, Z. Liu, Q. Xin, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 39 (2000) 275.
- [35] B.E. Langner, *Appl. Catal.* 3 (1982) 289.
- [36] I. Correia Neves, F. Ramoa Ribeiro, C. Canaft, P. Magnout, G. Perot, M. Guisnet, *Actas del 12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise* p. 272-283.
- [37] A.R.Gandhe, S.P. Naik, S.B. Kakodkar, J.B. Fernandes, *Catal. Commun.* 7 (2006) 285.
- [38] K.G. Bhattacharyya, A.K. Talukdar, P. Das, S. Sivasanker, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 197 (2003) 255.
- [39] W.S. Wieland, R.J. Davis, J.M. Garcés, *J. Catal.* (1998) 490.

CAPÍTULO VI: BÚSQUEDA DE *para*-SELECTIVIDAD

Como se mencionó al finalizar el Capítulo V, se tratará de favorecer la obtención del *p*-cresol frente a los demás productos formados durante la alquilación de fenol con metanol en fase gas. Para lograr este objetivo se propone:

1. Modificar post-sintéticamente ciertos catalizadores seleccionados previamente mediante dos vías bien diferenciadas:
 - i) modificando el tipo y distribución de sitios ácidos
 - ii) variando el tamaño de poro del catalizador
2. Sintetizar nuevos catalizadores que promuevan la formación selectiva del *p*-cresol.

A continuación se analizará detalladamente cada una de estas propuestas para finalmente evaluar cuál es la manera más eficiente para mejorar la *para*-selectividad.

VI.1. Modificación post-síntesis de catalizadores

En el Capítulo anterior, se encontró que la zeolita NaY utilizada en la alquilación de fenol con metanol en fase gas a 673 K, era el único catalizador de los ensayos hasta el momento que producía una relación *p*-cresol/*o*-cresol > 1 para conversiones de fenol mayores al 20 %; sin embargo, su actividad era baja. Por lo tanto, en esta Sección se buscará mejorar la actividad y selectividad de la zeolita NaY hacia la formación de *p*-cresol. Específicamente, se modificará la acidez superficial de dicha zeolita (aumentando la densidad y fuerza de los sitios ácidos de Lewis y creando nuevos sitios ácidos de Brönsted) mediante la incorporación de un catión divalente (Zn^{+2}) por intercambio iónico dentro de la estructura de este sólido. Luego de determinar las propiedades ácidas de esta zeolita modificada con Zn^{+2} , se evaluará su comportamiento

catalítico. Adicionalmente, se modificará también la zeolita HZSM5 mediante el agregado de Zn^{+2} siguiendo el mismo procedimiento. Esta zeolita fue más activa que NaY a 473 K, tal como se mostró en el Capítulo V, aunque la relación *p*-cresol/*o*-cresol alcanzada fue siempre < 1 . Se propone entonces modificar las propiedades ácidas superficiales de la zeolita HZSM5 mediante el intercambio iónico con cationes Zn^{+2} y evaluar posteriormente el efecto provocado en su actividad y selectividad en la reacción en estudio.

Por otra parte, se intentará disminuir el tamaño de la boca de poros de la zeolita HZSM5 mediante el agregado de óxido de antimonio. Esta zeolita ya mostraba cierta selectividad de forma durante la reacción reduciendo la formación de moléculas dialquiladas voluminosas aunque no presentó *para*-selectividad. Se espera que un estrechamiento de la boca de poros ejerza algún efecto mayor de selectividad de forma. En este caso, también se estudiarán las propiedades ácidas del sólido y su comportamiento catalítico.

VI.1.1. Modificación de la acidez superficial de las zeolitas Y y ZSM5

Una forma de cambiar las propiedades ácidas de las zeolitas es modificar el contenido, la naturaleza y/o la ubicación del catión metálico dentro de la estructura. En nuestro caso, se trata de modificar la distribución relativa de sitios ácidos Brønsted y Lewis de las zeolitas NaY y HZSM5 mediante el agregado Zn^{+2} por intercambio iónico. Zeolitas conteniendo Zn han sido ya utilizadas en reacciones de síntesis de productos químicos finos tales como en la aromatización de alcanos y reacciones a partir de propano, deshidrogenación de parafinas de bajo peso molecular, hidroaminación, aromatización de etileno e hidratación de acetileno [1, 2]. Sin embargo, la acidez bifuncional de sitios Lewis y Brønsted en zeolitas ZnZSM5 depende no sólo del

contenido de Zn sino también de la naturaleza y ubicación de los cationes Zn^{2+} en la estructura de la zeolita [3] por lo cual se requiere una preparación controlada de la zeolita. Con la introducción de cationes Zn^{2+} se espera incrementar la densidad y fuerza de los sitios ácidos de Lewis; no obstante, debido a que el Zn^{2+} es un catión divalente, se podrían crear nuevos sitios ácidos de Brönsted (Figura VI-1) y modificar su densidad superficial.

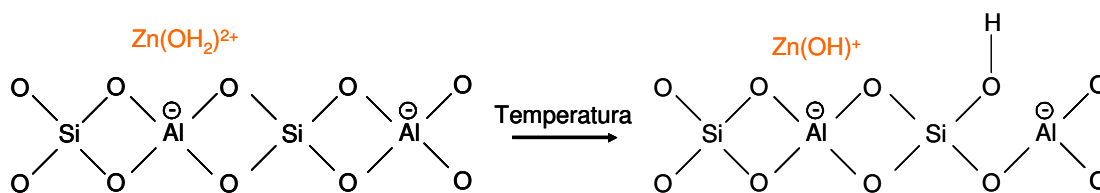


Figura VI-1. Introducción de un catión divalente dentro de la estructura zeolítica

Los posibles sitios de intercambio del Zn^{2+} han sido estudiados previamente [3] mediante diversas técnicas (espectroscopía IR, espectroscopía de absorción de rayos X, experiencias de desorción a temperatura programada y NMR). Se ha encontrado que el Zn se intercambia preferencialmente en los sitios ácidos Brönsted vecinos (Figura VI-2-a) los cuales son inestables y generan un sitio ácido de Lewis (Al^{+3}) por deshidroxilación durante el tratamiento térmico. Así, el intercambio con Zn^{2+} estabiliza el sitio impidiendo la deshidroxilación. Otra forma en que se puede encontrar el Zn^{2+} dentro de la zeolita, es como $Zn(OH)^+$ involucrando un aluminio tetraédrico (Figura VI-2-b). La formación de especies $Zn(OH)^+$ sólo ocurre cuando la zeolita está hidratada [4] y son inestables luego de la deshidratación mediante un tratamiento térmico. También se discutió en bibliografía la presencia de ZnO (Figura VI-2-c) en las paredes de los poros de la zeolita o en la superficie externa, aunque el mismo no resulta detectable por DRX ya que se encontraría altamente disperso. Finalmente, en la Figura VI-2-d se muestra cómo dos cationes de Zn^{2+} intercambiados sobre sitios Brönsted cercanos

pueden formar un puente entre dos especies Si-O-Al luego de eliminar una molécula de agua.

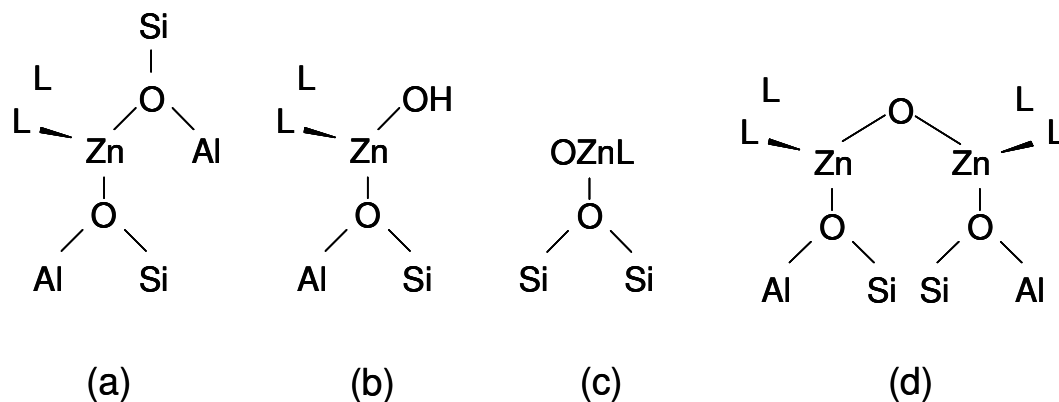
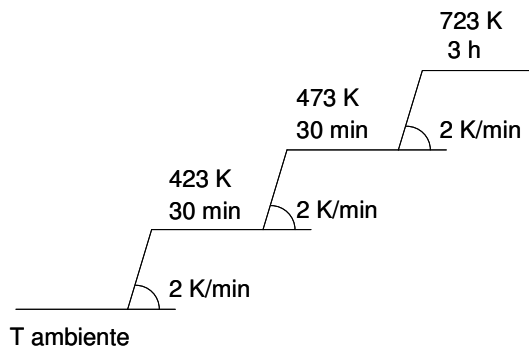


Figura VI-2. Posibles sitios de intercambio para el Zn^{+2} dentro de la estructura zeolítica (L = oxígeno en la red o un ligando neutro)

VI.1.1.1. Preparación de los catalizadores ZnY y ZnHZSM5

Ambos catalizadores se prepararon siguiendo el mismo procedimiento a partir de las siguiente zeolitas: NaY comercial (UOP-Y 54, Si/Al = 2.4) y HZSM5 comercial (Zeocat Pentasil PZ-2/54, Si/Al=20). El procedimiento consistió en tres intercambios sucesivos empleando una solución 0.5 M de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ con calcinaciones intermedias. Específicamente, se colocaron 10 g de zeolita en un balón de vidrio y se agregaron 250 ml de la solución conteniendo el catión a intercambiar. Se agitó durante 6 h en un rotavapor sumergido en un baño termostático a 353 K. Luego de cada intercambio se filtró la mezcla para recuperar el sólido y se lavó con agua destilada a 353 K; posteriormente se secó a 373 K por 12 horas y se calcinó en flujo de aire hasta 723 K según la siguiente rampa de temperatura:



VI.1.1.2. Caracterización físicoquímica de los catalizadores

El % de Na de las muestras se determinó mediante absorción atómica calculándose en base a este valor el intercambio definido como:

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

donde:

% Na inicial: porcentaje en peso de sodio inicial en la zeolita.

% Na final: porcentaje en peso de sodio en la zeolita al final del intercambio.

Tabla VI-1. Composición química de los catalizadores y área superficial

Catalizador	Na ⁺ (% peso)	Zn ²⁺ (% peso)	Grado de Intercambio de Na (%)	Átomo Zn/átomo de Na	S _{BET} (m ² /g)
HZSM5	0.430	-	-	-	350
ZnZSM5	0.013	1.19	97.0	1.003	317
NaY	6.85	-	-	-	700
ZnY	0.43	9.24	93.7	0.506	612

Se observa que durante el agregado de Zn⁺² realizado sobre la zeolita NaY (la cual sólo tiene cationes Na⁺) se intercambiaron 2 átomos de Na⁺ por un átomo de Zn⁺²

tal como se esperaba teóricamente. Sin embargo, en la zeolita HZSM5 (la cual contiene tanto cationes Na^+ como H^+) se observa que parte del Zn^{+2} se intercambió por cationes Na^+ pero evidentemente se eliminaron también sitios protónicos.

En la Tabla VI-1 se informan también las superficies BET de las muestras antes y después de intercambiarlas con Zn. En ambos tipos de zeolita, la incorporación de Zn provocó una disminución en el área superficial (aproximadamente 10 % para la zeolita HZSM5 y 12 % para la NaY). Esta pequeña disminución observada en las áreas superficiales de ambas zeolitas después de la incorporación del Zn^{+2} nos permite afirmar que la introducción de dicho catión afecta muy poco la estructura superficial de estas muestras.

Para verificar si habían ocurrido cambios en la estructura cristalina del material, se analizaron las muestras antes y después del intercambio iónico mediante DRX. El análisis de los difractogramas (Figura VI-3) permite afirmar que el intercambio de las zeolitas no altera la estructura cristalina de los materiales manteniendo una elevada cristalinidad (Tabla VI-2).

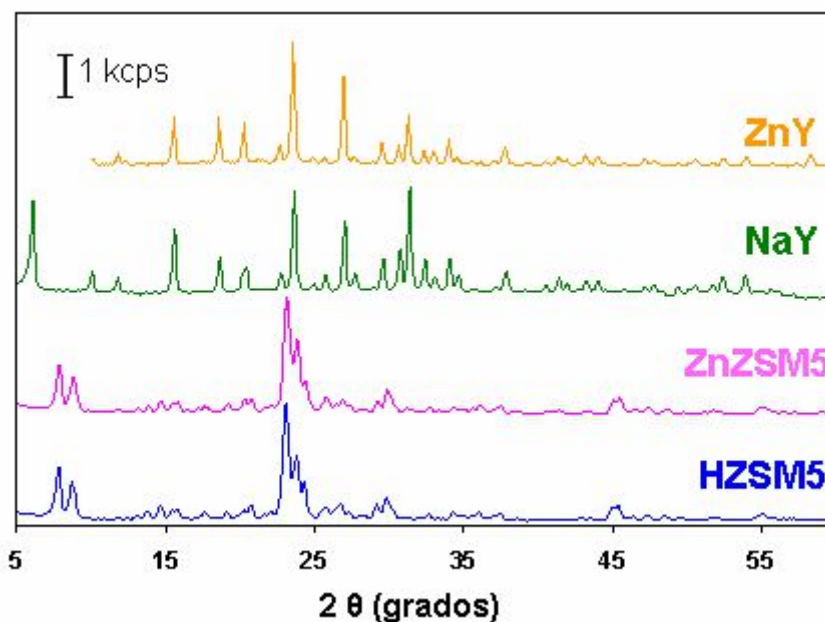


Figura VI-3. Espectro de difracción de rayos X

Tabla VI-2. Cristalinidad de las muestras obtenidas por DRX

Catalizador	Cristalinidad [%]
HZSM5	99.4
ZnZSM5	99.6
NaY	84.5
ZnY	80.4

VI.1.1.3. Propiedades ácidas de los catalizadores – Densidad y fuerza de los sitios

Se utilizó la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH_3) para evaluar la densidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en cada uno de los catalizadores. Las curvas de desorción de NH_3 para las zeolitas NaY/HY/ZnY y HZSM5/ZnZSM5 se muestran en las Figuras VI-4 y VI-5, respectivamente. Las cantidades de NH_3 desorbido por g de catalizador o por m^2 , obtenidas por integración de los perfiles correspondientes, se informan en la Tabla VI-3.

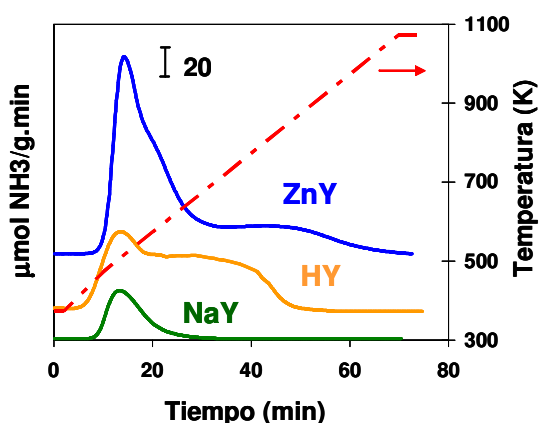


Figura VI-4. Perfiles de desorción de NH_3 a temperatura programada para NaY, HY y ZnY
Velocidad de calentamiento: 10 K/min

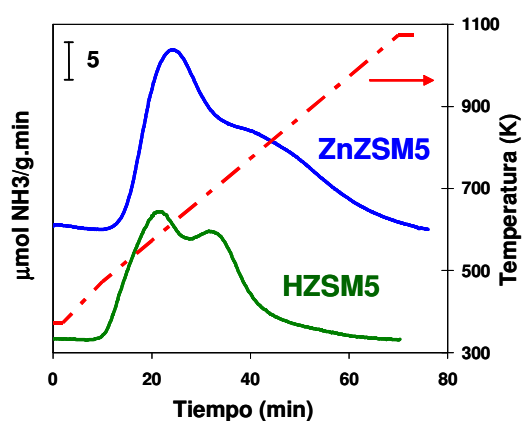


Figura VI-5. Perfiles de desorción de NH_3 a temperatura programada para HZSM5 y ZnZSM5
Velocidad de calentamiento: 10 K/min

Tal como se discutió previamente en el Capítulo IV, la zeolita NaY presenta un pico asimétrico a bajas temperaturas con máximo a 510 K. La forma protónica de esta zeolita (HY), además del pico a bajas temperaturas presenta una zona de desorción a elevadas temperaturas (entre 500 y 800 K) correspondientes a sitios de mayor fuerza ácida. El agregado de Zn provocó un aumento en la concentración de sitios de acidez débil (pico de desorción a 510K) y además, a diferencia de las demás muestras, presenta un hombro a mayores temperaturas (aproximadamente a 580 K) y una banda ancha de desorción que se extiende hasta los 973 K. Esta banda ancha a elevadas temperaturas de desorción pone de manifiesto la presencia de sitios ácidos aún más fuertes que los que se encuentran en la zeolita HY, debido a que se requieren mayores temperaturas para la desorción del amoníaco adsorbido en estos sitios que en el caso de la muestra protónica.

De los espectros de desorción de amoníaco obtenidos para estas zeolitas Y podemos concluir que el reemplazo del catión Na^+ por Zn^{+2} o H^+ produce un aumento en los sitios de acidez moderada-débil y crea sitios de mayor fuerza ácida.

Tanto en la zeolita HZSM5 como en la muestra con Zn, ZnZSM5, se observan dos picos de desorción de amoníaco: uno correspondiente a los sitios de acidez más débil a 520-550 K y un segundo pico a mayores temperaturas correspondiente a sitios de mayor fuerza ácida. La zeolita ZnZSM5 presenta un 58 % más de sitios ácidos por g de catalizador que la HZSM5 de partida (Tabla VI-3).

Tabla VI-3. Densidad de sitios ácidos – Resultados de TPD de NH₃

Catalizador	NH₃ desorbido ($\mu\text{mol/g}$)	NH₃ desorbido ($\mu\text{mol/m}^2$)
HY	1380	2.10
NaY	280	0.40
ZnY	1943	3.17
HZSM5	365	1.04
ZnZSM5	577	1.82

VI.1.1.4. Propiedades ácidas de los catalizadores – Naturaleza y fuerza de los sitios ácidos

Para poder diferenciar los diferentes tipos de sitios ácidos presentes en los distintos catalizadores, se realizaron experiencias mediante espectroscopía IR usando piridina como molécula sonda, cuya metodología ya fue descrita en el Capítulo III.

En la Figura VI-6 se muestran los espectros obtenidos luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuarla a 423 K sobre HZSM5 y ZnZSM5. Se eligió 423 K como temperatura de comparación debido a que a menores temperaturas de evacuación se observaron cantidades significativas de piridina fisisorbida sobre las muestras y a mayores temperaturas, disminuye notablemente la cantidad de piridina que queda aún retenida sobre los sólidos.

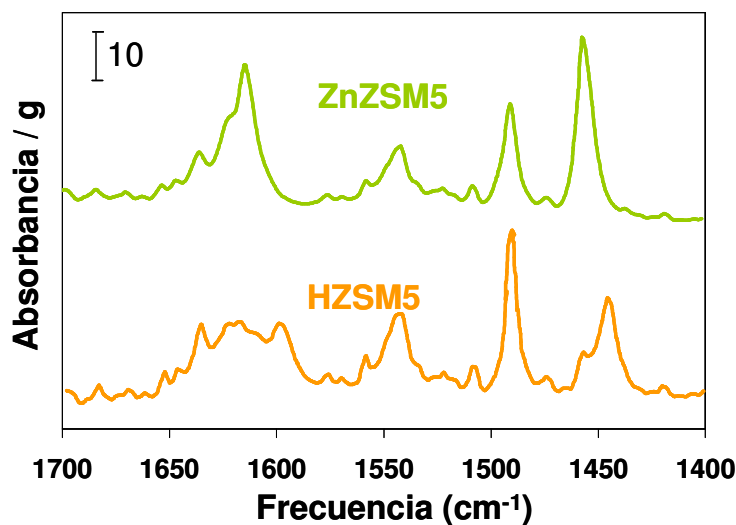


Figura VI-6. Espectros IR de piridina adsorbida a 298 K y evacuada a 423 K por 0.5 h.

Ambas muestras mostraron la presencia de sitios ácidos de Lewis (banda a 1445-1450 cm⁻¹ correspondiente a piridina adsorbida en forma coordinada sobre sitios de Lewis) y sitios ácidos de Brönsted (banda a 1540 cm⁻¹ correspondiente al ión piridinio). En el caso de la zeolita HZSM5, existen 2 picos bien diferenciados en la zona correspondiente a los sitios Lewis los cuales podrían atribuirse a la presencia de sitios Lewis de distinta naturaleza. El pico de mayor intensidad es el que se encuentra ubicado a 1445 cm⁻¹ y es atribuido a la presencia de cationes sodio en la estructura de la zeolita, mientras que el segundo pico, de menor intensidad, se ubica a los 1455 cm⁻¹ y corresponde a la acidez Lewis debida a la presencia de cationes Al⁺³ que pueden formarse por deshidroxilación. En la muestra ZnZSM5 se observa un sólo pico a 1455 cm⁻¹ atribuida a la acidez de Lewis debida al Zn⁺², cuya frecuencia coincide prácticamente con la del pico Lewis debido al Al⁺³. El pico de Lewis atribuido a la presencia de cationes Na⁺ en la zeolita HZSM5 (1445 cm⁻¹), desapareció luego del intercambio con Zn⁺², debido precisamente a que todos los cationes sódicos fueron

reemplazados por Zn^{+2} , mientras que aumentó la intensidad del pico a 1455 cm^{-1} debido a la incorporación de Zn^{+2} tal como se explicó anteriormente. Respecto de los picos característicos de los sitios ácidos de Brönsted, se observa en ambos sólidos un pico a 1540 cm^{-1} , el cual disminuyó levemente luego de la incorporación del Zn^{+2} debido a que parte de los sitios protónicos fueron reemplazados por Zn^{+2} durante el intercambio iónico tal como se mostró en la Tabla VI-1.

En la Tabla VI-4 se muestran los resultados de la integración de las bandas a 1540 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} luego de desorber la piridina a 423 K. Tal como se mencionó anteriormente, se observó un aumento en la densidad de sitios ácidos de Lewis mientras que la densidad de sitios ácidos de Brönsted disminuyó luego del intercambio con Zn^{+2} . Si bien, la adición de un catión divalente dentro de la estructura zeolítica estaría creando cierta cantidad de sitios protónicos (Figura VI-1) cabe remarcar que fue mayor la cantidad de H^+ que fueron reemplazados por Zn^{+2} durante el intercambio tal como lo demuestran las cantidades de Na^+ y Zn^{+2} determinadas en la muestra final por medio de absorción atómica. No obstante, cabe remarcar que el agregado de Zn^{+2} produjo un notable incremento en la relación Lewis/Brönsted, la cual pasó de ser igual a la unidad para la muestra HZSM5 a 3 para la muestra adicionada con Zn^{+2} .

Los espectros IR de piridina adsorbida y evacuada a 423 K sobre las zeolitas NaY, HY y ZnY se muestran en la Figura VI-7. Como ya se mencionó en el Capítulo IV, la muestra NaY no presenta la banda a 1540 cm^{-1} correspondiente a sitios Brönsted pero sí presenta la banda característica de los sitios Lewis debida a la presencia de cationes Na^+ (1445 cm^{-1}). La zeolita HY, por su parte, mostró una banda a 1451 cm^{-1} correspondiente a los sitios Lewis presentes en este sólido y una banda a 1540 cm^{-1} característica de los sitios Brönsted. Finalmente, la muestra ZnY también presentó dos picos: uno a 1452 cm^{-1} atribuido a la piridina adsorbida sobre sitios Lewis generados

por Zn^{+2} , y otro más pequeño a 1540 cm^{-1} atribuido a sitios Brönsted generados por la incorporación de un catión bivalente. Por integración de las distintas bandas características de ambos tipos de sitios se obtuvieron los valores que se muestran en la Tabla VI-4. La incorporación de Zn^{+2} provocó un importante aumento de los sitios Lewis (en la Tabla VI-4 se observa que la cantidad de sitios Lewis fue casi 2.5 veces mayor para ZnY que para NaY). Adicionalmente, se constató que la incorporación de un catión divalente generó cierta cantidad de sitios ácidos de tipo Brönsted, aunque la relación Lewis/Brönsted obtenida con ZnY fue elevada ($L/B = 15.7$).

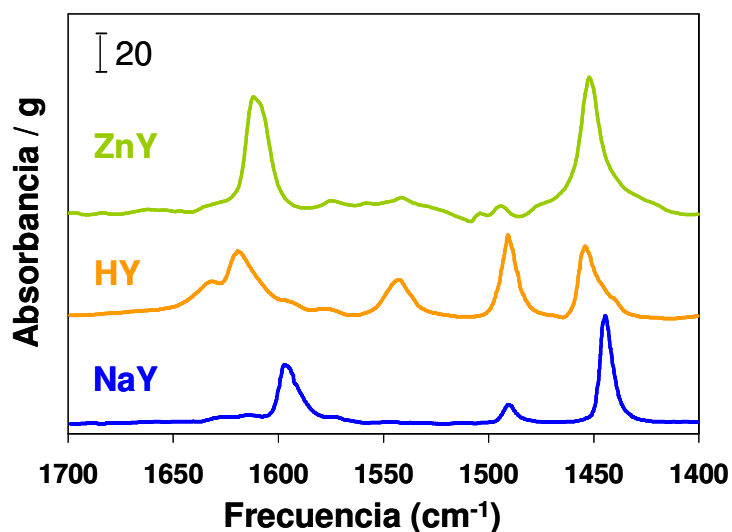


Figura VI-7. Espectros IR de piridina adsorbida a 298 K y evacuada a 423 K por 0.5 h.

Tabla VI-4. Propiedades ácidas de los catalizadores – IR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a 423 K

Catalizador	Sitios L a 473 K, IR piridina (Área/g)	Sitios B a 473 K, IR piridina (Área/g)	Relación Lewis/Brönsted
HZSM5	341	337	1
ZnZSM5	650	210	3.1
HY	465	310	1.4
NaY	525	-	∞
ZnY	1289	82	15.7

VI.1.1.5. Actividad catalítica

Las muestras preparadas se ensayaron en la reacción de alquilación de fenol con metanol en fase gas a 473 K, en condiciones estándares, alimentando una solución Metanol/Fenol de concentración molar 2:1.

Ensayos catalíticos con muestras de zeolita Y

La zeolita NaY fue prácticamente inactiva a 473 K ($X_p < 0.5 \%$, $t = 0$) según se informó en la Tabla V-4 del Capítulo V. La incorporación de Zn provocó cambios importantes en su actividad, ya que la conversión inicial de fenol aumentó a 39.3 % en las mismas condiciones (Tabla VI-5). Sin embargo, la muestra HY resultó mucho más activa en igualdad de condiciones a pesar de que contiene menos sitios ácidos según las determinaciones realizadas mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (Tabla VI-3).

Tabla VI-5. Resultados catalíticos [473 K, P_T : 1 atm, $W/F_p^0 = 112$ g h/mol M/P = 2]

Catalizador	X_P	S_{anisol}	S_{o-cresol}	S_{p-cresol}	S_{m-cresol}	S_{xilenoles}	S_{MA}
t = 0							
ZnY	39.3	20.7	34.0	26.2	2.3	13.5	3.3
HY	73	0.5	16.5	26.3	12.9	43.8	0
NaY	0.3	-	-	-	-	-	-
t = 3 h							
ZnY	12	20.2	23.3	48.9	2.0	4.9	0.7
HY	0	-	-	-	-	-	-

Como todos los catalizadores ensayados hasta el momento a 473 K, la muestra ZnY se desactivó durante el transcurso de la reacción. La conversión inicial de fenol fue relativamente alta, pero luego de 3 h de reacción dicha conversión se estabilizó en un valor próximo al 12 %. De todas maneras, la muestra conteniendo Zn desactivó menos drásticamente que la forma protónica, HY.

La zeolita NaY contiene únicamente sitios ácidos de Lewis débiles lo cual explica su actividad casi nula a 473 K ya que tal como se concluyó en el Capítulo V, la reacción en estudio requiere de la presencia simultánea de sitios ácidos superficiales fuertes de Lewis y Brönsted. Tal como se refleja en los perfiles de TPD de NH₃ mostrados en la Figura VI-4 y en los espectros IR de piridina mostrados en la Figura VI-7, la adición de Zn a la muestra NaY provocó un notable aumento en la densidad y fuerza de sitios ácidos de Lewis, creando a la vez cierta cantidad de sitios ácidos protónicos debido a la introducción de un catión bivalente dentro de la estructura. Sin embargo, el efecto principal atribuido a la incorporación de Zn⁺² es el aumento de la cantidad y fuerza de los sitios Lewis, ya que la cantidad de sitios Brönsted en ZnY fue

muy baja. Estas modificaciones en la acidez superficial debido a la introducción de Zn^{+2} favorecieron notablemente la actividad de este sólido. No obstante, la muestra protónica, que posee ambos tipos de sitios ácidos (Lewis y Brönsted) y de elevada fuerza resultó aún más activa, obteniéndose una conversión inicial de fenol de 73 % (Tabla VI-5). Sin embargo, tal como se discutió en el Capítulo V, la zeolita HY desactivó drásticamente debido a que los sitios ácidos de Brönsted fuertes favorecen la formación de residuos carbonosos. Los precursores de coque formados quedan retenidos en las grandes cavidades de esta zeolita debido a que los canales que conducen a ellas son estrechos, polimerizándose y bloqueando los sitios activos de esas cavidades. Si bien las zeolitas NaY y ZnY presentan la misma estructura que la muestra protónica, la ausencia de sitios ácidos de Brönsted hace que la formación de residuos carbonosos sea menor sobre estos sólidos, lo que provoca una menor desactivación (Tabla VI-4).

Tanto sobre HY como sobre ZnY, los productos mayoritarios de reacción fueron en todo momento los de la C-alquilación obteniéndose sobre ZnY a $t = 0$ una relación C-alquilación/O-alquilación = 3 y a $t = 3$ h de 3.7. La selectividad a anisol sobre el catalizador adicionado con Zn permaneció prácticamente constante durante las 4 h de reacción y próxima al 20 %. Entre los isómeros de cresol obtenidos sobre este sólido, el producto mayoritario inicialmente fue el *o*-cresol pero con el transcurso de la reacción la selectividad hacia este producto disminuye mientras que la selectividad hacia el isómero *para* aumenta hasta alcanzar un valor de aproximadamente 50 % para una conversión de fenol de 12 %. Inicialmente se producen xilenoles como productos secundarios formados por alquilación de los cresoles, pero la selectividad hacia xilenoles disminuye a medida que se desactiva el catalizador. El isómero de xilenol formado mayormente sobre ZnY fue el 2,4-xilenol, obteniéndose también 2,6-xilenol en una relación promedio de 2,4-xilenol/2,6-xilenol = 2.3 durante las 4 h de reacción.

Dentro de esta serie de catalizadores, la zeolita HY fue la que mayor cantidad de xilenoles y *m*-cresol formó (ambos productos secundarios de reacción) lo cual puede ser atribuido a la mayor actividad de este sólido. Dentro de los distintos isómeros de xilenoles obtenidos, la zeolita HY formó inicialmente 5 veces más de 2,4-xilenol que 2,6-xilenol, detectándose además pequeñas cantidades de 2,3- y 2-5-xilenol los cuales se obtienen por C-alquilación del *m*-cresol formado. Es decir, sobre ambas zeolitas (HY y ZnY) el isómero de xilenol predominante es el 2,4-xilenol, probablemente porque es el que se puede formar tanto por alquilación de *o*-cresol como de *p*-cresol.

En conclusión, la introducción de Zn^{+2} dentro de la estructura de la zeolita NaY aumenta la actividad de la zeolita original debido al aumento de la densidad y fuerza de los sitios Lewis y a la creación de pequeñas cantidades de sitios ácidos de Brönsted. Por otra parte, como los sitios protónicos creados no son muchos ni de elevada fuerza ácida, no se observa una desactivación tan drástica como en el caso de la muestra protónica HY debido a la formación de coque. Finalmente, respecto de nuestro producto de interés, se señala que el máximo rendimiento hacia *p*-cresol alcanzado fue del 10.2 % y se obtuvo sobre la muestra ZnY (a $t = 0$ y 473 K).

Ensayos catalíticos con muestras de zeolita ZSM5

Los resultados de los ensayos catalíticos de las muestras ZnZSM5 y HZSM5 en la alquilación de fenol con metanol a 473 K y en condiciones de reacción estándares, se muestran en la Tabla VI-6. El agregado de Zn a la zeolita HZSM5 no mejoró de manera notable su actividad. Ambos catalizadores desactivaron con el transcurso de la reacción debido a la formación de coque.

La muestra conteniendo Zn fue la que mayor cantidad de productos de C-alquilación formó inicialmente obteniéndose una relación C-alquilación/O-alquilación =

2.98 para $t = 0$ mientras que para HZSM5 esta relación fue de 1.12. Así, el rendimiento inicial de anisol disminuyó un 37 % con la incorporación del zinc respecto de la muestra protónica, mientras que el rendimiento inicial hacia cresoles aumentó un 67 %. Sin embargo, la cantidad de productos secundarios formados (*m*-cresol, xilenoles y metilanosoles) prácticamente no se modificó con la presencia del Zn. Con respecto a los distintos isómeros de cresol, el rendimiento inicial hacia *p*-cresol aumentó un 75 % ($\eta_{p\text{-cresol}}(t = 0) = 6.8\%$ sobre HZSM5 y $\eta_{p\text{-cresol}}(t = 0) = 11.9\%$ sobre ZnZSM5), mientras que el rendimiento hacia el isómero *orto* aumentó un 63 % ($\eta_{o\text{-cresol}}(t = 0) = 9\%$ sobre HZSM5 y $\eta_{o\text{-cresol}}(t = 0) = 14.7\%$ sobre ZnZSM5).

A pesar del aumento significativo en el rendimiento inicial hacia cresoles en general (y *p*-cresol en particular), cabe remarcar que la selectividad a anisol sobre ZnZSM5 aumenta rápidamente con el tiempo de reacción y luego de 3 h el rendimiento a anisol es del 8.1 % mientras que el rendimiento hacia *p*-cresol es mucho menor (3.2 %). Es decir, a medida que avanza la reacción el producto mayoritario sobre ZnZSM5 pasa a ser el anisol. Esto concuerda con el esquema de reacción propuesto en el Capítulo V, donde se muestra que los cresoles se pueden formar por dos vías: i) como productos primarios por C-alquilación directa de fenol con metanol o ii) como productos de reacción secundarios a partir de anisol, ya sea mediante un rearrreglo intramolecular o bien por alquilación de fenol con anisol. El hecho de que la selectividad hacia anisol aumente durante el transcurso de la reacción y las selectividades hacia *o*- y *p*-cresol disminuyan, nos estaría indicando que parte de estos cresoles se forma a partir de anisol, por lo cual, al disminuir la conversión de fenol debido a la desactivación observada, disminuye la formación de productos de reacción consecutivos, tal como serían los cresoles en este caso.

Tabla VI-6. Resultados catalíticos [473 K, P_T : 1 atm, $W/F_p^0 = 112$ g h/mol M/P = 2]

Catalizador	X_p	S_{anisol}	S_{o-cresol}	S_{p-cresol}	S_{m-cresol}	S_{xilenoles}	S_{MA}
t = 0							
ZnZSM5	40.1	23.3	36.8	29.6	3.1	4.0	3.2
HZSM5	35	42.9	25.7	19.5	2.9	5.6	3.4
t = 3 h							
ZnZSM5	13.7	59.1	17.2	23.7	0	0	0
HZSM5	7	49.9	16.9	33.2	0	0	0

Para poder comparar mejor estos dos sólidos se decidió hacerlo a igual nivel de conversión. En la Tabla VI-7 se muestran las selectividades iniciales obtenidas sobre HZSM5 y ZnZSM5 para una conversión inicial de fenol del 40 %.

Tabla VI-7. Comparación de HZSM5 y ZnZSM5 para igual nivel de conversión de fenol [473 K, P_T : 1 atm, M/P = 2]

Catalizador	Selectividad (X_p = 40%, t = 0)					
	(%)					
	Anisol	<i>o</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	<i>p</i> -cresol	Xilenoles	MA
HZSM5	43.2	25.0	2.5	18.8	7.5	3
ZnZSM5	23.3	36.8	3.1	29.6	4.0	3.2

Los resultados de la Tabla VI-7 sugieren que efectivamente, la incorporación de Zn⁺² dentro de la estructura zeolítica de la muestra HZSM5 favorece la conversión del anisol formado por O-alkilación en cresoles, según las Reacciones 7 y 10 discutidas en el Capítulo V. De esta manera, con ZnHZSM5 y para una conversión inicial de fenol del

40 %, se obtiene un 46 % menos de anisol, incrementándose a su vez la cantidad de cresoles formados. Dentro de los isómeros de cresol, la formación de *o*-cresol se vio incrementada en un 47 % luego de la introducción de Zn^{+2} (para $X_p^o = 40$ %) mientras que la formación de *p*-cresol aumentó en un 57 %.

En conclusión, el agregado de Zn^{+2} a la zeolita HZSM5 provocó una disminución en la densidad de sitios protónicos (sitios ácidos de Brønsted) y de cationes Na^+ (sitios ácidos de Lewis). Sin embargo, en la muestra ZnZSM5 se crearon nuevos sitios ácidos de Lewis fuertes debido al catión introducido (Zn^{+2}). Estas modificaciones en la acidez superficial no afectaron notablemente la actividad en la alquilación de fenol con metanol, pero favorecieron la conversión consecutiva de anisol hacia cresoles. De esta manera, se logró aumentar el rendimiento hacia *p*-cresol en un 75 % para un mismo valor de tiempo de contacto ($\eta_{p-cresol}(t=0) = 6.8$ % sobre HZSM5 y $\eta_{p-cresol}(t=0) = 11.9$ % sobre ZnZSM5). Sin embargo, el rendimiento obtenido sigue siendo bajo por lo que se ensayarán a continuación nuevos catalizadores tratando de mejorar la producción de *p*-cresol.

VI.1.2. Modificación del tamaño de poros de HZSM5 por agregado de antimonio

La zeolita HZSM5 ha sido ampliamente aplicada en numerosos procesos petroquímicos [5] debido a que sus canales bien definidos con anillos de 10 miembros permite lograr en ciertas circunstancias elevada selectividad hacia *p*-isómeros en la desproporción e isomerización de alquil-bencenos y alquilación de tolueno [6-10]. Sin embargo, los sitios ácidos presentes en la superficie externa y en la región de las bocas de poros de esta zeolita son por lo general no selectivos, lo cual disminuye la *p*-selectividad global [11, 12].

Se han informado distintos métodos para mejorar la selectividad de forma provocada por la zeolita HZSM5. En general, el objetivo de estas modificaciones es impedir la formación no selectiva de productos en los sitios ubicados en la superficie externa y/o impedir la difusión de productos no deseados en los poros de la zeolita. De esta manera se puede mejorar la *para*-selectividad de esta zeolita desactivando los sitios activos en la superficie externa (impidiendo así reacciones indeseables) y/o disminuyendo la apertura de los poros (aumentando las diferencias en las difusividades entre diferentes isómeros).

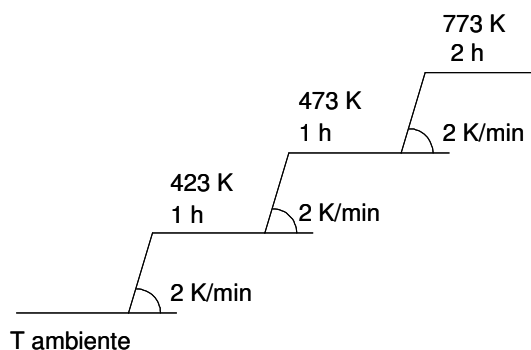
Se ha informado en bibliografía que se puede aumentar la *para*-selectividad en la alquilación de tolueno con metanol empleando zeolita HZSM5 modificada por deposición de reactivos fosforados [13] o mediante el agregado de óxidos de Sb, Ca, Mg, B o Mn restringiendo así la difusión de los isómeros *meta* y *orto* [14]. La deposición de óxidos en la superficie de zeolitas se puede realizar por impregnación [15], intercambio iónico [16], deposición química por CVD (chemical vapor deposition) [17] y reacciones de estado sólido [18]. Karge et al [18] lograron mejorar notablemente el intercambio con La alcanzado en HY empleando el método de reacción en estado sólido, comparado con el intercambio en fase líquida. El intercambio de las zeolitas HZSM5 y HY con Ni y Co fue estudiado por Jentys et al [19, 20] quienes lograron también mejorar el grado de intercambio mediante reacción en estado sólido respecto del tradicional intercambio en fase líquida debido a que los cationes no se hidratan durante la reacción en estado sólido. Finalmente, Lee et al. [21] emplearon zeolita HZSM5 modificada con antimonio mediante reacción en estado sólido mejorando la *para*-selectividad de en la alquilación de tolueno con metanol.

Concretamente, en nuestro caso se trató de mejorar la *para*-selectividad de la zeolita HZSM5 mediante el agregado de óxido de antimonio por reacción en estado

sólido según la técnica descrita por Zheng et al. [22]. En el trabajo citado anteriormente, se muestra que estas zeolitas HZSM5 modificadas con óxido de antimonio resultaron más *para*-selectivas en la alquilación de tolueno con metanol y en la desproporción de tolueno [23].

VI.1.2.1. Preparación de los catalizadores

La preparación muestras de HZSM5 modificadas con distintas cantidades de antimonio se llevó a cabo mediante reacción en estado sólido, siguiendo la técnica descrita por Zheng et al. [22] que consiste en realizar una mezcla física de la zeolita y el óxido de antimonio y calentarla en atmósfera inerte hasta 773 K. El objetivo es lograr que sólo una pequeña fracción del Sb_2O_3 penetre en la boca de los poros de la zeolita provocando un estrechamiento, sin obstruir la estructura de microcanales de la misma. Como fuente de antimonio se utilizó el óxido de antimonio. Se mezclaron en un mortero durante 20 min, HZSM5 (comercial) y óxido de antimonio, en las cantidades requeridas para preparar muestras conteniendo 5 % y 10 % en peso del óxido. Parte de la mezcla física obtenida en este paso se separó para analizarla por DRX, y el resto se trató térmicamente en flujo de N_2 hasta 773 K. La rampa de temperatura se muestra a continuación:



Seguidamente, la muestra se calcinó en aire, empleando la misma rampa de temperatura, obteniéndose finalmente de esta forma el catalizador deseado.

VI.1.2.2. Fundamentos de la técnica de reacción en estado sólido

Zheng et al. [22] estudiaron extensivamente cómo ocurre la dispersión del Sb dentro de la zeolita HZSM5 durante la reacción en estado sólido. Estudios mediante espectroscopía IR revelaron que luego de la modificación con Sb, disminuyó considerablemente la intensidad de las bandas IR correspondientes a los grupos silanoles e hidroxilos puentes respecto de la zeolita HZSM5 sin Sb. Esto indica que el óxido de antimonio interacciona fuertemente no sólo con los grupos hidroxilos puentes sino también con los grupos silanoles. Debido al carácter débilmente básico del Sb_2O_3 , la interacción de dicho óxido con los grupos hidroxilos puentes (sitios ácidos de Brönsted) de la zeolita ocurre vía la formación de especies SbO^+ , que actúan como especies compensadoras de carga y por lo tanto, conducen a una eliminación parcial de este tipo de sitios. Debido al carácter débilmente ácido de los grupos silanoles (SiOH), se cree que la interacción del Sb_2O_3 con estos sitios involucra enlaces covalentes. Estas interacciones se esquematizan en la Figura VI-7. Sin embargo, el Sb_2O_3 interacciona preferentemente con los grupo hidroxilos puente, debido a su mayor acidez.

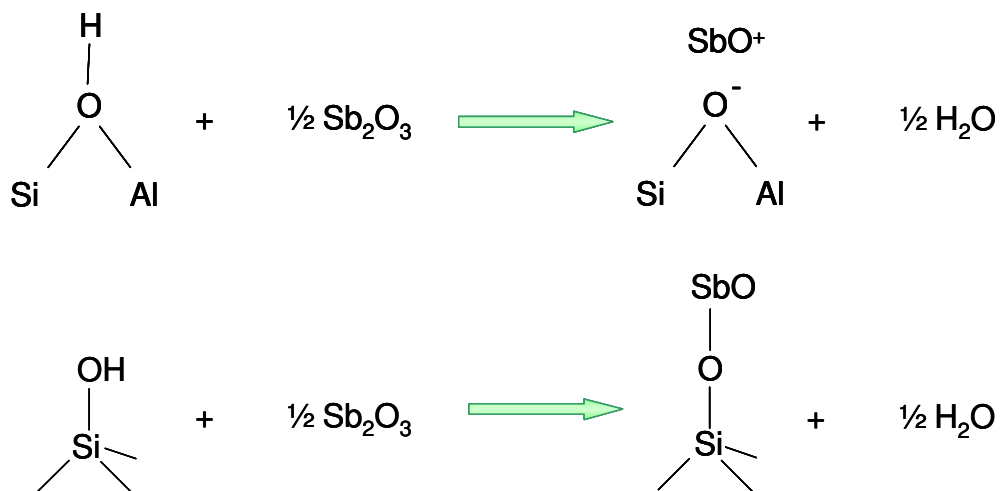


Figura VI-7. Reacción en estado sólido entre Sb_2O_3 y los grupos OH de la zeolita HZSM5

La reacción en estado sólido entre el óxido de antimonio y la zeolita HZSM5 ocurre mediante un mecanismo combinado de difusión superficial y en fase vapor. Luego de producirse la reacción, no debe observarse por DRX la fase cristalina correspondiente al óxido de antimonio.

El óxido de antimonio difunde como subunidades Sb_4O_6 , las cuales poseen un diámetro cinético de aproximadamente 0.76 nm [24, 25]. Como el tamaño de estas unidades es mayor que el tamaño de poro de la zeolita HZSM5, la difusión del antimonio dentro de los poros está estéricamente impedida y por lo tanto, sólo serían accesibles los grupos SiOHAl localizados en la boca de poro. Sin embargo, se ha encontrado [22] que luego de modificar la zeolita con antimonio se pasiva una mayor concentración de sitios ácidos de Brønsted respecto de los ubicados en la superficie externa, lo cual indica que algunos sitios Brønsted localizados en el interior de los poros también participan de la reacción en estado sólido. Esto sugiere que las unidades Sb_4O_6 se descomponen parcialmente durante la reacción en estado sólido entre el antimonio y

los grupos silanoles localizados en la superficie externa de la zeolita y en la región de la boca de poro. Así, pequeños clusters de óxido de antimonio podrían entrar en los poros y reaccionar con los grupos hidroxilos puente localizados en dichos poros. Los mismos autores han observado que cuando se adicionan bajas cantidades de óxido de antimonio, el Sb reacciona tanto con los grupos hidroxilos puente como con los grupos silanoles. La mayor parte del antimonio reacciona con los grupos hidroxilos puentes localizados en la boca de poros de la zeolita provocando un estrechamiento del mismo y sólo una pequeña cantidad penetra dentro de los poros. De esta manera, el agregado de antimonio permite estrechar el diámetro de la boca de poros lo que podría provocar cierta selectividad de forma en distintas reacciones.

VI.1.2.3. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

Los catalizadores preparados siguiendo el procedimiento antes descrito, fueron sometidos a análisis por absorción atómica para cuantificar el contenido de Sb. También se calculó la superficie específica por fisisorción de N₂ a 77 K empleando el método de BET.

Tabla VI-8. Composición química de los catalizadores y superficie de BET.

Catalizador	% Sb₂O₃ teórico(en peso)	% Sb teórico (en peso)	% Sb real* (en peso)	S_{Bet} (m²/g)
HZSM5	-	-	-	350
1° preparación	5	4.17	1.73	354
2° preparación	10	8.35	8.11	280

*valores determinados por Absorción Atómica

Como puede observarse en la Tabla VI-8, parte del Sb fue eliminado por sublimación durante la reacción en estado sólido, lo que fue previamente informado por Zheng et al. [22]. En todos los casos, el valor real de Sb presente en las muestras luego del tratamiento térmico a 773 K fue menor al valor teórico empleado al realizar la mezcla física de la zeolita HZSM5 y el óxido de antimonio.

Al agregar pequeñas cantidades de Sb, la superficie específica prácticamente no se vio afectada; no obstante, el agregado de un 8.11 % de Sb provocó una disminución considerable, lo cual indica que algunos poros fueron parcialmente bloqueados por la presencia de clusters de óxido de antimonio.

Las muestras preparadas se caracterizaron por DRX antes y después de la reacción en estado sólido. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura VI-8 donde se marcan con un asterisco color azul (*) los picos correspondientes al Sb_2O_3 .

En los difractogramas obtenidos para las mezclas físicas se observan los picos correspondientes al óxido de antimonio (27° , 32° , 46° aproximadamente). Estos picos desaparecen luego de la reacción en estado sólido, lo que confirma la ausencia de óxido de antimonio cristalino.

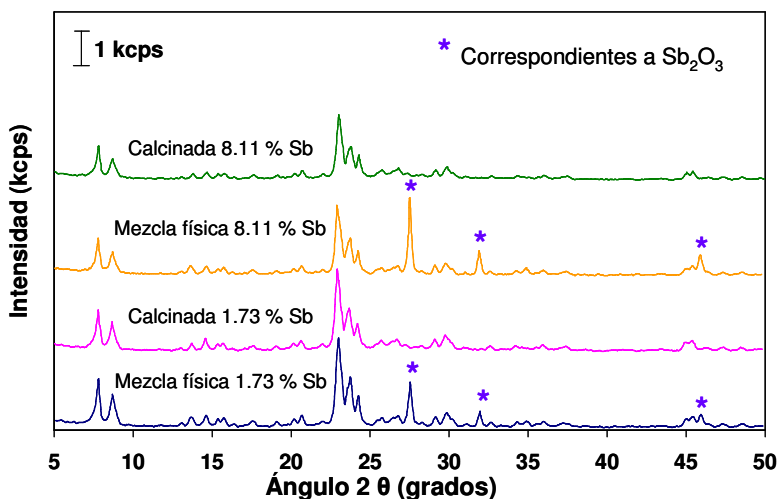


Figura VI-8. Difractogramas para las muestras conteniendo Sb antes y después de ser calcinadas en aire hasta 773 K.

VI.1.2.4. Caracterización de las propiedades ácidas de los catalizadores

La densidad y fuerza de los sitios ácidos en las muestras HZSM5 y HZSM5 adicionadas de Sb, se evaluaron mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH₃). Las curvas de desorción de NH₃ obtenidas se muestran en la Figura VI-9 y la cantidad de NH₃ desorbido por g de catalizador o por m², obtenida por integración de los perfiles correspondiente se informa en la Tabla VI-9.

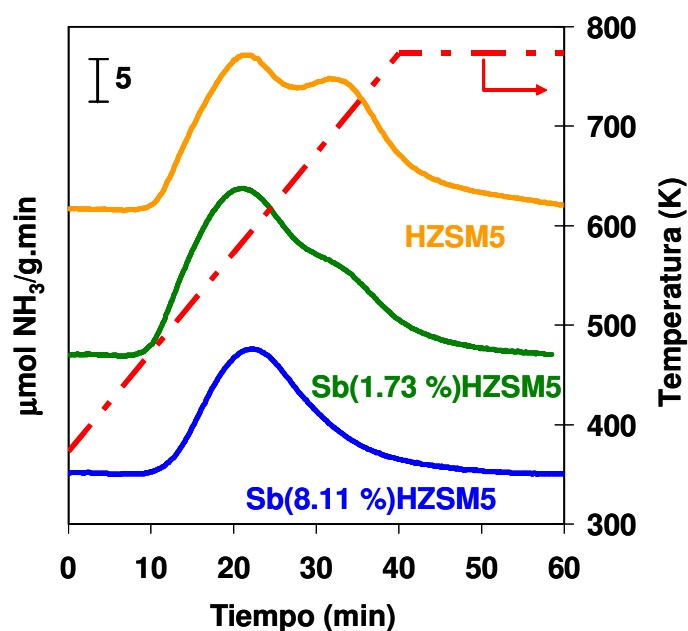


Figura VI-9. Perfiles de TPD de NH₃
[Velocidad de calentamiento : 10 K/min]

Tabla VI-9. Propiedades ácidas de los catalizadores

Catalizador	NH ₃ desorbido (μmol/g)	NH ₃ desorbido (μmol/m ²)
HZSM5	365	1.04
Sb(1.73%)HZSM5	330	0.93
Sb(8.11%)HZSM5	201	0.72

Todas las muestras mostraron dos picos de desorción de amoníaco: uno a aproximadamente a 580 K correspondientes a los sitios de acidez más débil y otro pico con máximo a 700 K correspondientes a aquellos sitios con mayor fuerza ácida. Por integración de los distintos perfiles se obtuvieron los μmoles de amoníaco desorbidos para cada una de la muestras (Tabla VI-9) y se observa que la cantidad total de sitios ácidos disminuye con la incorporación del Sb. El Sb, que se ubica en la boca de poros restringiendo así su diámetro interno, se anclaría sobre los sitios OH puentes y por esta razón disminuiría la cantidad de sitios ácidos.

Para obtener mayor información a partir de los perfiles de desorción de amoníaco, se deconvolucionaron ambos picos para poder discriminar la contribución de cada uno de ellos a los μmoles totales de amoníaco desorbidos informados en la Tabla VI-9. Los resultados de la deconvolución para cada uno de los catalizadores se presentan en la Tabla VI-10.

Tabla VI-10. Deconvolución de los picos de desorción de amoníaco mostrados en la Figura VI-9

Catalizador	Sitios ácidos débiles ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Sitios ácidos fuertes ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)
HZSM5	105	260
Sb(1.73%)HZSM5	145	185
Sb(8.11%)HZSM5	125	76

Las muestras conteniendo Sb presentaron una notable disminución en la cantidad de sitios ácidos de elevada fuerza (pico de desorción de amoníaco a 700 K) tal como se muestra en la Tabla VI-10 (la muestra conteniendo 1.73 % de Sb mostró una

disminución del 29 % mientras que la muestra con 8.11 % de Sb mostró una disminución del 70 %). Esto nos indica que el Sb_2O_3 reacciona primeramente con los sitios ácidos más fuertes (grupos hidroxilos puentes).

Por su parte el pico de desorción de amoníaco a menores temperaturas (correspondientes a los sitios ácidos superficiales de menor acidez) de las muestras conteniendo Sb fue mayor al obtenido para la zeolita HZSM5 original. Esto sugiere que la incorporación de Sb estaría creando nuevos sitios de acidez débil dentro de la superficie de la zeolita HZSM5. De todas maneras, la densidad total de sitios ácidos presentes en las muestras con Sb fue siempre menor a la de la zeolita de partida (HZSM5) indicando que el anclaje del Sb estaría bloqueando una determinada cantidad de sitios activos.

VI.1.2.5. Actividad catalítica

Se ensayaron las muestras con Sb_2O_3 en condiciones de reacción estándares ($T = 473 \text{ K}$, presión total: 1 atm, $W/F_p^0 = 112 \text{ g h/mol}$, Alimentación M/P = 2) durante 4 h. En las Figuras VI-10 y VI-11 se muestran los resultados obtenidos al emplear las zeolitas conteniendo antimonio en la reacción de alquilación de fenol con metanol.

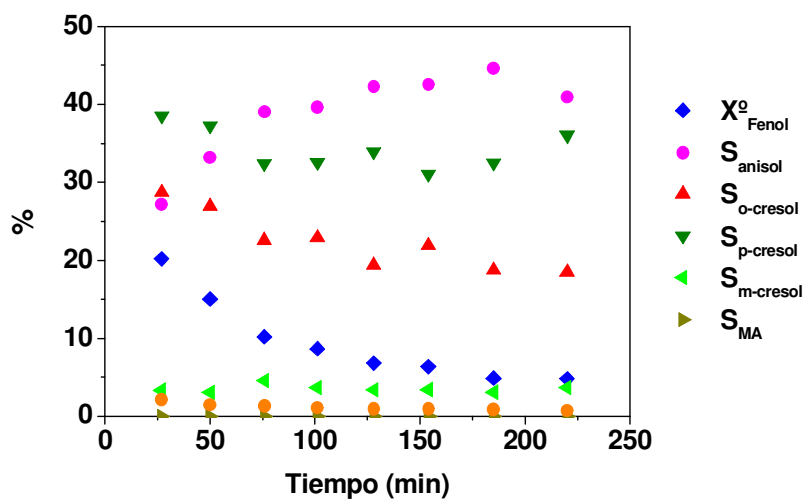


Figura VI-10. Alquilación de fenol con metanol sobre 1.73% Sb-HZSM5

[473 K, presión total: 1 atm, $W/F_p^0 = 112$ g h/mol, $M/P = 2$]

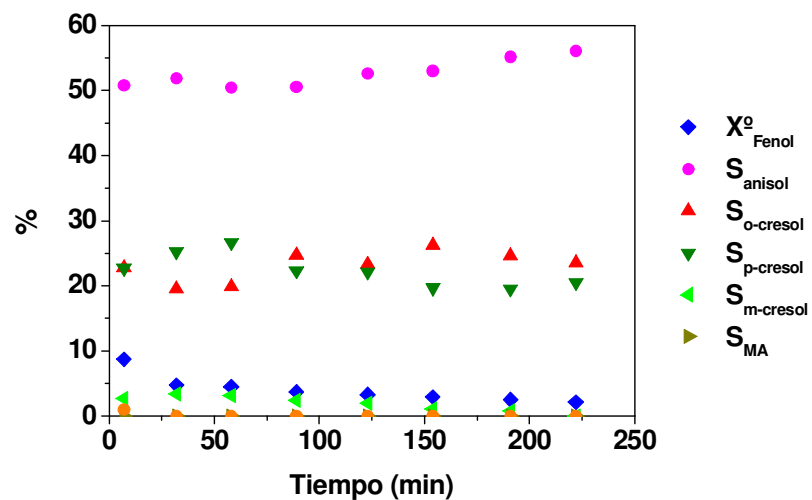


Figura VI-11 Alquilación de fenol con metanol sobre 8.11% Sb-HZSM5

[473 K, presión total: 1 atm, $W/F_p^0 = 112$ g h/mol, $M/P = 2$]

Los resultados obtenidos nos muestran que la conversión de fenol inicial disminuyó al aumentar el contenido de Sb en la muestra, lo cual se debe a la pérdida de sitios ácidos fuertes por el anclaje del Sb y la obstrucción de algunas bocas de poros. En

ambos ensayos catalíticos se observa desactivación durante la reacción, de igual forma que se informó en el Capítulo V para la muestra HZSM5.

Sobre la muestra 1.73 % Sb-HZSM5, el producto mayoritario inicialmente fue el *p*-cresol, pero al igual que el *o*-cresol, su selectividad disminuyó con el tiempo de reacción. Por el contrario, la selectividad hacia anisol aumentó durante el transcurso de la reacción y a partir de aproximadamente 70 min fue el producto mayoritario. La formación de *m*-cresol fue escasa y prácticamente no se observó la presencia de xilenoles y metilanol.

Sobre la muestra 8.11 % Sb-HZSM5, el producto mayoritario fue, durante las 4 h de reacción, el anisol con una selectividad casi constante (50-55 %). La selectividad hacia *o*-cresol y *p*-cresol fueron similares (cerca al 21-24 %) y no se modificaron significativamente durante el transcurso de la reacción. Nuevamente, la formación de *m*-cresol fue escasa y no se detectaron prácticamente xilenoles y metilanoles.

En la Tabla VI-11 se muestran las conversiones de fenol alcanzadas a tiempo cero y luego de 3 h, y las selectividades iniciales hacia los distintos productos de reacción para estas zeolitas preparadas con el agregado de antimonio y se las compara con los resultados obtenidos para HZSM5, previamente informados en la Tabla V-4 del Capítulo V.

Tabla VI-11. Resultados catalíticos [473 K, P_T : 1 atm, $M/P = 2$, $W/F_p^0 = 112$ g h / mol]

Catalizador	X_p (%)		Selectividad (%) a $t = 0$					
	$t = 0$	$t = 3$ h	Anisol	<i>o</i> - cresol	<i>p</i> - cresol	<i>m</i> - cresol	Xilenol	MA
HZSM5	35	7.0	42.9	25.7	19.5	2.9	5.6	3.4
1.73 % Sb- HZSM5	30	6.0	22	31.5	39	4.5	2	1
8.11 % Sb- HZSM5	14	3.2	49.2	21	24.8	4	0	1

La muestra conteniendo 1.73 % de antimonio fue casi tan activa como la zeolita HZSM5 de partida y desactivó de igual forma. Es decir, la incorporación de 1.73 % de Sb en la estructura zeolítica de HZSM5 no provocó pérdida de actividad significativa, lo cual concuerda con la pequeña disminución (9.6 %) de la densidad total de sitios ácidos informada en Tabla VI-9. El agregado de mayores cantidades de Sb, provocó una mayor disminución del número de sitios ácidos superficiales presentes (particularmente de aquellos sitios ácidos de mayor fuerza, Tabla VI-10) lo cual condujo a una disminución de la actividad del catalizador (la conversión inicial de fenol fue la mitad sobre la muestra conteniendo 8.11 % de Sb que sobre la muestra con 1.73 % Sb). Igualmente, se observa pérdida de actividad durante las 4 h de reacción sobre la muestra con mayor agregado de antimonio. Sobre los tres sólidos los productos de reacción mayoritarios fueron anisol, *o*-cresol y *p*-cresol.

Con el objetivo de comparar las selectividades hacia los distintos productos, se realizaron experiencias a iguales valores de conversión inicial de fenol para las muestras con y sin Sb (Tabla VI-12).

Tabla VI-12. Resultados catalíticos [473 K, P_T: 1 atm, M/P = 2,]

Catalizador	Selectividad (%) a t = 0 para X ^o _p = 30 %					Cresoles/ Anisol	p-cresol/ o-cresol	
	Anisol	o-cresol	p-cresol	m-cresol	Xilenol MA			
HZSM5	43.1	25.7	19.5	2.8	5.6	3.3	1.11	0.76
1.73 % Sb- HZSM5	22	31.5	39	4.5	2	1	3.41	1.24
8.11 % Sb- HZSM5	47	30.1	19.9	1	0.5	1.5	1.08	0.66

La zeolita HZSM5 sin el agregado de Sb, formó cantidades similares de anisol y cresoles para un valor de conversión inicial de fenol del 30 % tal como se muestra en la Tabla VI-12. Respecto de la distribución de isómeros de cresol, favoreció la formación de *o*-cresol respecto del *p*-cresol, siendo muy baja la cantidad de *m*-cresol formado. De las tres muestras informadas en la Tabla VI-12, la zeolita HZSM5 fue la que mayores cantidades de xilenoles formó, aunque si se la compara a igual nivel de conversión con otras zeolitas de mayor tamaño de poro (HBEA, HY, etc.) se observa que los estrechos canales de la HZSM5 limitan la formación de moléculas dialquiladas por efecto de selectividad de forma, tal como se discutió en el Capítulo V. La formación de metilanosoles fue baja, tal como ocurre sobre la mayoría de los catalizadores ensayados en esta Tesis.

El agregado de un 1.73 % de Sb condujo a una mayor producción de cresoles respecto del anisol, obteniéndose una relación Cresoles/Anisol = 3.41. En la Figura VI-10 se observan las variaciones de las selectividades hacia los distintos productos de reacción en función del tiempo de reacción para la muestras conteniendo 1.73 % Sb.

Debido a que la selectividad hacia anisol aumenta durante el transcurso de la reacción y las selectividades hacia *o*- y *p*-cresol disminuye, podemos deducir que el agregado de 1.73 % de Sb favorece la conversión de anisol en cresoles, provocando de esta manera un efecto similar al observado en la Sección VI.1.1.5 para las muestras intercambiadas con Zn^{+2} . Sin embargo, al agregar mayores cantidades de antimonio (muestra con 8.11 % de Sb), se observa nuevamente que la selectividad hacia cresoles disminuye mientras que la formación de anisol aumenta.

Ambas muestras conteniendo Sb formaron menores cantidades de moléculas dialquiladas (xilenoles y metilanoles) sugiriendo así que el Sb efectivamente disminuye el diámetro de la boca de poros de la zeolita HZSM5.

En general, todos los catalizadores ensayados en el Capítulo V, incluida la zeolita HZSM5 cuyos resultados se informan en la Tabla VI-11, formaron mayores cantidades de *o*-cresol que de *p*-cresol. Sin embargo, el agregado de 1.73 % de Sb a la zeolita HZSM5 logró favorecer la formación del isómero *para* por encima del *orto* (relación *p*-cresol/*o*-cresol = 1.24). Sin embargo, al agregar mayores cantidades de Sb, los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos nos muestran que la distribución de productos de reacción vuelve a ser muy similar a la de la muestra sin agregado de Sb alcanzándose, no obstante, niveles de conversión menores para iguales valores de tiempo de contacto (Tabla VI-10). Es decir, grandes cargas de Sb estarían bloqueando muchos sitios ácidos activos lo cual provoca una disminución de la actividad del catalizador volviéndolo además menos *para*-selectivo que la muestra conteniendo sólo pequeñas cantidades de Sb.

Por lo tanto, en base a las experiencias catalíticas realizadas en esta etapa concluimos que la muestra más promisoría para la obtención de *p*-cresol dentro de esta serie de catalizadores fue la zeolita conteniendo un 1.73 % de Sb (1.73 % Sb-HZSM5).

Sin embargo, los rendimientos alcanzados son aún bajos para que el proceso sea rentable y pueda implementarse a nivel industrial. A continuación, nos ocuparemos de la síntesis de un nuevo catalizador con poros pequeños, el cual se espera que pueda ejercer algún efecto de selectividad de forma al llevar a cabo la reacción en estudio, de manera de favorecer la obtención de *p*-cresol.

VI.2. Preparación de nuevos catalizadores – Zeolita MCM22

VI.2.1. Características de la zeolita MCM22

MCM22 (código IZA MWW) es un tamiz molecular que cristaliza en forma de delgadas láminas y tiene una estructura cristalina inusual y única [26, 27]. Los delgados cristales exhiben morfología hexagonal, con el eje *c* de la celda unitaria perpendicular a la superficie de las láminas. Esta zeolita posee una estructura particular con dos sistemas de poros independientes entre sí. Uno de estos sistemas de poros (Figuras VI-12 y VI-13) está definido por canales sinusoidales accesibles a través de aperturas de 10 miembros. El otro sistema de poros incluye supercavidades (Figura VI-14), con un diámetro interno de 7.1 Å definido por anillos de 12 miembros y una altura de 18.2 Å. El acceso a estas supercavidades es a través de seis anillos de 10 miembros. No existe comunicación entre ambos sistemas de poros. Además, la superficie exterior de esta zeolita posee otras cavidades exteriores, en forma de bolsillos con aperturas de 12 miembros (7.0 x 7.1 x 7.1 Å) [28, 29]. Cada uno de estos bolsillos equivale a la mitad de una supercavidad tal como las que se encuentran en el interior de la estructura (Figura VI-15).

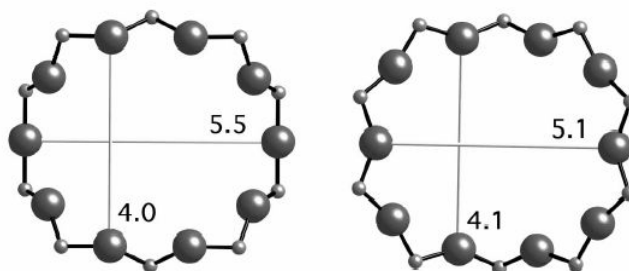


Figura VI-12. Aperturas de 10 miembros de los canales sinusoidales de la zeolita MCM22

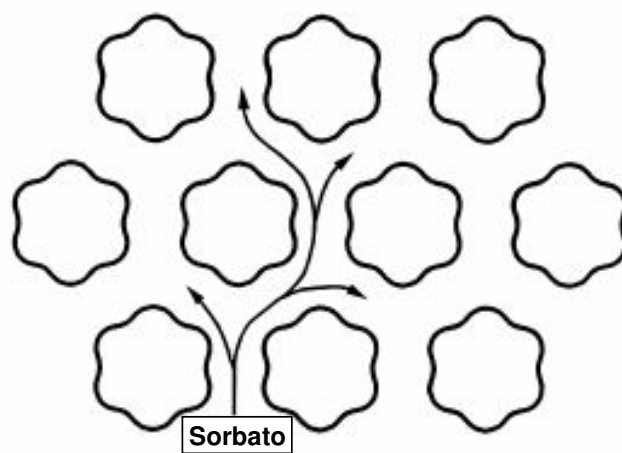


Figura VI-13. Proyección a través de la dirección [001] de MCM22 mostrando los canales sinusoidales.

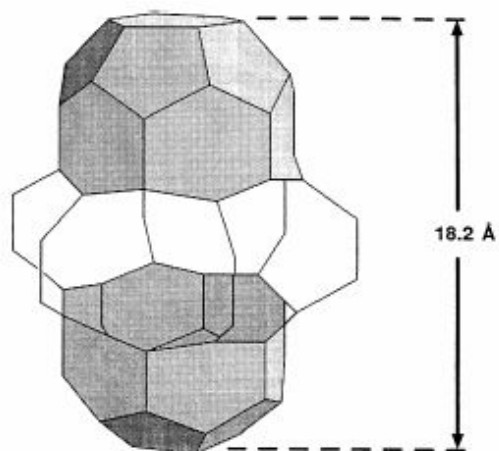


Figura VI-14. Supercavidad de la MCM22 con un diámetro interno de 7.1 Å (definido por anillos de 12 miembros) y una altura de 18.2 Å.

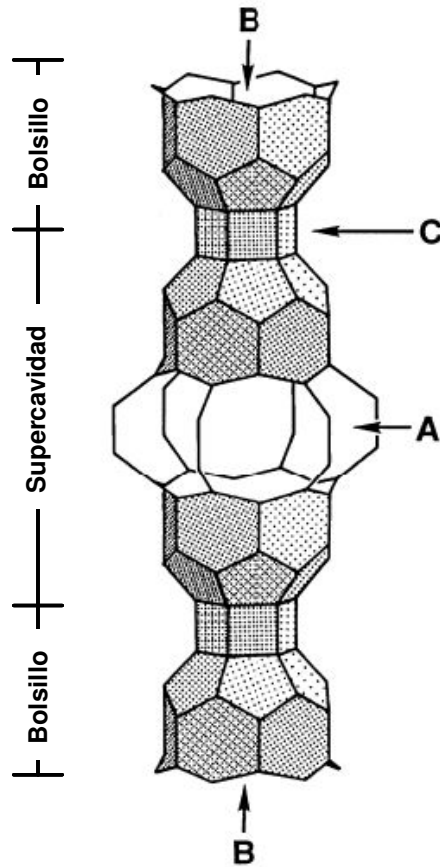
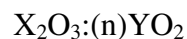


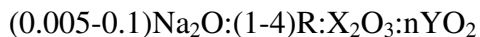
Figura VI-15. Ilustración esquemática de 2 capas de MCM22 mostrando las supercavidades (A) con aperturas de miembros y los bolsillos externos (B) unidos a través de dobles anillos de 6 miembros.

VI.2.2. Síntesis de la zeolita MCM22

La síntesis de MCM22 fue informada por primera vez por Rubin y Chu en 1990 [30] quienes declararon que este nuevo material cristalino puede sintetizarse dentro del siguiente rango de composiciones:



donde X es un elemento trivalente tal como Al, B, Fe o Ga (preferentemente se emplea Al), Y es un elemento tetravalente tal como Si o Ge (preferentemente Si) y n vale como mínimo 10, estando usualmente comprendido entre 20 y 40. Tal cual como se lo sintetiza este material posee la siguiente fórmula molar en base anhidra:



donde R es el agente orgánico direccionante de la estructura (template). El Na y el template empleados durante la preparación pueden ser fácilmente eliminados luego de la cristalización.

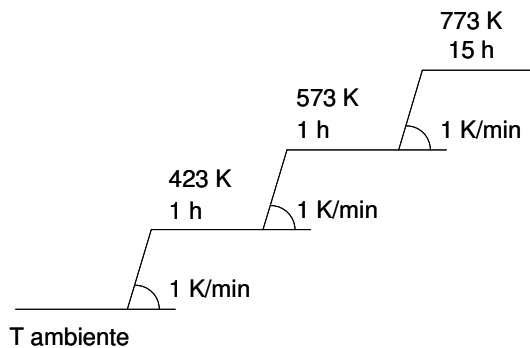
Este material es térmicamente estable y presenta una elevada superficie específica (usualmente mayor a 400 m²/g). Como se deduce de la fórmula química que caracteriza a este material, esta zeolita no presenta prácticamente cationes Na⁺ en su estructura con lo cual se evita un futuro intercambio iónico para incrementar su acidez. No obstante, si se desea puede intercambiarse la muestra con alguna sal de sodio lográndose así la introducción de este catión en caso de que sea necesario. Otros elementos que pueden ser introducidos dentro de la estructura de esta zeolita mediante técnicas post-sintéticas incluyen: tierras raras y metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB y VIII de la Tabla Periódica.

Respecto de la síntesis de MCM22, los reactivos empleados coinciden en todas las preparaciones realizadas por distintos autores e incluyen: sílice, aluminato de sodio, hidróxido de sodio, agua destilada y hexametenimina como surfactante. El método empleado es del tipo de sol-gel e involucra la cristalización en un autoclave de acero revestida de teflón a temperaturas mayores de la ambiente (cerca a 373 K) con agitación en la mayoría de los casos. Sin embargo, algunos autores han logrado sintetizar MCM22 en condiciones estáticas [31].

Cabe remarcar que la obtención de zeolita MCM22 se encuentra limitada a un estrecho rango de relación SiO₂/Al₂O₃ comparada con otros materiales. Se ha informado en bibliografía que al variar las relaciones entre reactivos se pueden obtener otras zeolitas (ZSM5, mordenita, ZSM12, ferrerita, MCM49) o mezcla de ellas. A manera de ejemplo, con tan sólo variar la relación surfactante/catión inorgánico puede obtenerse

MCM22 (si esta relación es mayor que 2) o (MCM49 si esta relación es menor que 2) [32].

En nuestro caso, la zeolita MCM22 (relación Si/Al = 15) se sintetizó siguiendo la técnica de Corma et al [33] la cual coincide con la informada por primera vez en la patente de Rubin en el año 1990 [30], utilizando como reactivos sílice (aerosil Degussa 380), aluminato de sodio ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, Alfa Aesar, Technical Grade), hidróxido de sodio (Merk, > 99%), agua destilada y hexametilénimina (Aldrich, 99%) como surfactante. Se mezclaron en un vaso de precipitado el aluminato de sodio con NaOH y agua destilada. Seguidamente se agregó el surfactante y la sílice agitándose vigorosamente la mezcla durante 30 min a temperatura ambiente hasta la obtención de un gel. La composición del gel obtenido fue: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$, $\text{OH}=\text{SiO}_2=0.18$, hexametilénimina/ $\text{SiO}_2=0.35$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=45$. La mezcla se transvasó a una autoclave de acero revestida en teflón y se mantuvo a 423 K con agitación durante 7-10 días. Luego se lavó el sólido con abundante agua destilada, se separó por centrifugación y se secó en estufa a 378 K durante toda la noche. Parte del sólido obtenido se guardó para posterior análisis (precursor) y el resto se trató térmicamente primeramente en N_2 hasta 773 K y luego en aire. En ambos tratamientos la rampa de temperatura utilizada fue la siguiente:



VI.2.3. Caracterización físicoquímica de la zeolita MCM22

VI.2.3.1. Análisis por DRX de la estructura cristalina

La estructura cristalina tanto del precursor (muestra sin calcinar) como de la zeolita MCM22 (calcificada) se analizó por Difracción de Rayos X (DRX). En la Figura VI-16 se muestran los difractogramas obtenidos que concuerdan con lo informado en bibliografía. El espectro de MCM22 fue comparado con el patrón correspondiente constatándose que tanto la posición de los picos como las intensidades relativas fueron semejantes.

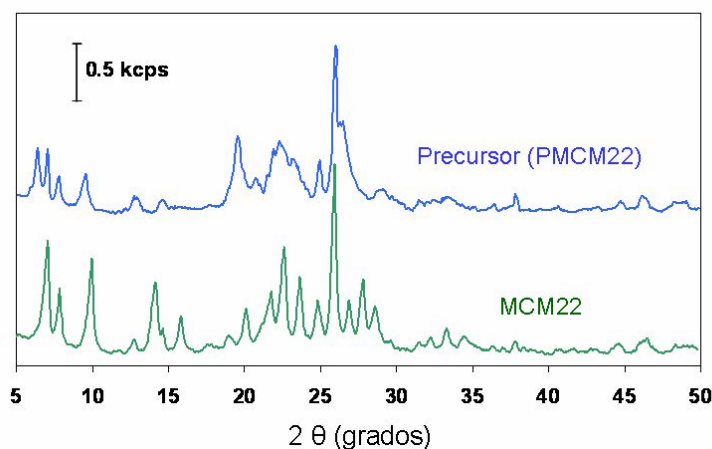


Figura VI-16. Espectros de difracción de rayos X para la zeolita MCM22 y su precursor

A continuación se compara el difractograma obtenido para el precursor de la MCM22 con el informado en bibliografía [32] corroborándose que el material sintetizado corresponde al precursor de la MCM22 (Tabla VI-13). El mismo análisis se repite para la muestra de MCM22 ya calcificada y los resultados de la comparación se muestran en la Tabla VI-14.

Tabla VI-13. Comparación de las bandas de rayos X entre el precursor de la MCM22 informado en bibliografía [40] y nuestro precursor

Precursor MCM22 *			Nuestro precursor MCM22		
2θ	d (Å)	I/I₀	2θ	d (Å)	I/I₀
3.1	28.5	W	-	-	-
6.53	13.53	M	6.50	13.59	M
7.14	12.38	VS	7.18	12.30	M
7.94	11.13	M	7.93	11.13	W
9.67	9.14	W-M	9.68	9.12	W-M
12.85	6.89	W	12.99	6.81	W
13.26	6.68	W	-	-	-
14.36	6.17	W	-	-	-
14.70	6.02	W	14.68	6.02	W
15.85	5.59	W	-	-	-
19.00	4.67	W	19.63	4.52	M
19.85	4.47	W-M	20.50	4.26	W-M
21.56	4.12	W	21.13	4.20	W
21.94	4.05	W-M	22.38	3.97	M
22.53	3.95	W-M	23.13	3.84	W-M
23.59	3.77	W	24.19	3.68	W
24.98	3.57	W-M	25.00	3.56	W-M
25.98	3.43	S	25.94	3.43	VS
26.56	3.36	M	26.51	3.36	S
29.15	3.06	W	29.19	3.06	W
31.58	2.83	W	31.57	2.83	W
32.34	2.76	W	33.63	2.66	W

VS: 60-100; S: 40-60; M: 20-40; W: 0-20

Tabla VI-14. Comparación de las bandas de rayos X entre la MCM22 informado en bibliografía [30] y nuestro precursor

MCM22 *		Nuestra MCM22		
d (Å)	I/I₀	2θ	d (Å)	I/I₀
12.36	M-S	7.18	12.30	M-S
11.03	M-S	8.06	10.96	W-M
8.83	M-S	10.06	8.78	M
6.86	W-M	12.87	6.87	W
6.16	M-S	14.19	6.23	M
6.00	W-M	14.69	6.03	W
5.54	W-M	15.94	5.55	W
4.92	W	-	-	-
4.64	W	19.06	4.65	W
4.41	W-M	20.25	4.38	W-M
4.10	W-S	-	-	-
4.06	W-S	21.88	4.05	M
3.91	M-VS	22.69	3.91	M
3.75	W-M	23.76	3.74	M
3.56	W-M	25.26	3.52	W
3.42	VS	26.01	3.42	VS
3.30	W-M	26.54	3.30	M-S
3.20	W-M	27.88	3.20	M
3.14	W-M	28.63	3.12	M
2.99	W	29.70	3.00	W
2.82	W	-	-	-
2.78	W	32.26	2.77	W

2.68	W	33.45	2.68	W
2.59	W	34.56	2.59	W

VS: 60-100; S: 40-60; M: 20-40; W: 0-20

Con esta comparación entre los difractogramas, se verifica que el sólido obtenido es efectivamente MCM22.

Al comparar ahora los difractogramas del precursor y de la zeolita (Figura VI-16) se observa que la posición angular de algunas reflexiones tal como la localizada a $2\theta = 6.5^\circ$ (correspondiente a la reflexión 002) presentes en el precursor, desaparecen luego de calcinar (MCM22). Otras bandas permanecen prácticamente inalteradas, tales como las localizadas a $2\theta = 7.18^\circ$ (reflección 100), 25.3° (reflección 220), y 26° (reflección 310). Este comportamiento involucra cambios estructurales esencialmente involucrando al eje c (perpendicular a las láminas). Por otra parte se observa que el material antes de calcinar presenta bandas anchas, y que al calcinar la muestra aumenta la resolución de todas las bandas, principalmente en la zona comprendida entre $20-25^\circ$.

Pequeños cambios en el difractograma de una zeolita al calcinar, tales como un estrechamiento de las reflexiones, se suelen atribuir a los cambios que la eliminación del agente orgánico direccionante de la estructura (template) y pueden producir ligeras variaciones de los parámetros de la celda unidad. No obstante, se ha informado en bibliografía que existe una transición $2D \rightarrow 3D$ durante la calcinación [26, 34]. De esta forma el precursor antes de ser calcinado presenta una estructura laminar y durante el calentamiento se produce la condensación de los grupos silanoles dando lugar a la formación de una estructura 3D tal como se muestra en la Figura VI-17.

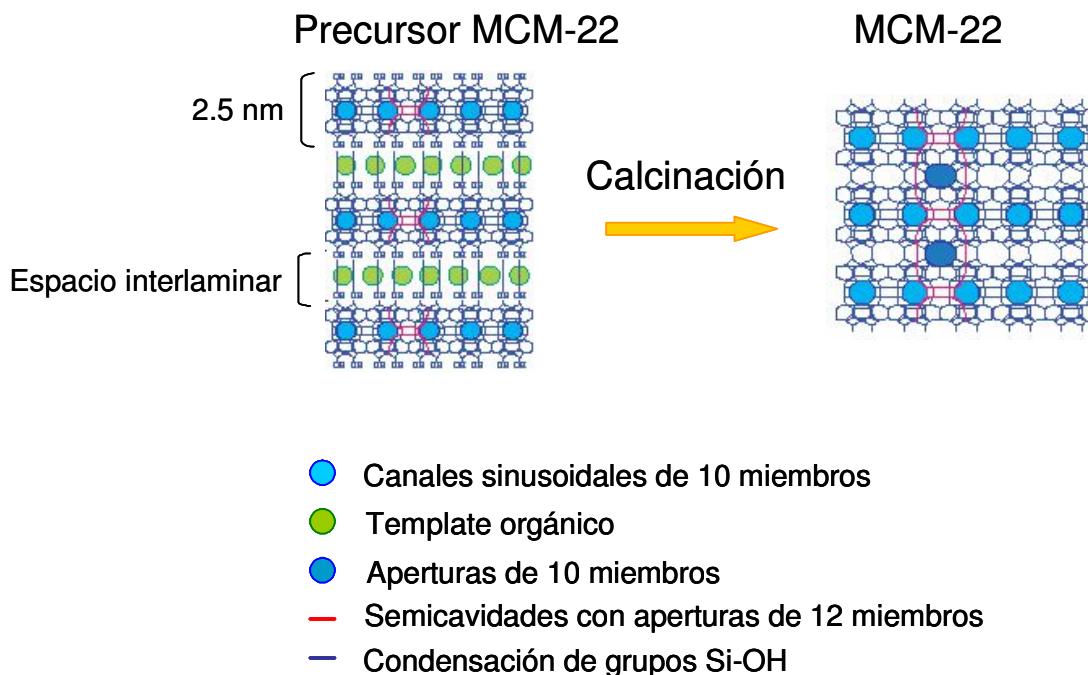


Figura VI-17. Formación de la estructura de la zeolita MCM22 a partir de su precursor laminar

El precursor está constituido por láminas de aproximadamente 25 Å de espesor que incluyen una red de poros de aproximadamente 5 Å de diámetro, separadas entre sí por moléculas del agente orgánico direccionante de la estructura o template. La superficie externa de estas láminas está formada por grupos silanoles. Durante la calcinación, se elimina la materia orgánica (template) y tiene lugar la condensación de los grupos silanoles entre las láminas, con eliminación de agua, obteniéndose la estructura tridimensional de la MCM22 (Figura VI-17) [35].

VI.2.3.2. Morfología de los cristales de MCM22

Se tomaron microfotografías electrónicas de barrido de la muestra MCM22 de manera de observar la morfología de los cristales (Figura VI-18). Se empleó un microscopio electrónico Marca JEOL modelo JSM-35 C equipado con un sistema de adquisición de imágenes digitales. Los cristales de MCM22 son semejantes a discos

delgados con un diámetro entre 1 y 2 μm y un espesor mucho menor ($\ll 1 \mu\text{m}$) tal como se muestra en la Figura VI-18. Otros autores han informado también, el mismo tipo de morfología para muestras de MCM22 ($\text{Si/Al} = 15$) [36, 37] con un diámetro entre 0.5 y 2 μm .

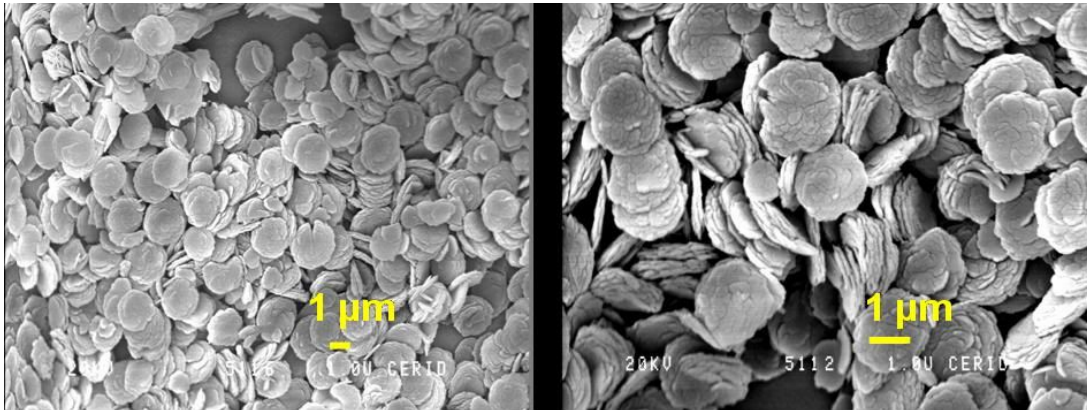


Figura VI-18. Microfotografías electrónicas de barrido de la zeolita MCM22

Si bien algunos autores informaron que puede sintetizarse exitosamente zeolita MCM22 en condiciones de cristalización hidrotérmicas estáticas [31], se ha corroborado mediante microfotografías SEM que la morfología de los cristales obtenidos mediante este método difieren de los discos delgados obtenidos en la síntesis bajo rotación. En condiciones estáticas se produce la agregación de los discos delgados los cuales se aglomeran formando esferas o cilindros [31]. Güray et al. [36] han observado también mediante microfotografías SEM que la rotación previene la excesiva agregación de los discos en partículas laminares de mayor tamaño notando además que se obtienen menores velocidades de cristalización bajo condiciones estáticas respecto de las obtenidas cuando la mezcla se mantiene bajo rotación.

VI.2.3.3. Isotermas de adsorción y desorción de N_2

Para calcular el tamaño de los microporos presentes en la zeolita MCM22 así

como también el área superficial interna y externa, se obtuvieron las isothermas de adsorción y desorción de N_2 partiendo de valores de P/P_0 del orden de 10^{-7} (Figura VI-19).

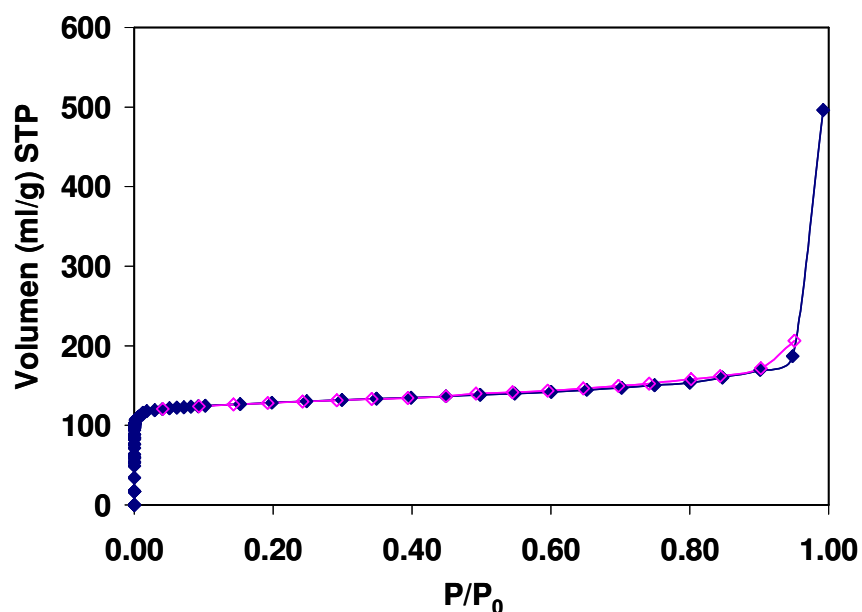


Figura VI-19. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 sobre MCM22

Se observa que a P/P_0 bajos tiene lugar una gran adsorción de N_2 , comportamiento típico de materiales microporosos.

A partir de la isoterma se calculó el área superficial de BET y mediante el método t -plot y de Dubinin- Radushkevich, se determinó el volumen de microporos y el área superficial correspondiente a dichos microporos.

En el caso del método t -plot, el volumen de microporos se obtuvo de la gráfica del volumen de líquido adsorbido en función del parámetro t (Figura VI-20) calculado a partir de la ecuación de De Boer tal como se explicó en el Capítulo III.

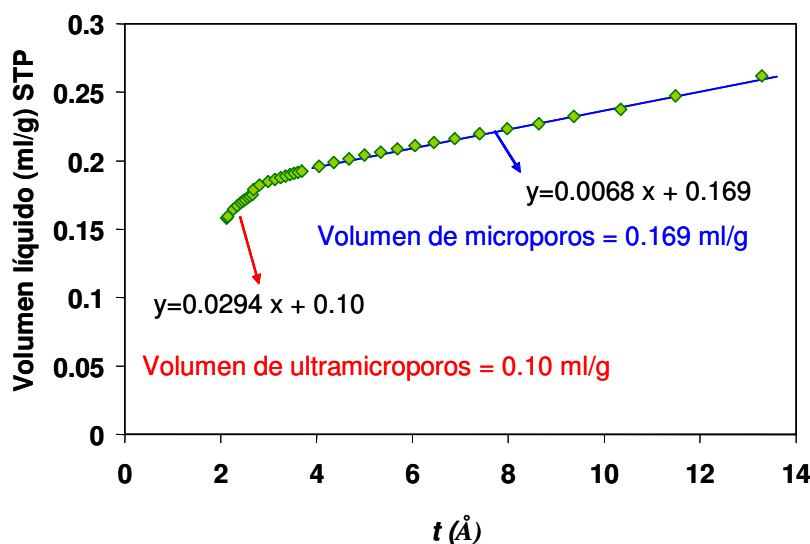


Figura VI-20. Determinación del volumen de microporos de la zeolita MCM22 mediante el método de t -plot.

Los resultados obtenidos aplicando el método de t -plot (Figura VI-20) indican que existen dos rangos lineales bien definidos lo cual corresponde a la existencia de dos diferentes tipos de microporos. El volumen total de microporos (diámetro $< 20 \text{ \AA}$) se obtiene extrapolando la región lineal para valores de t menores a 10 \AA [38]. El primer rango lineal en la Figura VI-20, aunque incluye valores de P/P_0 tan bajos como 0.01, no pasa por el origen, lo que indicaría la presencia de ultramicroporos (diámetro de poro $< 7 \text{ \AA}$), los cuales probablemente sean los poros de la zeolita en sí ($4.0 \times 5.5 \text{ \AA}$ y $4.1 \times 5.1 \text{ \AA}$). La diferencia entre el volumen total de microporos y el volumen de ultramicroporos nos da el volumen de supermicroporos que incluyen los poros presentes en la zeolita con diámetros comprendidos entre 7 y 20 \AA [39].

A partir de la gráfica de volumen líquido en función del parámetro t se obtuvo que el volumen total de microporos de nuestra zeolita MCM22 es de 0.169 ml/g mientras que el volumen de los ultramicroporos es de 0.120 ml/g .

El método t -plot permite además calcular el valor de la superficie externa, es decir, la superficie no debida a los microporos. De la pendiente de la recta obtenida

(Figura VI-20) se deduce que el área superficial externa de nuestra muestra es de 68 m²/g. Finalmente, el área superficial total calculada empleando la ecuación de BET resultó ser 400 m²/g y por diferencia entre ambas, el área superficial atribuida a los microporos fue de 332 m²/g.

En bibliografía existen numerosos trabajos de caracterización de zeolita MCM22 mediante el método de *t*-plot, pero sólo unos pocos discriminan entre micro y ultramicroporos. Por ejemplo, Meloni et al. [39] informaron que para una muestra de zeolita MCM22 (Si/Al = 14) el volumen total de microporos y el volumen de ultramicroporos obtenidos mediante el método *t*-plot fueron muy similares a los presentados en la presente Tesis. En general, los valores de volumen de microporos y superficie BET y externa coinciden en general para muestras de MCM22 preparadas en condiciones similares, obteniéndose volúmenes de microporos entre 0.15 y 0.20 ml/g [37, 29, 40]. Respecto del área superficial de BET se ha informado en bibliografía valores entre 400 y 490 m²/g [29, 30, 41]. El área superficial atribuida a los microporos es elevada siendo el área externa sólo el 17 % del área total [29, 37, 40].

El volumen de microporos se calculó también empleando el método de Dubinin-Radushkevich (D-R) [42] mediante la forma linealizada de la ecuación propuesta por los autores:

$$\log V = \log V_0 - 2.303 \cdot \left(\frac{R \cdot T}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \cdot \log \left(\frac{P_0}{P} \right)^2$$

Así, al graficar $\log (V)$ en función de $\log (P_0/P)^2$ se obtuvo una recta cuya ordenada al origen es el logaritmo del volumen de microporos (Figura VI-21). El volumen de microporos obtenido mediante el método de D-R para nuestra MCM22 fue de 0.21 ml /g.

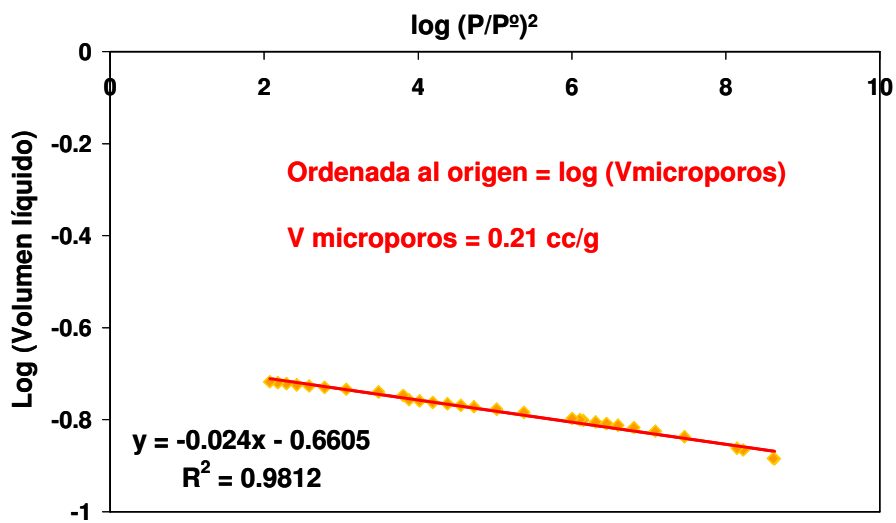


Figura VI-21. Determinación del volumen de microporos mediante el método de Dubinin -Radushkevich

Cabe remarcar que los valores de volumen total de microporos obtenidos mediante el método t -plot y el método de Dubinin –Radushkevich no son muy diferentes entre sí y que otros autores observaron también una pequeña diferencia entre ambos valores siendo siempre mayor el valor obtenido por el segundo método. A modo de ejemplo, Rigoreau et al. [30] obtuvieron con el método t -plot un volumen total de microporos de 0.193 ml/g mientras que al emplear el método de Dubinin –Radushkevich el valor obtenido fue de 0.227 ml/g. Algunos autores [43] atribuyen esta diferencia al hecho de que el método de Dubinin –Radushkevich involucra un volumen adicional de ultramicroporos (poros con diámetros menores a 7 Å o lo que es lo mismo, valores de t menores a 3.5 Å) no contabilizado en el método de t -plot tradicional. Sin embargo, como se observa en la Figura VI-20 estos ultramicroporos fueron tenidos en cuenta por nosotros cuando se aplicó el método de t -plot de acuerdo a lo informado previamente en bibliografía [39].

En la Tabla VI-15 se comparan los volúmenes de microporos junto con las

contribuciones de los microporos y de la superficie externa al área superficial total para las zeolitas MCM22, HBEA y HZSM5.

Tabla VI-15. Volumen de microporos y superficie específica obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a 77 K.

Muestra	V_{microporos} (<i>t</i>-plot), cm³/g	V_{ultramicroporos} (<i>t</i>-plot), cm³/g	V_{microporos} (D-R),cm³/g	S_{BET} m²/g	S_{externa} m²/g	S_{microporos} m²/g
MCM22	0.169	0.10	0.21	400	68	332
HBEA	0.168	-	0.24	560	304	256
HZSM5	0.155	-	0.18	350	73	277

El volumen de microporos para la zeolita MCM22 resultó similar al obtenido para HBEA. Sin embargo, en el caso de las zeolitas HBEA y HZSM5, no se observó la presencia de ultramicroporos. Las zeolitas con poros de menor tamaño (HZSM5 y MCM22) mostraron una gran contribución de la superficie interna de los microporos a la superficie total o de BET siendo la relación $S_{\text{interna}}/S_{\text{externa}}$ entre 4 y 5 para estos catalizadores. La contribución del área externa al área total del sólido fue mucho mayor en el caso de la zeolita HBEA, para la cual la relación $S_{\text{interna}}/S_{\text{externa}}$ fue de 0.84.

VI.2.4. Densidad de sitios ácidos: TPD de NH₃

La densidad y fuerza de sitios ácidos se cuantificó por desorción de NH₃ a temperatura programada. Estos ensayos se realizaron en las mismas condiciones que para los demás catalizadores, es decir, el amoníaco se adsorbió a 373 K sobre el catalizador previamente pretratado en He y luego se desorbió calentando a una velocidad de 10 K/min obteniéndose el perfil de la Figura VI-22.

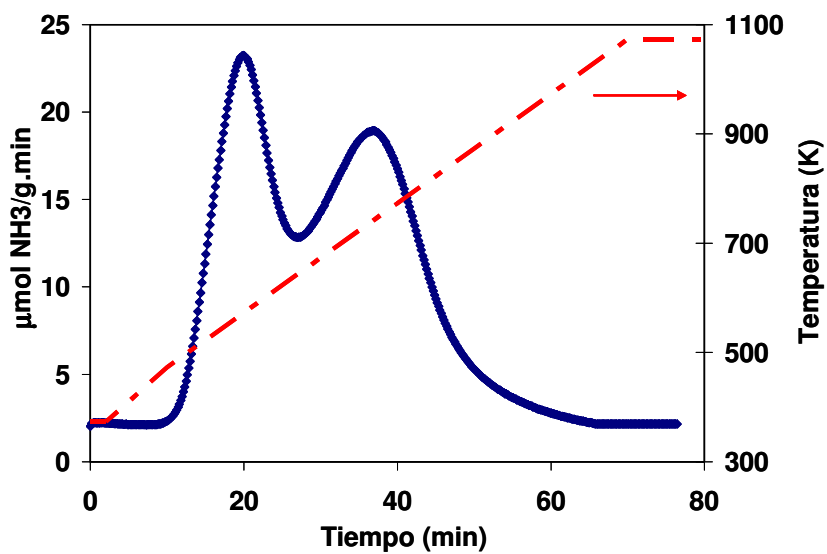


Figura VI-22. Perfil de desorción de NH₃ a temperatura programada
Velocidad de calentamiento: 10 K/min

El perfil de desorción consta de dos picos bien diferenciados: uno con máximo a 570 K y el segundo, más ancho, con máximo a 740 K. Por deconvolución se obtuvieron las áreas de ambos picos y se observó que área del segundo pico, que corresponde a aquellos sitios de mayor fuerza ácida, es un 70 % mayor que el área del primer pico, lo cual indica que la mayor cantidad de sitios ácidos superficiales presentes en este sólido son de moderada o elevada fuerza.

Con respecto a lo existente en bibliografía, existen diferentes resultados de experiencias de TPD de NH₃ realizadas para MCM22. Se han observado 2 y 3 picos [44, 45, 46] aunque el tercer pico de desorción aparece a altas temperaturas (833 K) y se atribuye a la deshidroxilación debido a que en esos ensayos el detector empleado fue un TCD (dicho detector no distingue entre amoníaco o agua, con lo cual la eliminación de agua genera también una banda de desorción) [44]. La ubicación de los dos picos de desorción atribuidos al amoníaco informada en bibliografía coincide en general con los resultados presentados la Figura VI-22. A manera de ejemplo, Zhu et al [45, 46]

realizaron experiencias de desorción de amoníaco a temperatura programada (el amoníaco se adsorbió a 393 K y se desorbió con una velocidad de calentamiento de 10 K/min) y obtuvieron dos picos: uno a 526 K (sitios ácidos débiles) y otro a 741 K (sitios ácidos fuertes).

Dado que el amoníaco se adsorbe inespecíficamente sobre sitios ácidos de Lewis y Brönsted no se puede distinguir a qué tipo de sitio corresponde cada pico de desorción. Sin embargo, el segundo pico de desorción de amoníaco (a mayores temperaturas) es atribuido generalmente a los sitios ácidos de Brönsted fuertes [47]. Respecto del primer pico de desorción, en bibliografía se lo atribuye a los sitios ácidos de Lewis débiles o a ambos tipos de sitios (Lewis y Brönsted) [44]. No obstante, para poder distinguir correctamente entre sitios ácidos de tipo Lewis y Brönsted se requiere alguna otra técnica de caracterización tal como ensayos IR empleando piridina como molécula sonda, la cual se presenta más adelante.

En la Tabla VI-16 se informan las cantidades de sitios ácidos totales calculados a partir de los perfiles de desorción de amoníaco para las zeolitas MCM22, HBEA y HZSM5, expresadas tanto por gramo como por m^2 de catalizador.

Tabla IV-16. Propiedades ácidas de los catalizadores

Catalizador	TPD de NH₃	
	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/m}^2$
MCM22	470	1.18
HBEA	500	0.90
HZSM5	365	1.04

La densidad de sitios ácidos por gramo de zeolita MCM22 es comparable con la densidad de sitios de la zeolita HBEA, siendo la muestra HZSM5 la que posee menor cantidad de sitios por gramo de sólido. Sin embargo, la muestra MCM22, presentó la mayor cantidad de sitios ácidos superficiales por m^2 de catalizador.

VI.2.5. Naturaleza y fuerza de los sitios ácidos: IR de piridina

Para estudiar la naturaleza de los sitios ácidos superficiales presentes en la zeolita MCM22 se analizó mediante espectroscopía IR la región del espectro de infrarrojo donde aparecen las bandas atribuidas al estiramiento de los grupos hidroxilos (ν_{OH}) que abarca desde una frecuencia de 3900 cm^{-1} hasta 3400 cm^{-1} . El análisis de las bandas que aparecen en esta zona nos brinda información respecto del tipo de sitio OH presente en el sólido. Posteriormente, se determinó la naturaleza de los sitios ácidos de la zeolita MCM22 utilizando piridina como molécula sonda. Ya se discutió en los Capítulos III y IV la asignación de las bandas de piridina en el espectro de infrarrojo y se concluyó que puede obtenerse valiosa información sobre la naturaleza de sitios ácidos estudiando los cambios en las vibraciones del anillo de la piridina y otras bandas en la región comprendida entre 1700 y 1400 cm^{-1} [48].

Primeramente se adquirió el espectro de la matriz de la zeolita MCM22 luego de evacuar la muestra a 723 K durante 4 h . El espectro obtenido se muestra en la Figura VI-23 donde se pueden distinguir 2 bandas principales: una banda 3745 cm^{-1} atribuida a los grupos silanoles externos de la zeolita MCM22 y otra banda 3620 cm^{-1} atribuida a la presencia de grupos OH puentes, $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ [44, 39]. Finalmente, se pueden observar dos bandas muy pequeñas a 3670 cm^{-1} y 3570 cm^{-1} , atribuidas a la presencia de grupos OH en los aluminios extrared y los grupos OH puentes localizados en distintas posiciones dentro de la estructura de la zeolita MCM22 [44].

Corma et al [44] han seguido mediante mediciones IR la eliminación del template empleado en la síntesis de MCM22 durante la calcinación en aire y observaron que es necesario calcinar hasta una temperatura de 823 K para su eliminación total. No obstante, los espectros IR mostraron una considerable disminución de los grupos Si(OH)Al (banda a 3620 cm^{-1}) y se comenzó a ver otra pequeña banda a 3670 cm^{-1} asignada a los grupos OH provenientes del Al extrared. Por lo tanto, la concentración de los distintos grupos OH presentes en las muestras de zeolita MCM22 calcinadas en aire depende del contenido de Al y se puede determinar según la intensidad de los bandas de IR respectivas. A mayor relación Si/Al (menor cantidad de Al) disminuyen las bandas a 3620 y 3670 cm^{-1} atribuidas a los OH puente y a los OH de los Al extrared respectivamente, mientras que pueden aparecer nuevas bandas: a 3745 cm^{-1} atribuida a los grupos silanoles externos y otras dos bandas a 3700 y 3500 cm^{-1} debido a la presencia de grupos silanoles internos, provocada por la presencia de defectos en los cristales de la zeolita. Estas dos bandas, correspondientes a los silanoles internos ya fueron detectadas para zeolita HY (banda a 3700 cm^{-1}) y zeolita HZSM5 (banda a 3500 cm^{-1}). De esta forma, la banda a 3700 cm^{-1} es atribuida a los silanoles con menor interacción molecular ubicados en los canales o cavidades con anillos de 12 miembros mientras que la banda a 3500 cm^{-1} se debe a la presencia de silanoles internos con mayor interacción molecular, por ejemplo con las paredes de las cavidades, los cuales se ubicarían en las canales con anillos de 10 miembros. A manera de conclusión, podemos afirmar que la dealuminización que ocurre, en mayor o menor medida, al calcinar la muestra de MCM22 en aire para la eliminación total del template empleado en su síntesis, conduce a una disminución de los grupos OH puentes, disminuyendo además la cantidad de grupos silanoles externos a la vez que aumentan los grupos silanoles internos.

En nuestro caso, el espectro de la matriz para la zeolita MCM22 sintetizada (Figura VI-23) nos indica que casi no existen grupos OH debido a la presencia de Al extrared mientras que los principales grupos OH corresponden a los silanoles externos (3745 cm^{-1}) y a los OH puente (3620 cm^{-1}). De esta manera, estamos además corroborando que el tratamiento de calcinación en aire no perjudicó la estructura de la zeolita, recordando que se hizo empleando un elevado caudal de aire y realizando previamente un pretratamiento en nitrógeno para luego pasar a la calcinación en aire. En ambos tratamientos térmicos, la temperatura se incrementó muy lentamente para evitar la dealuminización de la zeolita. Además, cabe remarcar que la calcinación no se llevó a cabo hasta 823 K , sino hasta 773 K , permaneciendo esta temperatura por 15 h . De esta manera, se calcinó a menor temperatura durante más tiempo, eliminando de esta forma totalmente el template y obteniendo una zeolita que prácticamente no perdió Al durante la calcinación.

La información obtenida al analizar los resultados de los espectros IR adquiridos para la matriz del catalizador puede ser ampliada si se estudia además, la fuerza relativa de los sitios ácidos de Brönsted analizando la diferencia entre el espectro de la matriz y el espectro de piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a 423 K . Por lo tanto, en la Figura VI-23 también se muestra el espectro IR en la región de los grupos OH, de la muestra MCM22 luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuarla a 423 K . Por último, se presenta también en la misma Figura, la diferencia entre ambos espectros. Estos resultados nos muestran que prácticamente la totalidad de los grupos OH puentes (3620 cm^{-1}) reaccionaron con la piridina, indicando de esta manera que están todos ubicados en posiciones accesibles a dicha molécula básica y poseen suficiente acidez como para adsorber piridina y retenerla aún luego de evacuar a 423 K . Por su parte, sólo una pequeña fracción de los grupos silanoles (3745 cm^{-1})

presentes en la zeolita MCM22 retuvo piridina luego de evacuar a 423 K, lo cual nos indica que son muy poco ácidos.

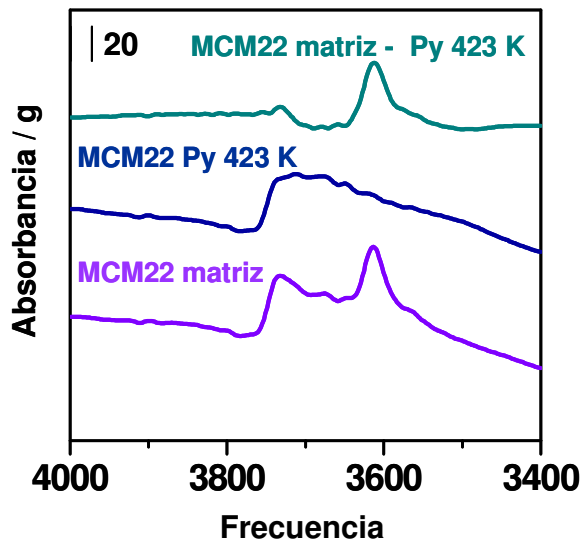


Figura VI-23. Espectros IR en la zona de los grupos OH obtenidos para la zeolita MCM22.

Esta distribución de sitios ácidos de Brønsted obtenida para la zeolita MCM22 es muy similar a la correspondiente a la zeolita HZSM5, cuyos espectros fueron informados en la Figura IV-26 del Capítulo IV. En ambas zeolitas existen dos tipos principales de grupos OH: los grupos OH puentes y los silanoles externos. Además, la piridina reaccionó con todos los grupos OH puentes Si-OH-Al presentes en ambas muestras y con sólo una pequeña fracción de los grupos silanoles externos. Los espectros de ambas zeolitas muestran que la evacuación a 423 K no remueve la piridina adsorbida sobre los grupos OH puente (3620 cm^{-1}), lo que refleja la fuerte adsorción de las moléculas de piridina sobre estos grupos. No ocurre lo mismo con los grupos silanoles terminales (3745 cm^{-1}), ya que la interacción entre la piridina y estos sitios es muy débil.

En la Figura VI-24 se presentan los espectros de IR para frecuencias comprendidas entre 1700 y 1400 cm^{-1} correspondientes a la zeolita MCM22, luego de evacuar a 298 K, 423 K, 573 K y 723 K.

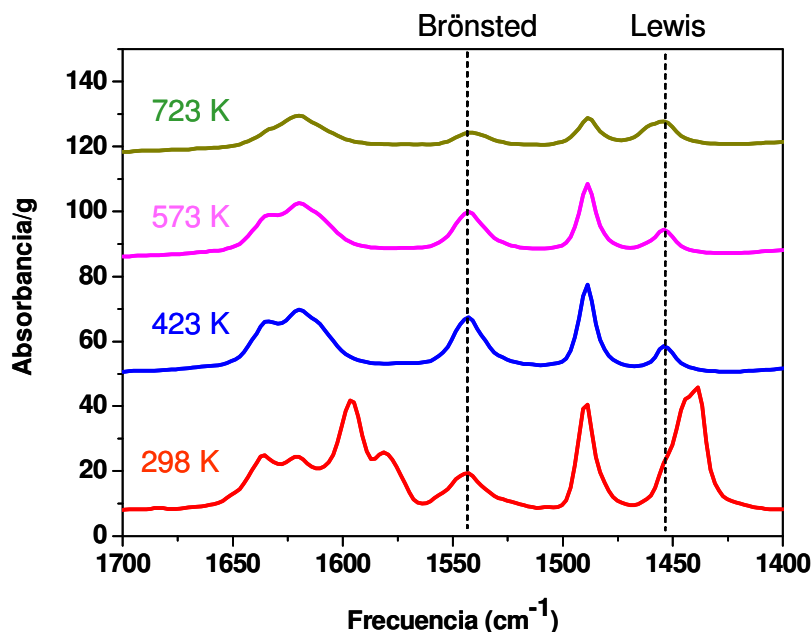


Figura VI-24. Espectros IR de piridina adsorbida sobre MCM22 a temperatura ambiente y evacuada a 298, 423, 573 y 723 K

En el espectro obtenido a temperatura ambiente, puede observarse un pico ancho a 1450 cm^{-1} , que corresponde a sitios Lewis y a una gran cantidad de piridina fisisorbida (frecuencia < 1450 cm^{-1}). Además se distingue la banda atribuida a la interacción de la piridina con sitios ácidos de Brønsted (1540 cm^{-1}). A una temperatura de evacuación de piridina de 423 K ya se observa cómo prácticamente desaparece la piridina fisisorbida.

En la Tabla VI-17 se muestran las densidades de ambos tipos de sitios ácidos presentes en HZSM5, HBEA y MCM22 luego de evacuar la piridina a 473 K, obtenidas por integración de las bandas correspondientes de los espectros IR de cada una de las muestras.

Tabla VI.17- IR de piridina - Sitios Lewis y Brönsted

Catalizador	IR de piridina		
	Sitios Brönsted (B)	Sitios Lewis (L)	L/B
	Area/g	Area/g	
HBEA	150	151	1
HZSM5	337	341	1
MCM22	560	176	0.31

La zeolita que presentó mayor cantidad de sitios ácidos de Brönsted luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuarla a 423 K, fue la MCM22. De hecho, según los resultados de espectroscopía IR de piridina esta muestra es la que posee la mayor cantidad de sitios ácidos de Brönsted entre todos los catalizadores ensayados en la presente Tesis.

Tal como se explicó en el Capítulo IV, las zeolitas HBEA y HZSM5 presentaron cantidades similares de sitios ácidos de Lewis y Brönsted, mientras que la zeolita MCM22 mostró una mayor cantidad de sitios ácidos protónicos respecto de los sitios de Lewis, con lo cual se obtuvo una relación $L/B = 0.31$. Esta propiedad de la muestra MCM22, de poseer una gran cantidad de sitios ácidos de Brönsted, hace aún más atractivo a este catalizador, ya que ninguna zeolita con las cuales hemos trabajado hasta el momento presentó esta diferencia entre los distintos sitios ácidos presentes.

La Figura VI-24 nos muestra que, al igual que lo observado con los demás catalizadores en el Capítulo IV, el área de los picos correspondientes a los sitios ácidos de Lewis y Brönsted de la muestra MCM22 disminuyen a medida que crece la temperatura de evacuación de la piridina. En las Figuras VI-25 y VI-26 se muestran las evoluciones de la cantidad de piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis y Brönsted

en función de la temperatura de evacuación para las zeolitas HBEA, HZSM5 y MCM22.

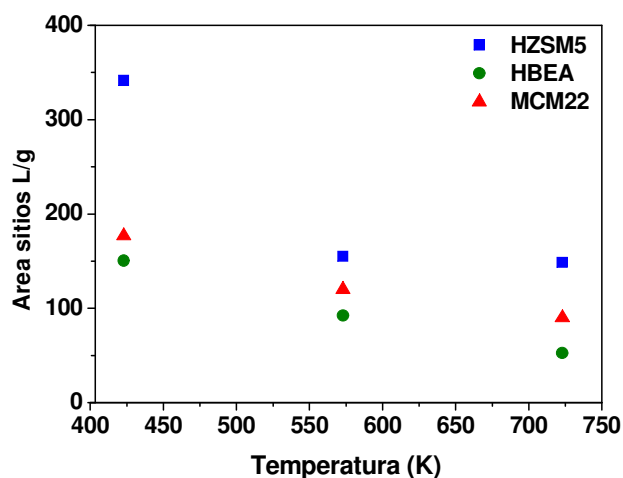


Figura VI-25. IR de piridina adsorbida: evolución de sitios Lewis en función de la temperatura de evacuación.

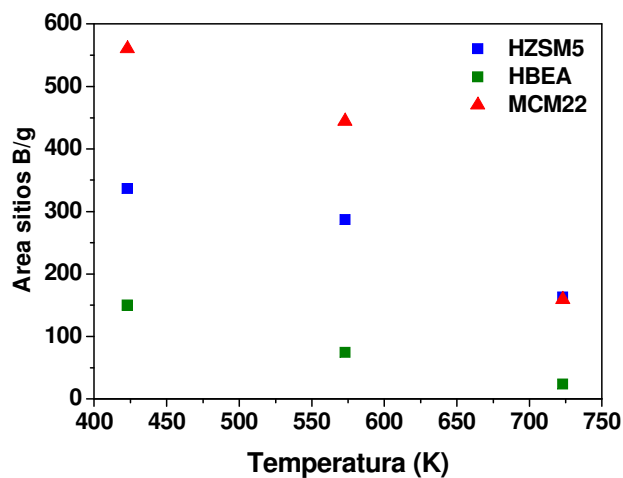


Figura VI-26. IR de piridina adsorbida: evolución de sitios Brønsted en función de la temperatura de evacuación.

La Figura VI-25 nos muestra que los sitios Lewis presentes en las 3 zeolitas poseen fuerza similar, debido a que disminuyen en iguales proporciones a medida que

se aumenta la temperatura de evacuación de la piridina previamente adsorbida. Sobre HZSM5 y MCM22, las cantidades significativas de piridina adsorbida sobre sitios Brönsted luego de evacuar a altas temperaturas, tal como se muestra en la Figura VI-26, indican la presencia de sitios ácidos fuertes de Brönsted en estas dos zeolitas.

VI.2.6. Resultados catalíticos

VI.2.6.1. *Ensayos con metanol*

Para estudiar cómo afecta el metanol al catalizador (formación de residuos carbonosos), cuáles son los productos provenientes exclusivamente de reacciones derivadas del metanol consigo mismo y cuál es la conversión del alcohol cuando se alimenta como único reactivo en condiciones similares a las de reacción, se realizaron experiencias sobre MCM22 alimentando metanol puro, a una presión parcial de 0.0189 atm. Previo a la reacción, 200 mg de catalizador se pretrataron *in situ* en aire (80 ml/min) hasta 723 K manteniéndose por dos horas a dicha temperatura. Luego se enfrió el reactor hasta 373 K y se comenzó a inyectar metanol. Se eligió como temperatura inicial 373 K debido a que la conversión de metanol a dicha temperatura es insignificante. Luego, se aumentó la temperatura del reactor hasta 473 K y se calcularon las conversiones de metanol alcanzadas durante un tiempo total de reacción de 4 h, mediante un balance de materia. La conversión de metanol fue del 85 % y se mantuvo constante con el tiempo de reacción (Figura VI-27). Este resultado coincide con lo obtenido en idénticas condiciones sobre las zeolitas HZSM5 ($X_{\text{metanol}} = 85 \%$), HBEA ($X_{\text{metanol}} = 89 \%$) y HY ($X_{\text{metanol}} = 85 \%$) informadas en la Tabla IV-1 del Capítulo IV.

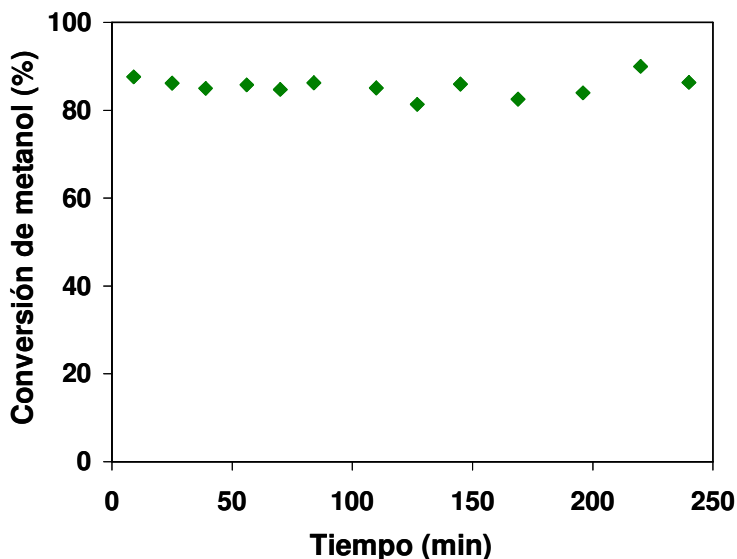


Figura VI-27. Conversión de metanol sobre MCM22

[$T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{Metanol}} = 0.0189 \text{ atm}$, $P_T = 1 \text{ atm}$, $W / F_{\text{Metanol}}^0 = 112 \text{ g h/mol}$].

Como en el caso de las demás zeolitas se detectó la presencia de dimetiléter (producto de la deshidratación del metanol sobre sitios ácidos) obteniéndose sobre MCM22 una selectividad hacia DME constante con el tiempo de reacción e igual al 15 %. Además se constató la presencia de hidrocarburos livianos y olefinas obtenidos por reacciones consecutivas del metanol con sus productos de oligomerización.

Finalmente, se midió la cantidad de carbón depositada sobre el catalizador luego de 4 h de alimentar metanol puro mediante TPO obteniéndose un 5.27 % de coque, lo que hace comparable la formación de residuos carbonosos sobre la zeolita MCM22 con la zeolita HY (5.48 % de coque). Cabe recordar que la zeolita HY fue el sólido que mayor cantidad de coque formó tanto en la reacción de alquilación como en los estudios realizados alimentando sólo metanol. Adicionalmente, en la Tabla V-4 (Capítulo V) se observa que la zeolita HY fue el sólido que más drásticamente desactivó, probablemente debido a la formación de grandes cantidades de residuos carbonosos dentro de sus cavidades. Es decir, la zeolita MCM22, que posee canales con aberturas muy pequeñas,

produce mayor cantidad de productos pesados, formados a partir del metanol, que las zeolitas HZSM5 y HBEA.

VI.2.6.2. Ensayo de la zeolita MCM22 en la alquilación de fenol y metanol

Inicialmente se ensayó la muestra de MCM22 en las condiciones estándares de reacción [$T = 473$ K, $P_T=1$ atm, Alimentación: M/P 2:1, $W/F_p^0 = 112$ g h/mol, $N_2/(M+P) = 26.8$] a fines de poder compararla con los demás catalizadores ya estudiados. En la Figura VI-28 se muestran los resultados experimentales obtenidos con MCM22.

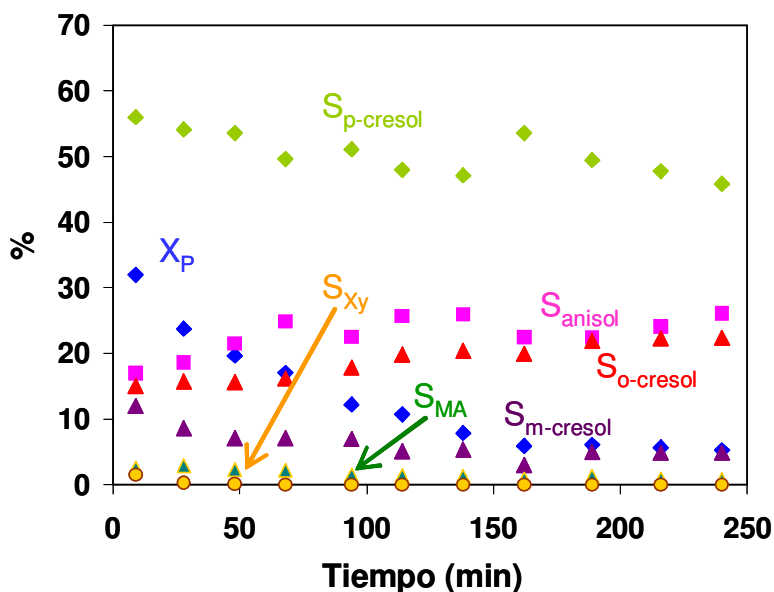


Figura VI-28. Conversión de fenol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre MCM22

[473 K, presión total: 1 atm, $W/F_p^0 = 112$ g h/mol, M/P = 2, $N_2/(M+P) = 26.8$].

La conversión inicial de fenol fue del 34 % y se observó desactivación durante la reacción, siendo la conversión de fenol luego de estabilizarse (aproximadamente a las 3 h de reacción) del 6 %. Como se observa en la Figura VI-28 el producto mayoritario es el *p*-cresol ($S_{p-cresol}^0 = 57$ %). La formación de los productos de C-alquilación (cresoles)

prevaleció siempre sobre la formación de productos de la O-alkilación (anisol), siendo para este catalizador particularmente baja la selectividad inicial hacia anisol ($S^{\circ}_{\text{anisol}} = 13 \%$). La relación $S^{\circ}_{\text{p-cresol}}/S^{\circ}_{\text{o-cresol}}$ fue 4.4, lo cual indica una elevada *para*-selectividad de este sólido. La formación de xilenoles y metilanosoles fue prácticamente despreciable a 473 K.

Se comparó el comportamiento catalítico de la zeolita MCM22 con los mejores catalizadores seleccionados en el Capítulo V (HBEA y HZSM5) a igual temperatura de reacción (473 K) y para igual valor de tiempo de contacto (112 g h/mol fenol alimentado). Debido a la desactivación de los catalizadores, se obtuvieron las conversiones iniciales de fenol y selectividades iniciales hacia los distintos productos por extrapolación a cero de las curvas de concentración de reactivos y productos en función del tiempo de reacción. En la Tabla VI-18 se presentan los valores de conversión de fenol inicial y luego de 3 h de reacción. Además, para un mismo valor de conversión de fenol (20 %) se muestran las selectividades hacia los distintos productos obtenidos con las tres zeolitas.

Tabla IV-18. Resultados catalíticos [473 K, P_T : 1 atm, $M/P = 2$, $N_2/(M+P) = 26.8$]

Catalizador	Conversión de fenol X_P (%) *		Selectividad (%) ($X_P = 20 \%$, $t = 0$)			
	t = 0	t = 3 h	Anisol	Cresoles	Xilenoles	Metilanosoles
MCM22	34	6.0	8.5	90	0.5	1
HBEA	85	32.0	33	53	11.5	2.5
HZSM5	35	7.0	41	54	3	2

* $W/F_p^0 = 112$ g h/mol

La conversión de fenol obtenida con MCM22 fue similar a la de la zeolita HZSM5, siendo la zeolita HBEA la más activa de todos los catalizadores ensayados. Sin embargo, la formación de cresoles estuvo más favorecida al emplear MCM22 ($S^{\circ}_{\text{cresoles}} = 90\%$) obteniéndose con este sólido, menores cantidades de anisol que en el caso de HZSM5 o HBEA y menores cantidades de xilenoles que cuando se usó zeolita HBEA. Con todas las muestras la selectividad hacia metilanosoles fue menor al 3 %.

En la Tabla VI-19 se muestra la distribución inicial de los isómeros de cresol para igual conversión de fenol ($X_P = 20\%$) sobre las tres zeolitas. La formación de *o*-cresol y *p*-cresol fue claramente predominante sobre la formación del isómero *meta*, lo cual ya fue discutido en el Capítulo V. La distribución de isómeros sobre HBEA y HZSM5 fue similar, siendo el *o*-cresol el producto predominante ($S^{\circ}_{\text{o-cresol}} = 55\text{-}57\%$). Sin embargo, la zeolita MCM22 favoreció notablemente la formación del *p*-cresol, disminuyendo la formación del isómero *orto*. Así, más del 72 % de los cresoles formados, correspondió al isómero *para*, lo cual pone de manifiesto la *para*-selectividad de esta zeolita.

Tabla IV-19. Distribución de los isómeros de cresol

[473 K, P_T : 1 atm, $M/P = 2$, $N_2/(M+P) = 26.8$]

Catalizador	Distribución de los isómeros de cresol (%)		
	$(X_P = 20\%, t = 0)$		
	<i>o</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	<i>p</i> -cresol
MCM22	19.8	8	72.2
HBEA	55.5	6.5	38.0
HZSM5	56.7	3.2	40.1

Adicionalmente, se comparó el comportamiento de la zeolita MCM22 a mayores valores de conversión de fenol con el de las zeolitas HZSM5 y HBEA (Tabla VI-20 y VI-21).

Tabla VI-20. Resultados catalíticos [473 K, P_T : 1 atm, M/P = 2]

Catalizador	Selectividad (%) ($X_P = 50 \%$, $t = 0$)				Distribución de isómeros de cresol (%) ($X_P = 50 \%$, $t = 0$)		
	Anisol	Cresoles	Xilenoles	MA	<i>o</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	<i>p</i> -cresol
MCM22	6.3	92.1	1	0.6	22.2	4.9	72.9
HBEA	29.0	49.0	18.8	3.2	54.7	4.9	40.4
HZSM5	43.0	48.4	5.4	3.2	56.0	4.5	39.5

Tabla VI-21. Resultados catalíticos [473 K, P_T : 1 atm, M/P = 2]

Catalizador	Selectividad (%) ($X_P = 83 \%$, $t = 0$)				Distribución de isómeros de cresol (%) ($X_P = 83 \%$, $t = 0$)		
	Anisol	Cresoles	Xilenoles	MA	<i>o</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	<i>p</i> -cresol
MCM22	5.2	89	2.8	2.0	19.1	10.1	70.8
HBEA	3.9	51.5	42	2.6	46.2	6.8	47.0

Nuevamente se verifica que la mayor selectividad hacia cresoles en general, y *p*-cresol en particular, corresponde a la zeolita MCM22. Para una conversión inicial de fenol del 50 %, la selectividad hacia *p*-cresol fue de aproximadamente 67 % mientras que para una conversión de fenol del 83 %, esta selectividad fue del 63 %.

Adicionalmente se observa que la formación de anisol fue siempre baja sobre MCM22, indicando que la velocidad de formación de este producto es mucho menor que la velocidad de formación de *o*- y *p*-cresol tal como se mostrará a continuación.

A continuación se investigará las causas por las cuales la zeolita MCM22 resulta mucho más *p*-selectiva que los demás catalizadores ensayados.

VI.2.6.3. Esquema de reacción sobre MCM22 y velocidades de formación de los distintos productos

Para poder calcular las velocidades iniciales de formación de los diferentes productos primarios de reacción empleando zeolita MCM22 y tratando de aumentar el rendimiento obtenido hasta el momento hacia *p*-cresol, se realizaron experiencias a distintos valores de tiempo de contacto. En la Figura VI-29 se muestra la evolución de la conversión de fenol y de los rendimientos hacia los distintos productos en función del tiempo de contacto (debido a la desactivación que presenta el catalizador, cada punto debió obtenerse sobre el catalizador fresco calculándose los rendimientos iniciales por extrapolación a tiempo cero de la curva de rendimiento en función del tiempo de reacción).

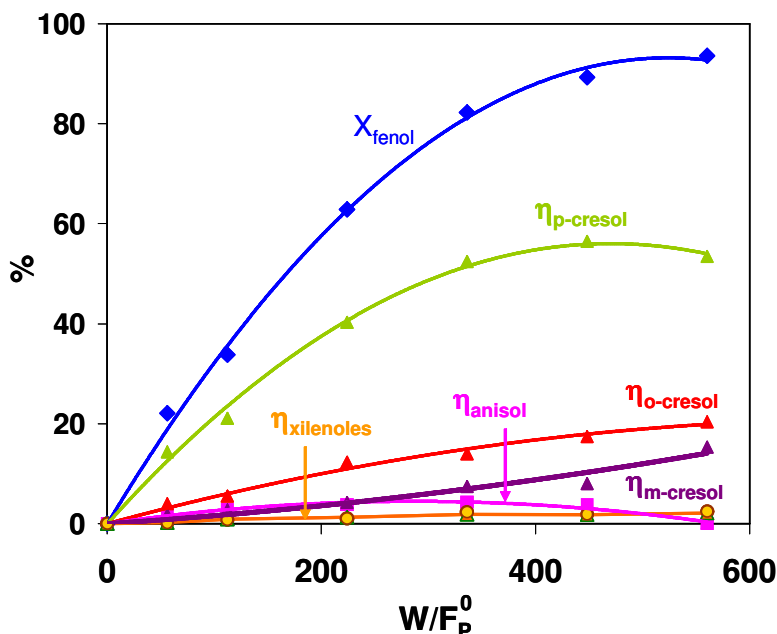


Figura VI-29. Rendimientos y conversión de fenol en función del tiempo de contacto para MCM22 [473 K, $P_T = 1$ atm, M/P 2:1].

La máxima conversión de fenol alcanzada fue del 94 % y corresponde a un valor de tiempo de contacto de 560 g h / mol de fenol alimentado. Para obtener ese valor de tiempo de contacto, se empleó 1 g de catalizador, se alimentó una solución de metanol/fenol de composición molar 2:1 a una velocidad de inyección de 0.3 ml/h y el caudal de N_2 empleado para diluir los reactivos fue de 75 ml/h.

Al igual que con los demás catalizadores ácidos ensayados en el Capítulo V, los productos primarios de reacción fueron *o*-cresol, *p*-cresol y anisol, mientras que *m*-cresol, xilenoles y metilanosoles fueron productos secundarios. La formación de anisol por *O*-alquilación del fenol con metanol no se ve favorecida sobre MCM22 (los rendimientos a anisol fueron siempre menores al 5 %) y por consiguiente, la producción de metilanosoles fue siempre despreciable (se alcanzó un rendimiento máximo hacia metilanosoles de 2 % para un tiempo de contacto de 560 g h / mol de fenol alimentado).

Las curvas de rendimiento para *o*-, *m*- y *p*-cresol aumentan constantemente al aumentar el tiempo de contacto. El máximo rendimiento hacia *p*-cresol alcanzado en estas condiciones ($T = 473 \text{ K}$, $P_T = 1 \text{ atm}$, Alimentación: Metanol/Fenol 2:1, $N_2/(M+P) = 26.8$) fue del 56 % (valor obtenido para tiempos de contactos de 448 y 560 g h /mol de fenol alimentado). La relación $\eta_{p\text{-cresol}}/\eta_{o\text{-cresol}}$ se mantuvo aproximadamente constante para cualquier valor de tiempo de contacto siendo su valor promedio 3.4. De esta manera se observa una marcada *para*-selectividad en esta zeolita a diferencia de lo observado para HZSM5 y HBEA donde la relación $\eta_{p\text{-cresol}}/\eta_{o\text{-cresol}}$ resultó cercana a 0.5, es decir, la formación de *o*-cresol está aproximadamente dos veces favorecida respecto del isómero *para*. En el equilibrio termodinámico a 473 K la relación *o*-cresol/*p*-cresol es 7.8 ($p\text{-cresol}/o\text{-cresol} = 0.13$) por lo tanto, en cualquier caso (HBEA, HZSM5 o MCM22) se observa que la cantidad de *p*-cresol formado es mayor a la prevista termodinámicamente, siendo particularmente favorecida sobre MCM22. En el caso de HBEA y HZSM5 la relación $\eta_{p\text{-cresol}}/\eta_{o\text{-cresol}} \cong 0.5$ resultó cercana al valor estadístico para el ataque del anillo aromático en las posiciones *orto* y *para*, mientras que en el caso de MCM22 la elevada *para*-selectividad es atribuida a sus estrechos canales, según se discutirá más adelante.

Los resultados obtenidos hasta el momento nos permiten afirmar que el esquema de reacción sobre MCM22 es similar al planteado en el Capítulo V para HZSM5. Es decir, el fenol reacciona con el agente alquilante proveniente del metanol para dar *o*- y *p*-cresol por C-alquilación directa y pequeñas cantidades de anisol por O-alquilación. *o*-Cresol y *p*-cresol, obtenidos ya sea como productos primarios o vía anisol, pueden isomerizarse para dar el isómero *meta*, cuya formación comienza a ser significativa para valores de tiempo de contacto mayores a 224 g h /mol. Además, *o*- y *p*-cresol pueden reaccionar con otra molécula de metanol para formar xilenoles, aunque sobre MCM22

la formación de moléculas voluminosas se encuentra desfavorecida debido a su tamaño de poro tan pequeño (se observaron muy pequeñas cantidades de xilenoles para cualquier tiempo de contacto, siendo el único isómero presente, el 2,4-xilenol que es el que presenta menor diámetro cinético).

Se calcularon las velocidades de reacción (tanto de desaparición de fenol como de formación de los distintos productos primarios) a partir de la tangente inicial de las curvas de la Figura VI-29. En las Tablas VI-22 y VI-23 se resumen los resultados obtenidos para MCM22 y se los compara con los valores ya informados para las zeolitas HBEA y HZSM5 en el Capítulo V.

Tabla VI-22. Velocidades iniciales de conversión de fenol

[473 K, presión total: 1 atm, M/P = 2]

Catalizador	r^0_{fenol} [mmol fenol/g h]	mmol sitios / g (TPD de NH ₃)	$r^0_{\text{fenol/sitio}}$ [mol/sitio h]
HBEA	11.68	0.500	23.36
HZSM5	4.05	0.365	11.09
MCM22	3.28	0.470	6.98

Tabla VI-23. Velocidades de formación de productos expresadas como mmol de producto/ g catalizador . h) [473 K, P_T: 1 atm, M/P = 2]

Catalizador	r^0_{anisol}	$r^0_{\text{o-cresol}}$	$r^0_{\text{p-cresol}}$	$r^0_{\text{C-alquilación}/r^0_{\text{O-alquilación}}}$	$r^0_{\text{p-cresol}/r^0_{\text{o-cresol}}}$
HBEA	4.971	4.205	2.508	1.35	0.60
HZSM5	1.733	1.345	0.972	1.34	0.72
MCM22	0.313	0.580	2.382	9.46	4.11

Nuevamente, la zeolita HBEA fue la más activa y la que mostró mayor velocidad de conversión de fenol hacia productos. De las tres muestras comparadas en esta sección, la zeolita MCM22 fue la que mostró una menor velocidad de desaparición de fenol expresada tanto por g de catalizador como por sitio activo.

Respecto de las velocidades de formación de los distintos productos, se corrobora que la velocidad de formación de *p*-cresol sobre MCM22 es mucho mayor que la de anisol ($r_{p\text{-cresol}}^{\circ}/r_{\text{anisol}}^{\circ}= 7.6$) y es mayor también que la velocidad de formación del isómero *orto* ($r_{p\text{-cresol}}^{\circ}/r_{o\text{-cresol}}^{\circ}= 4.1$).

Hasta aquí hemos demostrado que aunque el esquema de reacción es el mismo para los distintos sólidos, las velocidades relativas de formación de los distintos productos varían drásticamente en el caso de la zeolita MCM22, aumentando de esta forma la formación de *p*-cresol y reduciendo muy significativamente la formación de anisol. A continuación se estudiarán las causas de este comportamiento particular de la zeolita MCM22 sobre la cual la velocidad de formación de *p*-cresol se ve tan favorecida.

VI.2.6.4. Estructura de poros de la zeolita MCM22 y *p*-selectividad

Tal como se detalló en la Sección VI.2.1, la zeolita MCM22 posee una estructura con dos sistemas de poros independientes entre sí: uno de estos sistemas de está definido por canales sinusoidales accesibles a través de aperturas de 10 miembros ($4.0 \times 5.5 \text{ \AA}$ y $4.1 \times 5.1 \text{ \AA}$) y el otro incluye supercavidades con un diámetro interno de 7.1 \AA definido por anillos de 12 miembros y una altura de 18.2 \AA . El acceso a estas supercavidades es a través de seis anillos de 10 miembros y no existe comunicación entre ambos sistemas de poros. Además, la superficie exterior de esta zeolita posee otras cavidades exteriores, en forma de bolsillos con aperturas de 12 miembros ($7.0 \times 7.1 \times$

7.1 Å) [30, 29]. Estas características hacen que esta zeolita pueda provocar un efecto importante de selectividad de forma ya que las dimensiones de los poros (particularmente el tamaño de los canales sinusoidales) son muy similares a los tamaños de las moléculas que intentamos formar. En la Figura VI-30 se muestran los tamaños de los distintos isómeros de cresol calculados mediante el uso de un programa gratuito (ChemSketch).

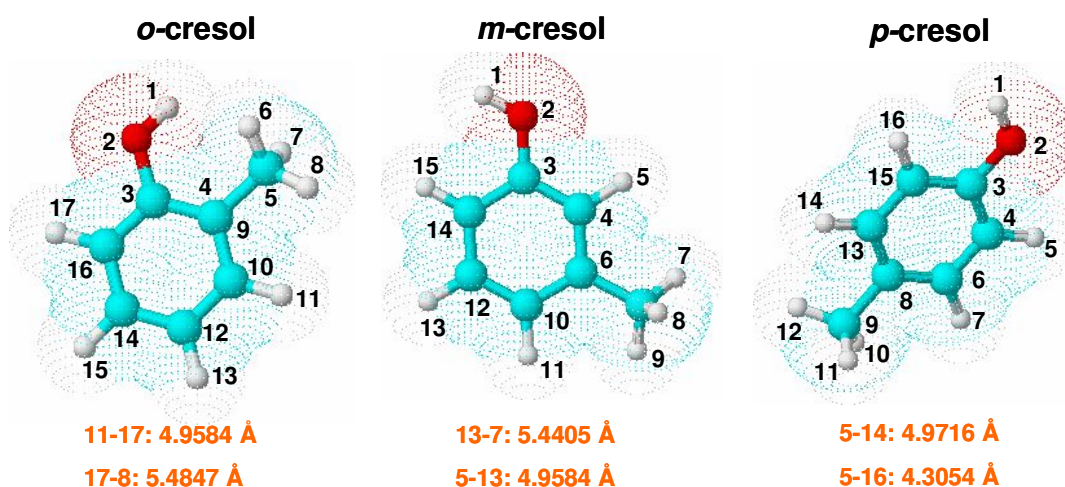


Figura VI-30. Esquematización y tamaños calculados para los distintos isómeros de cresol.

Puede notarse que el isómero de menor tamaño es el *p*-cresol, cuya formación se encuentra favorecida sobre MCM22 según lo demostraban los resultados catalíticos realizados. De esta manera, podemos atribuir la elevada velocidad de formación de este producto encontrada sobre MCM22 a su menor tamaño, lo cual hace que su difusión dentro de los estrechos canales de esta zeolita sea más rápida, comparada con los otros dos isómeros.

Cuando se trata de zeolitas, cabe recordar que la difusividad de moléculas dentro de sus poros no puede enmarcarse dentro de las conocidas difusividades del tipo Knudsen o Molecular. Cuando los poros son tan pequeños que su tamaño es comparable

con el de las moléculas que intentar difundir por ellos, estamos en presencia de lo que denominamos difusión Configuracional. En la Figura VI-31 se muestra la relación entre el diámetro de poros y el tipo de difusividad correspondiente. Así, podemos concluir que en nuestra zeolita MCM22 el tipo de difusión predominante será la configuracional.

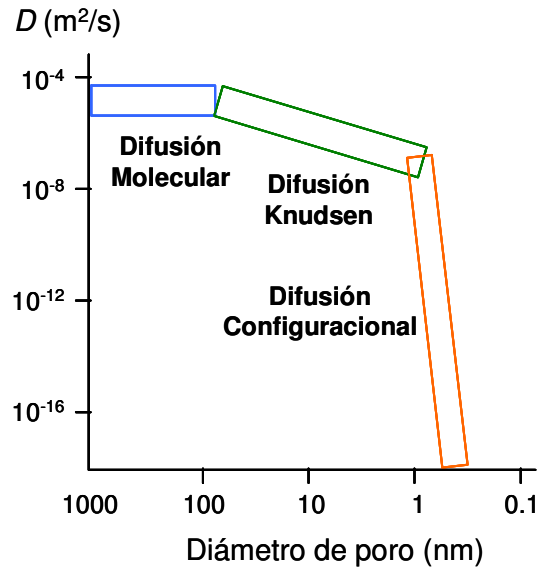


Figura VI-31. Distintas formas de difusión en sólidos porosos

Ya que en zeolitas de poros pequeños el tipo de difusividad es diferente que para catalizadores con poros de mayor tamaño, también será diferente su dependencia con la temperatura. Mientras que cuando la difusión es tipo Knudsen la dependencia con la temperatura es $T^{1/2}$ y cuando la difusión es de tipo Molecular la dependencia con la temperatura es $T^{3/2}$, en el caso de la difusión Configuracional (también llamada Intracristalina) la dependencia con la temperatura es del tipo Arrhenius [49, 50]:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_D / R \cdot T)$$

donde,

D: difusividad efectiva [m^2/s]

D_0 : coeficiente de difusión, constante [m^2/s]

E_D : energía de activación debida a la difusión [KCal/mol]

R: constante universal de los gases [KCal/mol K]

T: temperatura [K]

Esto nos indica que la difusividad intracristalina aumenta exponencialmente con la temperatura. De esta forma, es de esperar, y de hecho así se corroborará más adelante en las Figuras VI-32 y VI-33, que otras moléculas, de mayor tamaño que el *p*-cresol, puedan formarse en zeolitas de tamaño de poros pequeños cuando se aumenta la temperatura de reacción, debido al aumento de su capacidad para difundir dentro de dichos poros.

Aunque no se ha encontrado en bibliografía resultados de difusividades de cresoles calculadas para zeolitas de poros pequeños tales como ZSM5 o MCM22, existe información sobre la diferencia entre las difusividades medidas para los distintos isómeros de xileno sobre ZSM5. Si bien, se trata de otras moléculas, podemos rescatar valiosa información respecto de las diferencias observadas para los distintos isómeros.

Choudhary et al. [51] estimaron los parámetros para calcular la difusividad efectiva (es decir, D_0 y E_D) para los distintos isómeros de xileno en fase líquida para temperaturas comprendidas entre 313 y 360 K. los autores encontraron que las difusividades efectivas del *o*-, *m*- y *p*-xileno (en fase líquida) para zeolita ZSM5 a 308 K son: $0.09 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, $0.003 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, $5.13 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ respectivamente. Al-Khattaf [52] estudiaron la transformación de xilenos sobre HZSM5 a temperaturas entre 673 y 773 K, encontrando que el *p*-xileno fue el más activo de los tres isómeros lo cual concuerda con su mayor difusividad dentro de los canales de la zeolita. Las difusividades fueron estimadas por los autores encontrándose al igual que Choudhary et al. [51] una importante diferencia entre los distintos isómeros. Adicionalmente, los autores calcularon los factores de efectividad para cada isómero encontrando que para el

m-xileno fue de 0.1 lo cual indica que existen importantes problemas difusionales, para el *o*-xileno de 0.35-0.45 mientras que para *p*-xileno fue próximo a la unidad indicando que la resistencia difusional es despreciable. Por su parte, Mirth et al [53] estudiaron la difusión, adsorción y reacción de los xilenos sobre HZSM5 mediante espectroscopía IR *in situ* y cromatografía gaseosa. Respecto a las difusividades de los distintos isómeros, que es lo que nos ocupa en este momento, los autores informaron que la relación entre los coeficientes de difusividad en fase líquida a 373 y 473 K fueron *p*-: *o*-: *m*- = 1000:10:1 (Coeficiente de difusión a 373 K para: *p*-xileno = 6.10^{-12} cm²/s, *o*-xileno = $6.5 \cdot 10^{-14}$ cm²/s y *m*-xileno = 7.10^{-15} cm²/s); es decir, el *p*-xileno tiene una difusividad mil veces mayor que la del *m*-xileno y 100 veces mayor que la del *o*-xileno, lo cual fue también encontrado por otros autores [54]. Estos resultados muestran claramente que: 1) los coeficientes de difusividad en zeolitas (difusión Configuracional) son órdenes de magnitud menor que los coeficientes de difusividad tipo Knudsen o Molecular, 2) existe una diferencia importante entre las difusividades calculadas para los distintos isómeros de xileno siendo mucho mayor la difusividad del isómero *para*. Sin embargo, la difusión de cualquier adsorbato en una zeolita tal como ZSM5, desde fase líquida es distinta que el proceso de adsorción/difusión del mismo compuesto pero en fase gas. Las velocidades de difusión en zeolitas están influenciadas por dos procesos de transferencia de masa intracristalina, los cuales operan en serie: 1) la entrada de la molécula en los canales de la zeolita; 2) la difusión configuracional dentro del canal de la zeolita. Por lo tanto, la difusión puede estar controlada por uno o ambos de estos procesos. Para que una molécula entre en los canales desde la fase líquida, se requiere una energía semejante al calor latente de vaporización; pero no ocurre lo mismo si el adsorbato está en fase gas. Además, el grado de libertad para la orientación del adsorbato en su configuración más adecuada para entrar en el canal de la zeolita, es

menor en fase líquida que en fase gaseosa debido a su menor entropía. Por lo tanto, es de esperar que la barrera de energía requerida para que una molécula ingrese dentro de los canales de una zeolita desde la fase líquida sea mayor que si la misma molécula se encontrara en fase gaseosa [51].

En general, se observa que la difusión configuracional en zeolitas depende de numerosas variables que involucran tanto las propiedades del adsorbato como de la zeolita en sí [51]. Respecto de la molécula a adsorber, los factores que más inciden en el coeficiente de difusión son: el peso molecular, si existen cadenas laterales, la polaridad, el tamaño molecular, la forma configuracional de la molécula y, su orientación y flexibilidad. Respecto de la zeolita, el coeficiente de difusión se ve fuertemente influenciado por: el tamaño de los canales, la relación Si/Al, presencia de cationes, condiciones de pretratamiento, envenenamientos o presencia de materiales extraños en los canales de la zeolita, defectos en los cristales, etc. Por esta razón, es necesario ser muy cuidadosos a la hora de comparar resultados obtenidos de diferentes fuentes debido a que cualquier variación en el tipo de zeolita empleada, puede modificar los resultados obtenidos.

No obstante, según lo expuesto anteriormente, podemos concluir que existen evidentemente diferencias en las difusividades de nuestros productos de reacción, debido al tamaño relativo de los canales respecto al tamaño de las moléculas, lo cual hace que las velocidades de reacción obtenidas sobre la zeolita MCM22 (Tabla VI-21) para los tres productos primarios (anisol, *o*- y *p*-cresol) de la alquilación de fenol con metanol difieran tanto entre sí.

Por lo tanto, la elevada *p*-selectividad obtenida sobre la zeolita MCM22 se debería a la diferencia en las difusividades de los distintos productos provocada por la presencia de poros de tamaños similares al de las moléculas. Así, la selectividad de

forma provocada por esta zeolita actuaría sobre los distintos productos de reacción, o sus respectivos estados de transición, impidiendo que los compuestos más voluminosos puedan difundir dentro de los estrechos canales.

VI.2.6.5. Búsqueda de mayores rendimientos hacia *p*-cresol

Luego de analizar las causas que determinan la elevada *p*-selectividad observada para la zeolita MCM22, y con el objetivo de tratar de mejorar aún más el rendimiento obtenido hacia *p*-cresol, se ensayó la misma zeolita a mayores temperaturas de reacción. Si bien sabemos que la *p*-selectividad disminuirá probablemente con el aumento de la temperatura, se espera poder aumentar la velocidad de formación del *p*-cresol. Se mantuvieron todas las demás condiciones de reacción idénticas y se modificó sólo la temperatura de reacción ensayándose el sólido a 573 K (Figura VI-32) y 673 K (Figura VI-33).

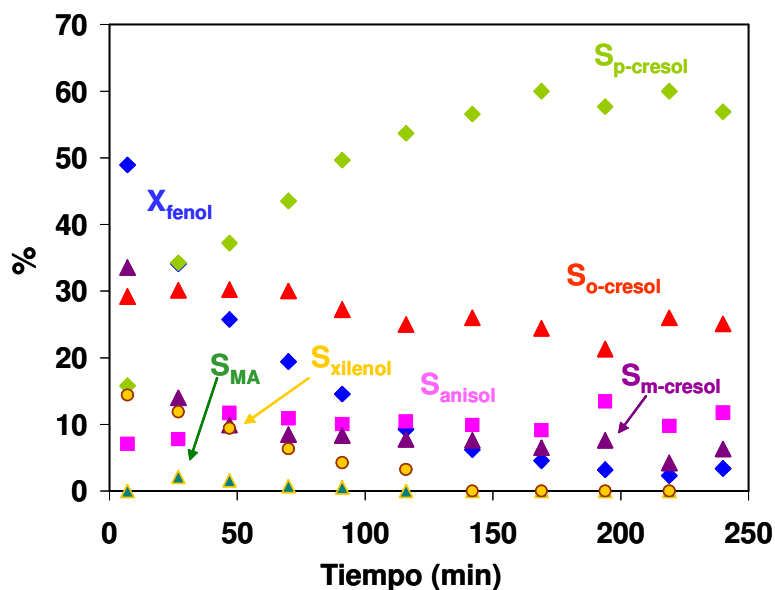


Figura VI-32. Conversión de fenol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre MCM22

[573 K, presión total: 1 atm, $W/F_p^0 = 112$ g h/mol, $M/P = 2$, $N_2/(M+P) = 26.8$].

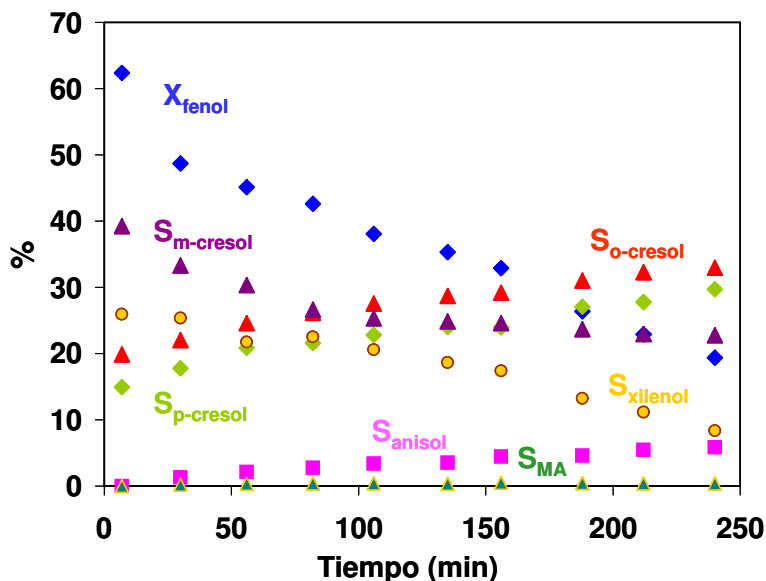


Figura VI-33. Conversión de fenol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre MCM22

[673 K, presión total: 1 atm, $W/F_p^0 = 112$ g h/mol, $M/P = 2$, $N_2/(M+P) = 26.8$].

La conversión inicial de fenol aumenta cuando se aumenta la temperatura de reacción ($X_{\text{fenol}}^{\circ} = 50$ % para 573 K y $X_{\text{fenol}}^{\circ} = 64$ % para 673 K) sin embargo la selectividad hacia el producto de interés (*p*-cresol) se vio desfavorecida ($S_{\text{p-cresol}}^{\circ} = 15.8$ % para 573 K y $S_{\text{p-cresol}}^{\circ} = 14$ % para 673 K). Las cantidades de anisol formadas fueron bajas para todas las temperaturas ensayadas. No obstante, se observa un notable aumento en la formación de *m*-cresol y xilenoles, especialmente a 673 K ($S_{\text{m-cresol}}^{\circ} = 40$ % y $S_{\text{xilenol}}^{\circ} = 29.2$ %) aunque la formación de metilanosoles fue despreciable. En todos los ensayos se observó desactivación debido a la formación de carbón que obstruye los sitios activos del catalizador.

Podemos explicar la mayor formación de xilenoles y *m*-cresol al aumentar la temperatura, recordando que la difusividad de las distintas moléculas (del tipo configuracional, en este caso) depende fuertemente de esta variable y por lo tanto, un

aumento de la temperatura de reacción provoca un aumento considerable sobre los coeficientes de difusión de los distintos productos. Así, productos que antes no podían difundir dentro de los estrechos canales de la zeolita MCM22 (xilenos principalmente), a mayor temperatura logran vencer la barrera energética requerida.

En la Tabla VI-24 se presentan las conversiones iniciales y luego de 3 h junto con las selectividades iniciales hacia los distintos productos para los ensayos catalíticos sobre MCM22 a 473, 573 y 673 K, mientras que en la Tabla VI-25 se muestran los rendimientos alcanzados de *p*-cresol para las distintas temperaturas de reacción.

Tabla VI-24. Resultados catalíticos de la alquilación de fenol con metanol

[MCM22, P_T : 1 atm, $M/P = 2$, $W/F_p^0 = 112$ g h / mol]

Temperatura	X_P (%)		Selectividad (%) a $t = 0$					
	$t = 0$	$t = 3$ h	Anisol	<i>o</i> -cresol	<i>p</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	Xilenol	MA
473 K	34	6.0	8.5	17.8	65.0	7.2	0.5	1
573 K	50	4.1	5.9	29.4	15.8	31.5	15.4	2.0
673 K	64	27	0	16.8	14.0	40.0	29.2	0

Tabla VI-25. Rendimientos hacia *p*-cresol iniciales obtenidos a distintas temperaturas

de reacción [MCM22, P_T : 1 atm, $M/P = 2$, $W/F_p^0 = 112$ g h / mol]

Temperatura	$\eta^{\circ}_{p\text{-cresol}}$
473 K	22.10
573 K	7.90
673 K	8.96

Estos resultados nos permiten concluir que la temperatura óptima para favorecer la formación de nuestro producto de interés (*p*-cresol) sobre MCM22 es 473 K ya que a mayores temperaturas, aunque aumenta la conversión de fenol, disminuye la selectividad hacia *p*-cresol.

VI.2.7. Estudio de la desactivación

Los ensayos catalíticos realizados con zeolita MCM22, muestran que en todas las condiciones de reacción analizadas en el presente Capítulo, existe desactivación durante el transcurso de la reacción. Tanto en las Figuras VI-28, VI-32 y VI-33 como en la Tabla VI-18 se observa una disminución de la conversión de fenol a medida que transcurre la reacción. Tal como ocurría con los demás catalizadores informados en el Capítulo V, la desactivación sería causada por la formación de residuos carbonosos que bloquearían sitios activos. A continuación se presentan los resultados de cuantificación de los depósitos de coque y su relación con la desactivación de las muestras.

VI.2.7.1. Estudio de la velocidad de formación de coque

En primer lugar, se decidió verificar si, al igual que lo que ocurría con los catalizadores estudiados en el Capítulo V, cantidades significativas de residuos carbonosos se depositaban sobre el sólido a muy bajos tiempos de reacción. Para ello, se realizaron experiencias con MCM22 en condiciones de reacción estándares durante 20 min, 40 min y 4 h. Posteriormente se determinó el contenido de coque depositado sobre las muestras por oxidación a temperatura programada. En la Figura VI-34 se muestran los perfiles obtenidos y por integración de los mismos se obtuvieron los contenidos de carbón informados en la Tabla VI-26. Tal como ocurría con los demás catalizadores ensayados en el capítulo V, gran parte del total de residuos carbonosos formados sobre

el catalizador luego de 4 h de reacción, se forma a bajos tiempos de reacción. Es decir, a los 20 min de reacción ya se observan cantidades importantes de carbón, correspondiendo en este caso al 48 % del total de coque depositado durante 4 h de reacción.

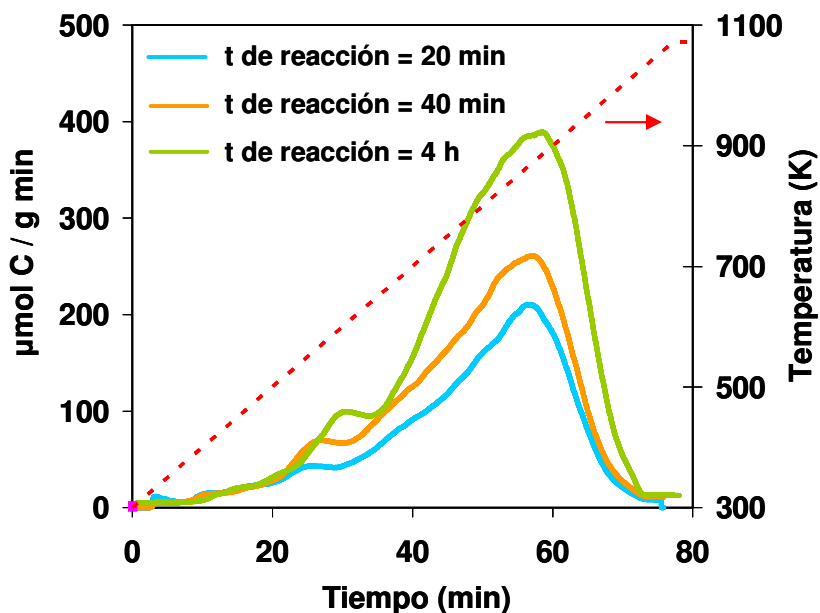


Figura VI-34. Perfiles de desorción a temperatura programada
Velocidad de calentamiento = 10 K/min

Tabla VI-26. Contenido de coque en muestras de MCM22 ensayadas en reacción durante distintos tiempos [473 K, $W/F_p^0 = 112$ g h /mol, $P_T = 1$ atm, $M/P = 2$]

Tiempo de reacción	% coque formado
20 min	5.7
40 min	6.5
4 h	11.8

VI.2.7.2. Relación entre la variación de la temperatura de reacción y el contenido de coque

Se determinó el porcentaje de carbón formado sobre las muestras de MCM22 ensayadas a 473, 573 y 673 K luego de 4 h de reacción (Figuras VI-22, VI-23 y VI-24).

Los perfiles de oxidación obtenidos se muestran en la Figura VI-35.

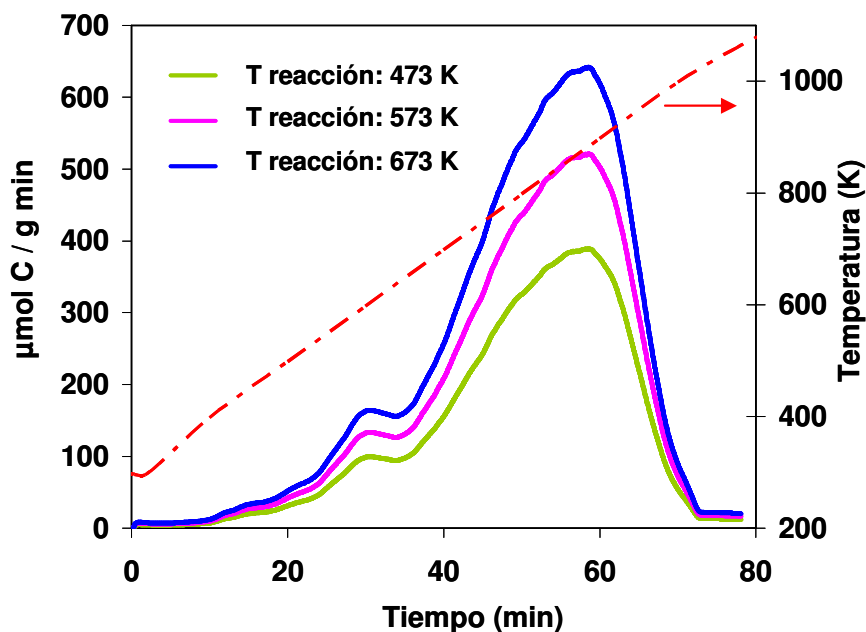


Figura VI-35. Perfiles de oxidación a temperatura programada de MCM22 ensayada en reacción a distintas temperaturas [Velocidad de calentamiento: 10 K/min]

Los perfiles de oxidación para MCM22 muestran un pico principal con máximo a aproximadamente a 850 K, aunque se puede distinguir la presencia de un hombro cercano a los 600 K. La forma de los perfiles es similar para las tres muestras, aumentando el % de carbón formado a medida que crece la temperatura de reacción. Los contenidos de coque depositados sobre cada muestra se informan en la Tabla VI-27,

donde se corrobora que mientras mayor es la temperatura de reacción, mayor es la formación de residuos carbonosos.

Tabla VI-27. Cantidad de coque depositado sobre MCM22 ensayada durante 4 h a distintas temperaturas de reacción [$W/F_p^0=112$ g h /mol, $P_T= 1$ atm, $M/P = 2$]

Temperatura de reacción (K)	% coque
473	11.8
573	15.6
673	19.2

VI.2.7.3. Relación entre la desactivación de los catalizadores y el contenido de coque

Se determinó el porcentaje de carbón formado sobre las muestras de MCM22 luego de 4 h de reacción a 473 K y distintos tiempos de contacto, mediante ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO) y se lo relacionó con la desactivación del catalizador. Como parámetro para medir la desactivación, se eligió d_0 (pendiente inicial de la curva de actividad versus tiempo de reacción) calculado tal como se explicó en el Capítulo V. Los perfiles de oxidación obtenidos para muestras de MCM22 ensayadas en reacción a diferentes valores de tiempo de contacto se muestran en la Figura VI-36.

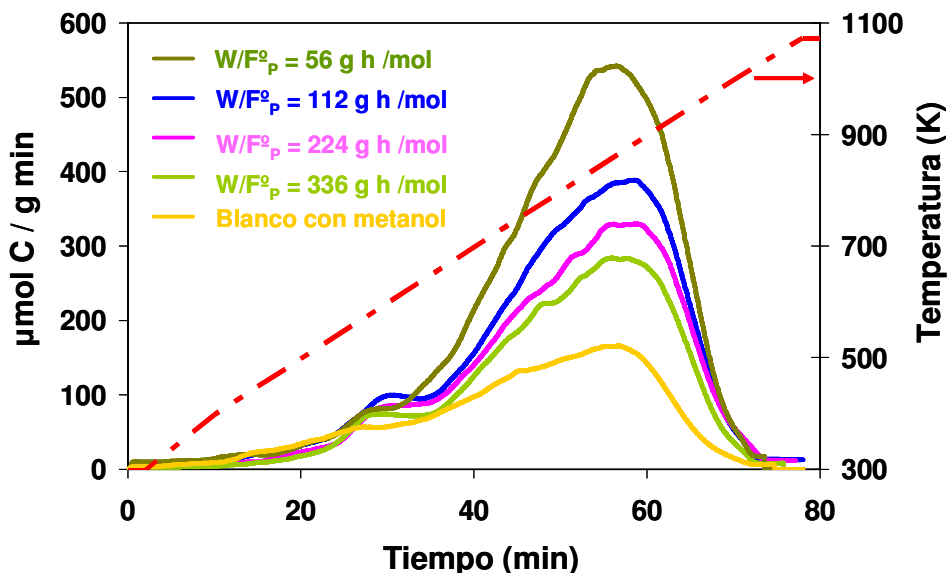


Figura VI-36. Perfiles de oxidación a temperatura programada
[MCM22, Velocidad de calentamiento: 10 K / min]

Todos los perfiles presentan la misma forma y sólo varía el área bajo la curva, es decir, el contenido de carbón. Existe un pico de desorción principal con máximo alrededor de los 850 K, con un hombro más pequeño a aproximadamente 600 K y un pico mucho más pequeño por debajo de 500 K.

Por integración de los perfiles de oxidación correspondientes se obtuvieron los contenidos de carbón para cada muestra. Tanto en la Figura VI-36 como en la Tabla VI-28, puede observarse que el contenido de residuos carbonosos aumenta a medida que disminuye el tiempo de contacto, o en otras palabras, el depósito de carbón aumenta a medida que disminuye la masa de catalizador empleado para un mismo valor de moles de fenol / h alimentado tal como ocurriría con los demás catalizadores estudiados en el Capítulo V a 473 K (HBEA, HZSM5, HY, SiO₂-Al₂O₃ y NaZSM5). El hecho de que el contenido de carbón disminuya al aumentar la conversión nos permite proponer que gran parte del coque se formaría a partir de uno o varios reactivos. De hecho, al ensayar

MCM22 alimentando sólo metanol se formaron cantidades significativas de carbón a partir de este único reactivo (5.27 % de coque). Sin embargo, al realizar las experiencias con ambos reactivos (fenol y metanol) se observa que la formación de coque es aún mayor, lo cual los permite concluir que tanto el fenol como el metanol son responsables de la formación de precursores de coque.

Tabla VI-28. Relación entre la desactivación inicial (d_0) y el contenido de carbón para MCM22 ensayada en reacción a 473 K durante 4 h a distintos tiempos de contacto.

Tiempo de contacto [g h /mol]	X°_{fenol}	d_0 [min⁻¹]	% C
56	22.1	18.4	15.82
112	33.83	9.6	11.79
224	62.86	8.5	9.94
336	82.24	4.1	8.67

En la Tabla VI-28 se relaciona además el porcentaje de carbón con la desactivación inicial medida a través del parámetro d_0 . La desactivación es mayor (mayor d_0) cuando mayor es el contenido de carbón, lo cual indica que la principal causa de desactivación del catalizador es la formación de compuestos carbonosos que bloquean la estructura porosa de la MCM22.

En la Figura VI-37 se muestra la relación lineal que existe entre el contenido de carbón en las muestras luego de 4 h de reacción a 473 K y el valor de d_0 indicativo de la desactivación.

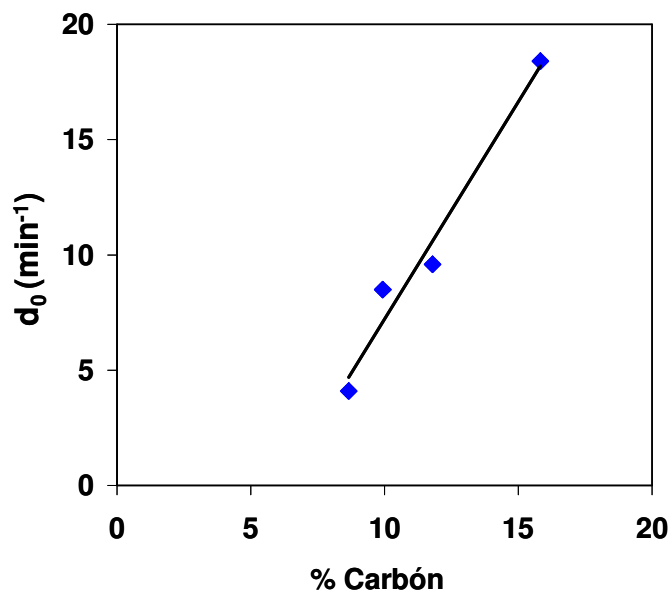


Figura VI-37. Relación entre el % de carbón depositado sobre MCM22 luego de 4 h de reacción a 473 K y la desactivación (d_0)

Los resultados de la Figura VI-37 nos muestran que si extrapolamos la recta obtenida de manera de ver qué ocurre cuando no existe desactivación ($d_0=0$) podemos concluir que cantidades de carbón menores al 6 % no afectarían la actividad del catalizador. Es decir, para que disminuya la conversión de fenol debido a la desactivación por formación de coque es necesario que la cantidad de carbón supere cierto valor, en este caso 6 %. Esto coincide con lo observado al alimentar metanol puro sobre la zeolita MCM22; en esa experiencia la conversión de metanol alcanzada fue del 85 % manteniéndose constante durante las 4 h de reacción y luego del análisis del contenido de coque por TPO se corroboró que el contenido de carbón fue del 5.27 %. Es decir, esta cantidad de coque (menor al 6 %) no provoca una caída de la conversión.

VI.3. Resumen del Capítulo VI

Los primeros intentos para lograr *para*-selectividad relacionados con la modificación de la acidez superficial de las muestras (incorporación de Zn dentro de las

estructuras de las zeolitas ZSM5 y Y) y el estrechamiento de la boca de poros de la zeolita HZSM5 por la incorporación de Sb_2O_3 , nos muestran que si bien se logró incrementar la selectividad hacia *p*-cresol, los rendimientos obtenidos son aún bajos para que la implementación industrial sea económicamente rentable. Los mejores rendimientos hacia *p*-cresol obtenidos con las muestras conteniendo Zn fueron: 10.3 % sobre ZnY y 11.9 % sobre ZnZSM5 (ambos valores correspondientes a un valor de conversión inicial de fenol cercano al 40 %, a 473 K y $W/F_p=112$ g h / mol de fenol). Respecto de las muestras con agregado de Sb_2O_3 , se logró obtener un rendimiento máximo hacia *p*-cresol del 11.7 % para un valor de conversión inicial de fenol del 30 %, a 473 K y $W/F_p=112$ g h / mol de fenol alimentado. Estos rendimientos hacia *p*-cresol fueron aun bajos, por lo cual se decidió sintetizar una nueva zeolita (MCM22) con poros pequeños y ensayarla para corroborar si provocaba algún efecto de selectividad de forma entre los distintos productos de reacción.

Se logró sintetizar exitosamente la zeolita MCM22 y luego de caracterizarla y ensayarla catalíticamente en diferentes condiciones de reacción podemos concluir que esta zeolita fue la que promovió más selectivamente la formación de *p*-cresol debido al efecto de selectividad de forma que provocaron sus estrechos canales. Sobre MCM22 se favoreció la C-alquilación sobre la O-alquilación, obteniéndose siempre, aún bajo distintas condiciones de reacción, muy baja selectividad hacia anisol. Dentro de los productos obtenidos por alquilación del anillo aromático (cresoles), sobre MCM22 se obtuvieron relaciones *p*-cresol/*o*-cresol > 4 para conversiones de fenol de hasta 80 %, lo cual es muy superior a lo informado hasta el momento en bibliografía. Cabe recordar que sobre todos los catalizadores ácidos ensayados en el Capítulo V a 473 K, la relación *p*-cresol/*o*-cresol fue cercana a 0.5. Profundizando en el estudio del comportamiento de la zeolita MCM22, concluimos que el esquema de reacción es el mismo que el

propuesto en el Capítulo V para la zeolita HZSM5, sin embargo sobre MCM22 se observan diferencias notables entre las velocidades de formación de anisol, *o*- y *p*-cresol. Se encontró que la relación $r_{p\text{-cresol}}^o/r_{\text{anisol}}^o$ fue 7.6 y es la relación $r_{p\text{-cresol}}^o/r_{o\text{-cresol}}^o$ fue 4.1 demostrando así que la formación del *p*-cresol se encuentra claramente favorecida sobre MCM22. Esto se atribuye a la diferencia en las difusividades de los distintos compuestos dentro de los estrechos canales de la zeolita. Debido a la diferencia en el tamaño de las moléculas de anisol, *o*-cresol y *p*-cresol, se concluye que el *p*-cresol puede difundir mejor dentro de los canales sinusoidales de la zeolita MCM22. Esta diferencia de tamaño entre dichas moléculas no es suficiente sin embargo, para que se provoque un efecto de selectividad de forma sobre HZSM5 ya que sus canales de $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ y $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ permiten la difusión de ambas moléculas.

De esta forma, en esta Tesis se informa por primera vez que empleando MCM22 se alcanzan rendimientos del orden del 60 % hacia *p*-cresol vía la metilación de fenol en fase gas a 473 K y $W/F_p = 330\text{-}450 \text{ g h / mol}$ de fenol. Adicionalmente, cabe destacar la muy baja formación de *m*-cresol, lo cual es altamente deseado, debido a la dificultad y el elevado costo de su separación del *p*-cresol.

Referencias del Capítulo VI

- [1] L. Djakovitch, K. Koelher *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2000) 5990.
- [2] J. Biscardi, E. Iglesia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 5753.
- [3] J. Penzien, A. Abraham, J. Van Bokhoven, T. Muller, J. Lercher, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4116.
- [4] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* 151 (1995) 60.
- [5] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175.
- [6] D.H. Olson, W.O. Haag *Catalytic Materials*, ACS Symposium Series, Vol. 248, American Chemical Society, Washington, DC, 1984.
- [7] W.W. Kaeding, C. Chu, L.B. Young, B. Weinstein, S.A. Butter, *J. Catal.* 67 (1981) 159.
- [8] G. Mirth, J.A. Lercher, *J. Catal.* 95 (1991) 3736.
- [9] G. Mirth, J. Cejka, J.A. Lercher, *J. Catal.* 139 (1993) 24.
- [10] G. Mirth, J.A. Lercher, *J. Catal.* 147 (1994) 199.
- [11] I. Wang, C.L. Ay, B.J. Lee, M.H. Chen, *Appl. Catal.* 54 (1989) 257.
- [12] Y.S. Bhat, J. Das, K.V. Rao, A.B. Halgeri, *J. Catal.* 159 (1996) 368.
- [13] W.W. Kaeding, S.A. Butter, *J. Catal.*, 61 (1980) 155.
- [14] L.B. Young, S.A. Butter, W.A. Kaeding, *J. Catal.* 76 (1982) 418.
- [15] B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet, *Preparation of Catalysts*, Elsevier, Amsterdam (1976).
- [16] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York (1974).
- [17] Y.H. Yue, Y. Tang, Y. Liu, Z. Gao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 430.
- [18] H.G. Karge, K.B. Hermann, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 69 (1991) 43.
- [19] G. Kinger, A. Lugstein, R. Swagera, M. Ebel, A. Jentys, H. Vinek, *Micropor. Mesopor. Mater.* 39 (2000) 307.
- [20] A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, *Appl. Catal. A* 166 (1998) 29.
- [21] G.Y. Lee, J.C. Zhao, *Petrochem. Technol. (Chin.)* 16 (1987) 266.
- [22] S. Zheng, A. Jentys, J.A. Lercher, *J. Catal.* 219 (2003) 310.
- [23] B. Li, S. Li, N. Li, X. Liu, B. Lin, *J. Solid State Chem.* 178, (2005)1030.
- [24] N.C. Norman (Ed.), *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuto*, Blackie Academic and Professional, London, 1992.

- [25] J. Spengler, F. Anderle, E. Bosch, R.K. Knözinger, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 10772.
- [26] M.E Leonowicz, J.A. Lawton, S.L.Lawton, M.K. Rubin, *Science* 264 (1994) 1910.
- [27] G.L. Kennedy, S.L.Lawton, M.K. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 11000.
- [28] S.L.Lawton, M.E Leonowicz, R.D, Partridge, P. Chu, M.K. Rubin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 23 (1998) 109.
- [29] J. Rigoreau, S. Laforge, N.S. Gnep, M. Guisnet, *J. Catal.* 236 (2005) 45.
- [30] M. Rubin, P. Chu, US patent 4,954,325 (1990).
- [31] A.L.Santos Marques, J.L. Fontes Monteiro, H.O. Pastore, *Micropor. Mesopor. Mater.* 32 (1999) 131.
- [32] S.L Lawton, A.S. Fung, G.J. Kennedy, L.B. Alemany, C.D. Chang, G-H Hayzikos, D.N. Lissy, M-K. Rubin, H.K.C. Timken, S. Steuernagel, D.E. Woessner, *J. Phys. Chem* 100 (1996) 3788.
- [33] A. Corma, J. Martínez-Triguero, *J. Catal.* 165 (1997) 102.
- [34] R. Millini, G. Perego, W.O. Parker Jr., G. Bellussi, L. Carluccio, *Micropor. Mesopor. Mater.* 4 (1995) 221.
- [35] U. Díaz, V. Fornés, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.* 90 (2006) 73.
- [36] I. Güray, J. Warzywoda, N. Baç, A. Sacco Jr, *Micropor. Mesopor. Mater.* 31 (1999) 241.
- [37] S.B.C. Pergher, A. Corma, V. Fornés, *Quim. Nova* 26 N° 6 (2003) 795.
- [38] M. Brotas de Carvalho, A.P. Carvalho, F.R. Ribeiro, A. Florentino, N.S. Gnep, M. Guisnet, *Zeolites* 14 (1994) 217.
- [39] D. Meloni, S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, E. Rombi, V. Solinas, *Appl. Catal. A:Gen* 215 (2001) 55.
- [40] G.G. Juttu, R.F. Lobo, *Mesopor. Mater.* 40 (200) 9.
- [41] A. Corma, J. Martínez-Triguero, *J. Catal.* 165 (1997) 102.
- [42] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *Proc. Acad. Sci. USSR* 55 (1947) 331.
- [43] Y.Y agámez Pertuz, L. Oviedo Aguiar, U. Navarro Uribe, M.A. Centeno, J. Odriozola, *Rev. Acad. Coloma. Cienc.:* Vol XXX, N° 115 (2006).
- [44] A. Corma, C. Corell, V. Fornés, W. Kolodziejcki, J. Perez-Pariente, *Zeolites* 15 (1995) 576.
- [45] Z. Zhu, Q. Chenb, W. Zhub, D. Kong, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater* 88 (2006) 16.

-
- [46] Z. Zhu, Q. Chen, W. Zhu, D. Kong, C. Li, *Catalysis Today* 93–95 (2004) 321.
- [47] Y.J. He, G.S. Nivarthi, F. Eder, K. Seshan, J.A. Lercher, *Micropor. Mesopor. Mater.* 25 (1998) 207.
- [48] E.P. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371.
- [49] J. Kärger, D.M. Ruthven, “Diffusion in zeolites and other microporous solids”, Wiley & Sons, New York, 1992.
- [50] J. Xiao, J. Wei, *Chem. Eng. Sci.* 47, N°5 (1992) 1123.
- [51] V.R. Choudhary, V.S. Nayak, T.V. Choudhary, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1812.
- [52] S. Al-Khattaf, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 59.
- [53] G. Mirth, J. Cejka, J.A. Lercher, *J. Catal.* 139 (1993) 24.
- [54] J. Wei, *J. Catal.* 76 (1982) 433.

CAPÍTULO VII: ESTUDIOS CINÉTICOS

VII.1. Selección de los catalizadores a ensayar

Se realizaron experiencias adicionales con algunos catalizadores preseleccionados de manera de obtener una expresión cinética que esté de acuerdo con los datos obtenidos en los ensayos catalíticos.

Se eligieron las zeolitas HBEA y MCM22 para realizar estos ensayos; la primera debido a que fue la más activa de todos los sólidos ensayados y la segunda por su elevada selectividad hacia nuestro producto de interés (*p*-cresol).

Todos los ensayos para determinar una expresión cinética se realizaron a 473 K, ya que esta temperatura es suficiente para obtener altos niveles de conversión y, además, se evita la formación de productos indeseables (coque) cuya producción se favorece a mayores temperaturas de reacción.

VII.2. Estudios cinéticos con zeolita HBEA

En primer lugar, se realizaron experiencias preliminares de manera de encontrar el tiempo de contacto óptimo para obtener conversiones de fenol bajas (< 10%) de manera de poder suponer que el reactor se comporta como diferencial y poder así obtener los valores de velocidades de desaparición de fenol iniciales según la Ecuación VII-1:

$$r_{fenol}^0 = \frac{X_{fenol}(t=0)}{W / F_{fenol}^0} \quad \text{Ecuación VII-1}$$

Donde,

r_{fenol}^0 es la velocidad inicial de desaparición de fenol [mol de fenol / g h]

$X_{fenol}(t=0)$ es la conversión de fenol a tiempo cero

W es la masa de catalizador [g]

F_{fenol}^0 es el caudal molar de fenol alimentado [mol / h]

También se calcularon las velocidades de formación de los distintos productos según la Ecuación VII-2.

$$r_i^0 = \frac{\eta_i(t=0)}{W / F_{fenol}^0} \quad \text{Ecuación VII-2}$$

Donde,

r_i^0 es la velocidad inicial de de formación del producto i [mol de i / g h]

$\eta_i(t=0)$ es el rendimiento hacia el producto i a tiempo cero

W es la masa de catalizador [g]

F_{fenol}^0 es el caudal molar de fenol alimentado [mol / h]

Se encontró que empleando zeolita HBEA como catalizador y siendo la temperatura de reacción 473 K, un tiempo de contacto adecuado para obtener bajas conversiones de fenol fue $W / F_{fenol}^0 = 5.6$ g h / mol de fenol (alimentando una solución de metanol/fenol 2:1 a una velocidad de inyección de 0.3 ml/h y con un caudal de N_2 de 75 cm³/min, la conversión inicial de fenol fue del 6 %). Por lo tanto, en adelante, todas las experiencias cinéticas empleando zeolita HBEA se realizarán manteniendo el W / F_{fenol}^0 igual a 5.6 g h / mol de fenol.

VII.2.1. Obtención de los órdenes de reacción

VII.2.1.1. Planificación de las experiencias

Estas experiencias consistieron en variar la presión parcial de uno de los reactivos (por ejemplo, metanol) manteniendo la presión del otro reactivo (en este caso, fenol) constante e igual a la de los ensayos en condiciones estándares. Para ello se debió

modificar tanto la masa del catalizador, como la concentración de la solución a alimentar y el caudal de N_2 empleado para diluir los reactivos.

Luego de realizar los cálculos respectivos se planificaron las siguientes experiencias:

Tabla VII-1. Experiencias a realizar variando la presión parcial de metanol

$$(P_{\text{fenol}} = \text{cte} = 0.00943 \text{ atm})$$

Experiencia	P_{metanol} [atm]	Masa catalizador [g]	Composición molar de la alimentación (Metanol/Fenol)	Velocidad de alimentación [ml/h]	Caudal de N_2 [cm³/min]
1	0.00943	0.0099	1:1	0.24	75
2	0.01886	0.0100	2:1	0.30	75
3	0.02828	0.0101	3:1	0.38	75
4	0.03772	0.0102	4:1	0.46	75

Tabla VII-2. Experiencias a realizar variando la presión parcial de fenol

$$(P_{\text{metanol}} = \text{cte} = 0.01886 \text{ atm})$$

Experiencia	P_{fenol} [atm]	Masa catalizador [g]	Composición molar de la alimentación (Metanol/Fenol)	Velocidad de alimentación [ml/h]	Caudal de N_2 [cm³/mi n]
5	0.004715	0.0050	4:1	0.22	75
6	0.006287	0.0066	3:1	0.24	75
7	0.00943	0.0100	2:1	0.3	75
8	0.01886	0.0202	1:1	0.48	75

VII.2.1.2. Determinación del orden de reacción para el metanol

Para cada una de las experiencias realizadas, se calculó la conversión inicial de fenol y los rendimientos iniciales hacia los distintos productos de reacción. Posteriormente, se calcularon las distintas velocidades de reacción empleando las Ecuaciones VII-1 y VII-2.

En la Tabla VII-3 se muestran los resultados obtenidos al variar la presión parcial de metanol manteniendo constante la presión parcial de fenol (e igual a la empleada en todos los ensayos catalíticos estándares).

Tabla VII-3. Variación de la presión parcial de metanol

[HBEA, $T = 473$ K, $W / F_{fenol}^0 = 5.6$ g h / mol, $P_T = 1$ atm, $P_{fenol} = cte = 0.00943$ atm]

Experiencia	X_{fenol} ($t = 0$)	$P_{metanol}$ [atm]	r_{fenol}^0 [mol/g h]	r_{anisol}^0 [mol/g h]	$r_{o-cresol}^0$ [mol/g h]	$r_{p-cresol}^0$ [mol/g h]
1	7.03	0.00943	0.01255	0.00660	0.00320	0.00164
2	6.02	0.01886	0.01075	0.00534	0.00236	0.00247
3	5.98	0.02828	0.01067	0.00540	0.00225	0.00235
4	7.50	0.03772	0.01339	0.00730	0.00288	0.00268

Al aumentar la presión parcial de metanol, la velocidad de conversión de fenol se mantiene aproximadamente constante con un valor promedio de 0.118 mol/g catalizador h. Con respecto a las velocidades de formación de anisol, *o*- y *p*-cresol, se observa que sobre HBEA, la O-alkilación ocurre un poco más rápidamente que la C-alkilación, en las condiciones de reacción de la Tabla VII-3.

Para correlacionar los datos experimentales se propone una expresión cinética del tipo Ley de Potencia (Ecuación VII-3)

$$r_{fenol}^0 = k \cdot (P_{fenol}^0)^a \cdot (P_{metanol}^0)^b \quad \text{Ecuación VII-3}$$

Donde,

r_{fenol}^0 es la velocidad inicial de desaparición de fenol [mol fenol /g h)

P_{fenol}^0 es la presión parcial de fenol [atm]. Como se trabaja a muy bajos niveles de conversión de fenol (reactor diferencial) se puede suponer que la presión parcial del fenol en el recinto de reacción es la misma que la que existe en la alimentación. Además, cabe destacar que N_2 es el componente más abundante en la alimentación, y que los reactivos ingresan al reactor muy diluidos [$P_T = 1$ atm, $P_{nitrogeno}$ (en condiciones estándares) = 0.9717 atm]

$P_{metanol}^0$ es la presión parcial de metanol [atm]. Tal como se aclaró en el caso de la presión parcial de fenol, se supone que la presión parcial del metanol en el recinto de reacción es la misma que la que existe en la alimentación.

a es el orden de reacción para fenol

b es el orden de reacción para metanol

k es la constante cinética definida mediante la Ecuación de Arrhenius (Ecuación VII-4)

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad \text{Ecuación VII-4}$$

A es el factor pre-exponencial o de Arrhenius y sus unidades son las mismas que las de la constante cinética k .

E_a es la energía de activación [Cal/mol]

R es la constante universal de los gases [1.987 Cal/mol K]

T es la temperatura de reacción [K]

Para correlacionar los datos obtenidos experimentalmente con alguna expresión cinética del tipo Ley de Potencia, se linealiza la Ecuación VII-3 obteniéndose la Ecuación VII-5.

$$\ln(r_{fenol}^0) = \ln(k) + a \cdot \ln(P_{fenol}^0) + b \cdot \ln(P_{metanol}^0) \quad \text{Ecuación VII-5}$$

Para analizar el efecto de la variación de la presión parcial de metanol, trabajando a presión parcial de fenol constante, se puede reescribir la Ecuación VII-5 y obtener una ecuación más sencilla (Ecuación VII-6).

$$\ln(r_{fenol}^0) = \ln(k') + b \cdot \ln(P_{metanol}^0) \quad \text{Ecuación VII-6}$$

De esta manera, graficando $\ln(r_{fenol}^0)$ en función de $\ln(P_{metanol}^0)$ se obtiene una recta cuya pendiente indica el orden de reacción para metanol.

En la Figura VII-1 se grafica $\ln(r_{fenol}^0)$ en función $\ln(P_{metanol}^0)$ y se observa que efectivamente se obtiene una recta con pendiente 0.0043. De esta manera, el orden de reacción para el metanol cuando se analiza la velocidad de desaparición de fenol es muy próximo a 0.

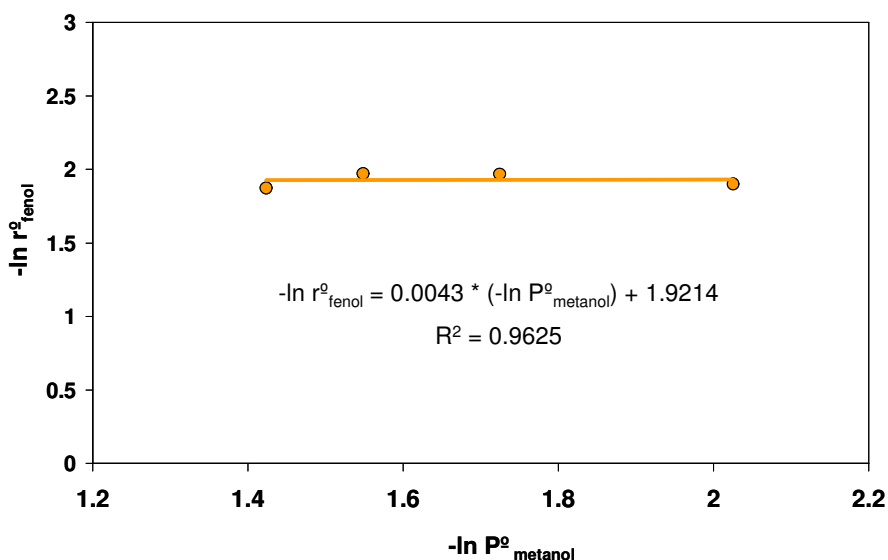


Figura VII-1. Linealización de una expresión cinética tipo Ley de Potencia.

Determinación del orden de reacción de metanol para la velocidad de desaparición de fenol

$$[\text{HBEA}, T = 473 \text{ K}, W / F_{fenol}^0 = 5.6 \text{ g h / mol}]$$

Se siguió el mismo procedimiento con las velocidades de formación iniciales de los distintos productos primarios de reacción (anisol, *o*- y *p*-cresol). La expresión correspondiente a un modelo Ley de Potencia linealizada se detalla a continuación (Ecuación VII-7)

$$\ln(r_i^0) = \ln(k) + a \cdot \ln(P_{\text{fenol}}^0) + b \cdot \ln(P_{\text{metanol}}^0) \quad \text{Ecuación VII-7}$$

Donde,

r_i^0 es la velocidad inicial de formación del producto i ($i = \text{anisol, } o\text{-cresol o } p\text{-cresol}$).

Nuevamente, si se mantiene constante la presión parcial de fenol, la expresión se simplifica y se obtiene la Ecuación VII-8.

$$\ln(r_i^0) = \ln(k') + b \cdot \ln(P_{\text{metanol}}^0) \quad \text{Ecuación VII-8}$$

Las gráficas de $\ln(r_i^0)$ en función $\ln(P_{\text{metanol}}^0)$ para cada uno de los productos (Figura VII-2) pueden aproximarse correctamente por rectas con pendientes próximas a cero, lo cual indica que estas velocidades no son afectadas por la presión parcial de metanol (orden de reacción igual a cero para el metanol)

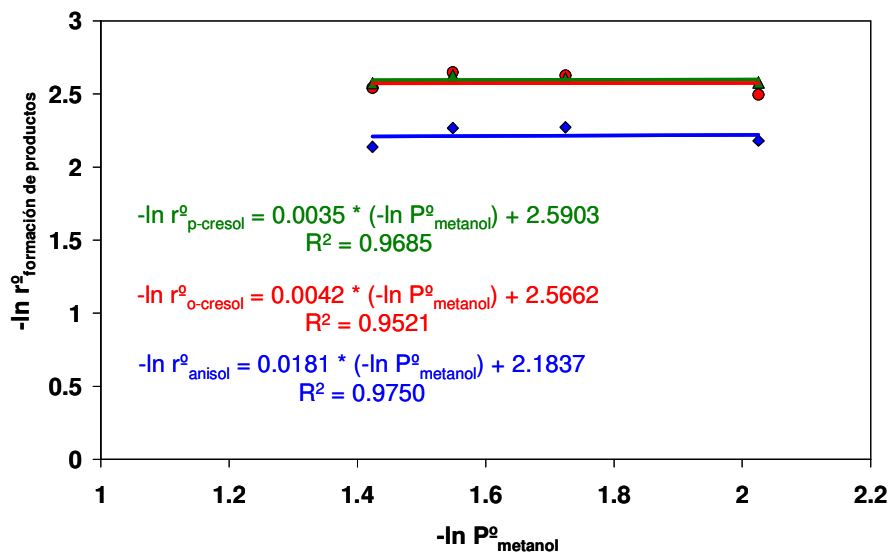


Figura VII-2. Linealización de una expresión cinética tipo Ley de Potencia.

Determinación del orden de reacción de metanol para la velocidad de formación de productos

$$[\text{HBEA}, T = 473 \text{ K}, W / F_{\text{fenol}}^0 = 5.6 \text{ g h / mol}]$$

De esta manera, podemos concluir que tanto la velocidad de desaparición de fenol como la velocidad de formación de anisol, *o*- y *p*-cresol no dependen de la presión parcial de metanol sobre HBEA.

VII.2.1.3. Determinación del orden de reacción para fenol

Siguiendo los pasos descriptos en la Sección VII.2.1.2 se calcularon las distintas velocidades de reacción obtenidas al variar la presión parcial de fenol manteniendo constante la presión parcial de metanol, las cuales se muestran en la Tabla VII-4.

Tabla VII-4. Variación de la presión parcial de fenol

[HBEA, T = 473 K, $W / F_{fenol}^0 = 5.6$ g h / mol, $P_T = 1$ atm, $P_{metanol} = cte = 0.01886$ atm]

Experiencia	X_{fenol} (t = 0)	P_{fenol} [atm]	r_{fenol}^0 [mol/g h]	r_{anisol}^0 [mol/g h]	$r_{o-cresol}^0$ [mol/g h]	$r_{p-cresol}^0$ [mol/g h]
5	3.43	0.00471	0.00612	0.00358	0.00126	0.00129
6	5.1	0.00629	0.00911	0.00482	0.00203	0.00182
7	6.02	0.00943	0.01075	0.00534	0.00236	0.00247
8	12.56	0.01886	0.02243	0.01157	0.00493	0.00381

Tanto la velocidad de fenol como las demás velocidades de reacción calculadas en la Tabla VII-4 aumentaron a medida que la presión parcial de fenol fue mayor, lo cual indica un orden de reacción positivo para dicho reactivo. Además, cabe destacar que nuevamente la velocidad de formación de anisol, para cualquier valor de presión parcial de fenol, fue siempre mayor a la velocidad de formación de cada uno de los isómeros de cresol (la velocidad de formación de anisol fue aproximadamente 2.4 veces mayor que la del *o*-cresol y 2.6 veces mayor que la del *p*-cresol). Sin embargo, la

velocidad de O-alquilación resultó solamente entre un 10 y un 40 % mayor que la velocidad de C-alquilación, según se deduce de la Tabla VII-4.

En la Figura VII-3 se grafica $\ln(r_{fenol}^0)$ en función de $\ln(P_{fenol}^0)$ y se observa que los datos son correctamente aproximados por una recta con pendiente 0.8925. De esta manera, el orden de reacción para fenol es cercano a 1.

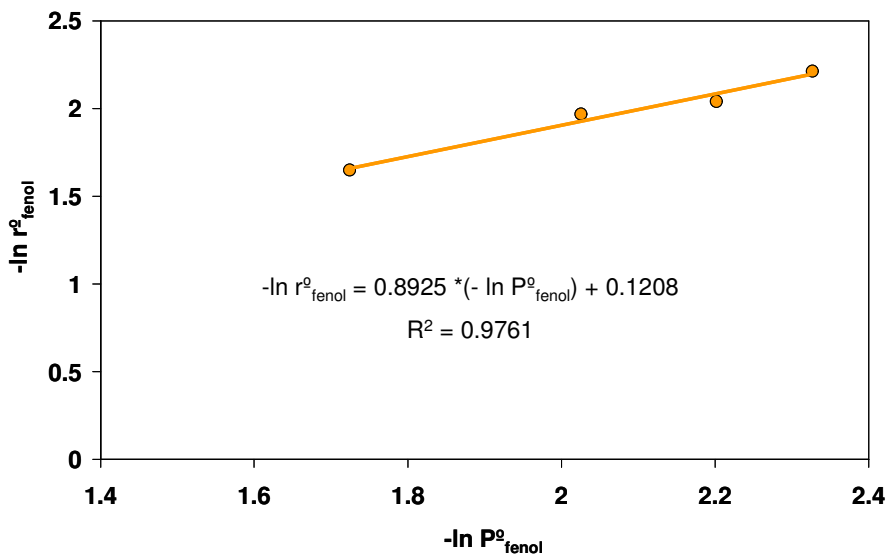


Figura VII-3. Linealización de una expresión cinética tipo Ley de Potencia.

Determinación del orden de reacción para fenol

[HBEA, T = 473 K, $W / F_{fenol}^0 = 5.6$ g h / mol]

Se siguió el mismo procedimiento con las velocidades de formación iniciales de anisol, *o*- y *p*-cresol. Las gráficas de $\ln(r_i^0)$ en función de $\ln(P_{metanol}^0)$ para cada uno de los productos (Figura VII-4) pueden aproximarse correctamente por rectas con pendientes positivas y menores que 1. De esta forma, los órdenes de reacción de fenol para las velocidades de formación de anisol, *o*-cresol y *p*-cresol fueron 0.81, 0.92 y 0.76 respectivamente.

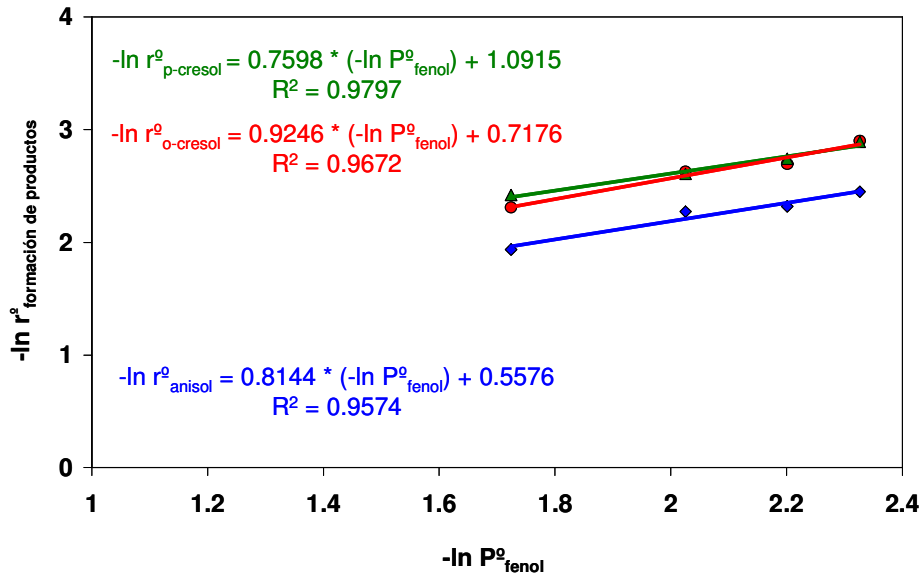


Figura VII-4. Linealización de una expresión cinética tipo Ley de Potencia.

Determinación del orden de reacción de fenol para la velocidad de formación de productos

$$[\text{HBEA}, T = 473 \text{ K}, W / F^0_{\text{fenol}} = 5.6 \text{ g h / mol}]$$

Así, podemos concluir que todas las velocidades calculadas en esta sección dependen de la concentración de fenol presente en el recinto de reacción. Además, en todos los casos el orden de fenol resultó próximo a 1.

VII.2.2. Cálculo de la energía de activación aparente sobre HBEA

Para calcular la energía de activación aparente tanto para la desaparición de fenol como para la formación de anisol, o - y p -cresol, se realizaron experiencias variando la temperatura. Se realizaron experiencias a 453, 463, 473, 483 y 493 K con zeolita HBEA, $W / F^0_{\text{fenol}} = 5.6 \text{ g h / mol}$ y caudal de $\text{N}_2 = 75 \text{ cm}^3/\text{min}$. Los valores de conversión y velocidades de reacción obtenidos se muestran en la Tabla VII-5.

Tabla VII-5. Variación de la temperatura de reacción sobre HBEA

$[W / F_{fenol}^0 = 5.6 \text{ g h} / \text{mol}, P_T = 1 \text{ atm}, P_{fenol}^0 = 0.00943 \text{ atm}, P_{metanol}^0 = 0.01886 \text{ atm}]$

Temperatura [K]	X_{fenol} (t = 0)	r^o_{fenol} [mol/g h]	r^o_{anisol} [mol/g h]	r^o_{o-cresol} [mol/g h]	r^o_{p-cresol} [mol/g h]
453	4.54	0.00162	0.00099	0.00030	0.00027
463	5.89	0.00210	0.00130	0.00043	0.00031
473	6.02	0.00215	0.00116	0.00047	0.00048
483	9.39	0.00335	0.00152	0.00080	0.00072
493	14.7	0.00525	0.00215	0.00134	0.00091

Como es esperable, tanto la conversión de fenol como todas las velocidades de reacción aumentan con la temperatura de reacción.

Definiendo la velocidad de reacción según la Ecuación VII-3 y la constante cinética según la Ecuación de Arrhenius (Ecuación VII-4) se puede escribir la relación entre la velocidad de reacción y la temperatura según la Ecuación VII-8.

$$r_i^0 = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot (P_{fenol}^0)^a \cdot (P_{metanol}^0)^b \quad \text{Ecuación VII-8}$$

Donde,

A es el factor pre-exponencial o de Arrhenius y sus unidades son las mismas que las de la constante cinética k .

E_a es la energía de activación [Cal/mol]

R es la constante universal de los gases [1.987 Cal/mol K]

T es la temperatura de reacción [K]

P_{fenol}^0 es la presión parcial de fenol [atm]

$P_{metanol}^0$ es la presión parcial de metanol [atm]

a es el orden de reacción para fenol

b es el orden de reacción para metanol

Despreciando la variación del factor pre-exponencial A en las condiciones de reacción elegidas, suponiendo a y b constantes con la temperatura y como durante estas experiencias las presiones parciales de ambos reactivos se mantuvieron invariantes, podemos aplicar logaritmo en ambos lados de la Ecuación VII-8 y agrupar todas las constantes en una sola (α) para arribar a la Ecuación VII-9.

$$\ln(r_i^0) = \ln(\alpha) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación VII-9}$$

Donde,

$$\alpha = A \cdot (P_{\text{fenol}}^0)^a \cdot (P_{\text{metanol}}^0)^b$$

La expresión linealizada obtenida (Ecuación VII-9) nos permite graficar $\ln(r_i^0)$ en función de $1/T$ y así obtener el valor de la energía de activación aparente para cada una de las reacciones en estudio a partir de los valores de las pendientes de las rectas obtenidas (Figuras VII-5 y VII-6).

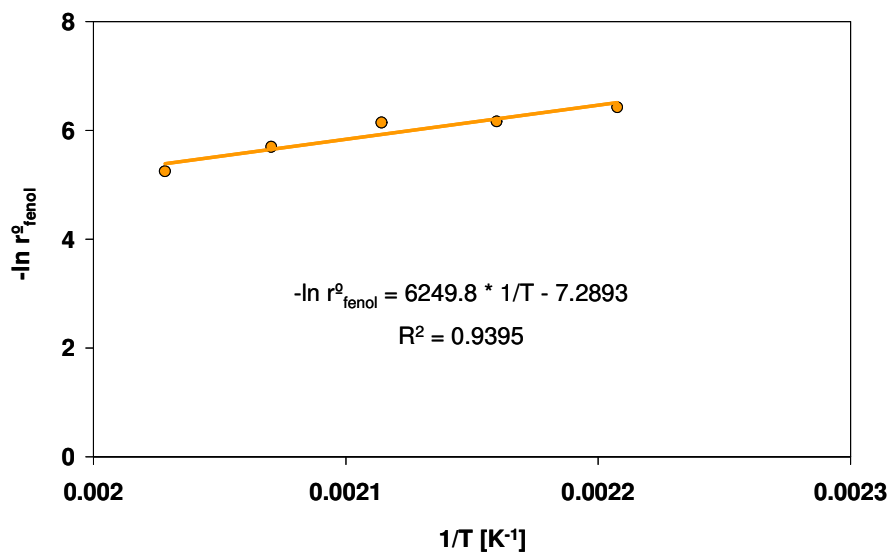


Figura VII-5. Linealización de la expresión de Arrhenius para determinar la energía de activación aparente para fenol.

[HBEA, T = 473 K, $W / F_{\text{fenol}}^0 = 5.6$ g h / mol]

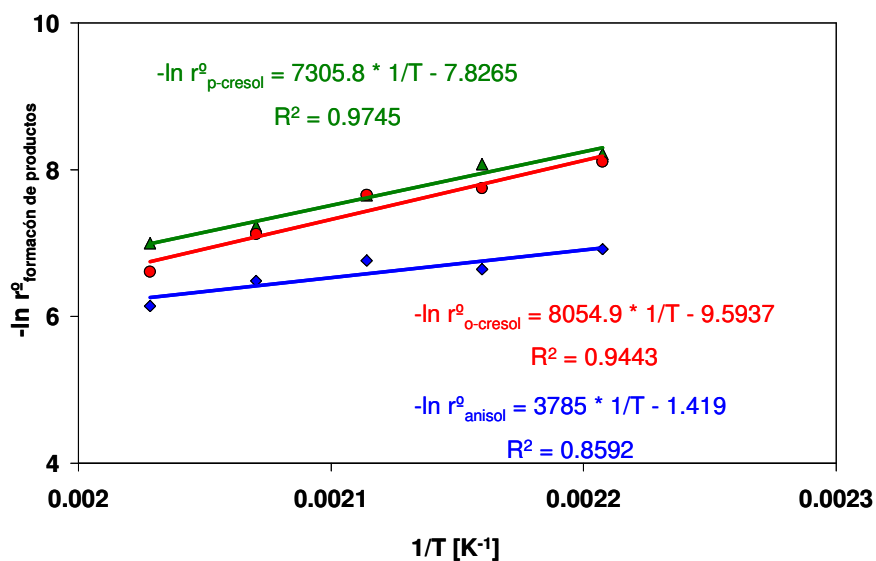


Figura VII-6. Linealización de la expresión de Arrhenius para determinar la energía de activación aparente para la formación de anisol, *o*-cresol y *p*-cresol.

[HBEA, T = 473 K, $W / F_{\text{fenol}}^0 = 5.6$ g h / mol]

Teniendo en cuenta que las pendientes de las rectas obtenidas equivalen a E_a/R y siendo $R = 1.987$ Cal/mol K, podemos obtener los valores de las energías de activación aparentes los cuales se informan en la Tabla VII-6.

Tabla VII-6. Energías de activación aparentes para zeolita HBEA

Reacción	E_a (KCal/mol)
Desaparición de fenol	12.4
Formación de anisol	7.5
Formación de <i>o</i> -cresol	16.0
Formación de <i>p</i> -cresol	14.5

Los valores de energía de activación aparentes mostrados en la Tabla VII-6, nos indican que la formación de cresoles (por C-alquilación) depende mucho más fuertemente de la temperatura de reacción que la formación de anisol (producto de la O-alquilación).

Otros autores han obtenido valores semejantes de energías de activación aparentes para la alquilación de fenol con metanol. Santacessaria et al. [1] realizaron estudios cinéticos sobre zeolita HZSM5 para bajos niveles de conversión de fenol (<11%) y para temperaturas comprendidas entre 533 y 623 K encontrando que la energía de activación aparente para la conversión de fenol era de 12-16 KCal/mol mientras que la energía de activación aparente para la formación de anisol, resultó significativamente menor (7-10 KCal/mol). Los autores sugieren que la baja energía de activación aparente observada para la formación de anisol indica que la difusión intracristalina estaría afectando esta velocidad de reacción cuando se emplea este sólido. También se informaron valores de energías de activación aparentes calculadas sobre γ -

Al_2O_3 ; sobre este catalizador la energía de activación para la conversión de fenol resultó mayor que en caso de la zeolita HZSM5, siendo sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 21 KCal/mol, mientras que las energías de activación aparentes para la formación de productos de O-alquilación y C-alquilación fueron 16 y 32 KCal/mol respectivamente [2]. Otros autores [3] encontraron valores algo diferentes empleando otras alúminas (preparadas por xerogel y aerogel) siendo la energía de activación para la desaparición de fenol de 29 KCal/mol y las energías de activación aparentes calculadas para la formación de anisol y *o*-cresol, de 24 y 34 KCal/mol respectivamente. Por lo tanto, podemos verificar que nuestros valores de energías de activación aparentes obtenidos sobre zeolita HBEA son comparables con los informados en bibliografía para otros catalizadores ácidos.

VII.3. Estudios cinéticos con zeolita MCM22

Se realizaron experiencias preliminares a los fines de encontrar el tiempo de contacto óptimo que permita obtener conversiones de fenol bajas (< 10%) de manera de poder suponer que el reactor se comporta como diferencial y poder así emplear las Ecuaciones VII-1 y VII-2 para calcular las velocidades de reacción.

Se encontró que empleando zeolita MCM22 como catalizador y siendo la temperatura de reacción 473 K, un tiempo de contacto adecuado para obtener bajas conversiones de fenol fue $W / F_{\text{fenol}}^0 = 28 \text{ g h / mol de fenol}$ (alimentando una solución metanol/fenol 2:1 con una velocidad de inyección de 0.3 ml/h y caudal de $\text{N}_2 = 75 \text{ cm}^3/\text{min}$, la conversión inicial de fenol fue de 9.81 %). Por lo tanto, en adelante, todas las experiencias cinéticas empleando zeolita MCM22 se realizarán manteniendo el W / F_{fenol}^0 igual a 28 g h / mol de fenol.

VII.3.1. Obtención de los órdenes de reacción

VII.3.1.1. Planificación de las experiencias

Luego de realizar los cálculos respectivos se planificaron las experiencias mostradas en las Tablas VII-7 y VII-8:

Tabla VII-7. Experiencias a realizar variando la presión parcial de metanol

$$(P_{\text{fenol}} = \text{cte} = 0.00943 \text{ atm})$$

Experiencia	P_{metanol} [atm]	Masa catalizador [g]	Composición molar de la alimentación (Metanol/Fenol)	Velocidad de alimentación [ml/h]	Caudal de N_2 [cm ³ /min]
9	0.00943	0.0495	1:1	0.24	75
10	0.01886	0.050	2:1	0.30	75
11	0.02828	0.0505	3:1	0.37	75
12	0.03772	0.0510	4:1	0.46	75

Tabla VII-8. Experiencias a realizar variando la presión parcial de fenol

$$(P_{\text{metanol}} = \text{cte} = 0.01886 \text{ atm})$$

Experiencia	P_{fenol} [atm]	Masa catalizador [g]	Composición molar de la alimentación (Metanol/Fenol)	Velocidad de alimentación [ml/h]	Caudal de N_2 [cm ³ /min]
13	0.004715	0.025	4:1	0.22	75
14	0.006287	0.033	3:1	0.24	75
15	0.00943	0.050	2:1	0.30	75
16	0.01886	0.101	1:1	0.48	75

VII.3.1.2. Determinación del orden de reacción para el metanol

Para cada una de las experiencias realizadas, se calcularon las distintas velocidades de reacción empleando las Ecuaciones VII-1 y VII-2 tal como se explicó anteriormente.

En la Tabla VII-9 se muestran los resultados obtenidos al variar la presión parcial de metanol ($W / F_{fenol}^0 = 28 \text{ g h / mol}$).

Tabla VII-9. Variación de la presión parcial de metanol

[MCM22, T = 473 K, $W / F_{fenol}^0 = 28 \text{ g h / mol}$, $P_T = 1 \text{ atm}$, $P_{fenol} = \text{cte} = 0.00943 \text{ atm}$]

Experiencia	X_{fenol} (t = 0)	$P_{metanol}$ [atm]	r_{fenol}^o [mol/g h]	r_{anisol}^o [mol/g h]	$r_{o-cresol}^o$ [mol/g h]	$r_{p-cresol}^o$ [mol/g h]
9	7.90	0.00943	0.00282	0.00090	0.00047	0.00128
10	9.81	0.01886	0.00350	0.00133	0.00048	0.00160
11	7.08	0.02828	0.00253	0.00098	0.00034	0.00113
12	9.10	0.03772	0.00325	0.00113	0.00036	0.00133

Al igual que en el caso de la zeolita HBEA, empleando MCM22 también se encontró que la variación de la presión parcial de metanol no afecta las velocidades de reacción.

La velocidad de desaparición de fenol promedio empleando MCM22 fue de aproximadamente 0.0028 mol/g h. A diferencia de lo observado sobre HBEA, en este caso la velocidad de formación de *p*-cresol es mayor que la velocidad de formación de anisol y *o*-cresol, lo cual concuerda con la elevada *p*-selectividad observada con MCM22.

Para correlacionar los datos obtenidos experimentalmente sobre MCM22 con alguna expresión cinética del tipo Ley de Potencia, se linealiza la Ecuación VII-3 tal como se hizo con la zeolita HBEA. Luego, como la presión parcial de fenol se mantuvo constante se obtiene la Ecuación VII-6

$$\ln(r_{\text{fenol}}^0) = \ln(k') + b \cdot \ln(P_{\text{metanol}}^0) \quad \text{Ecuación VII-6}$$

De esta manera, graficando $\ln(r_{\text{fenol}}^0)$ en función de $\ln(P_{\text{metanol}}^0)$ (Figura VII-7) se obtiene una recta cuya pendiente nos indica el orden de reacción para metanol. En este caso, la pendiente fue de aproximadamente 0.02 por lo que consideraremos que el orden de reacción para el metanol cuando se analiza la velocidad de desaparición de fenol es 0.

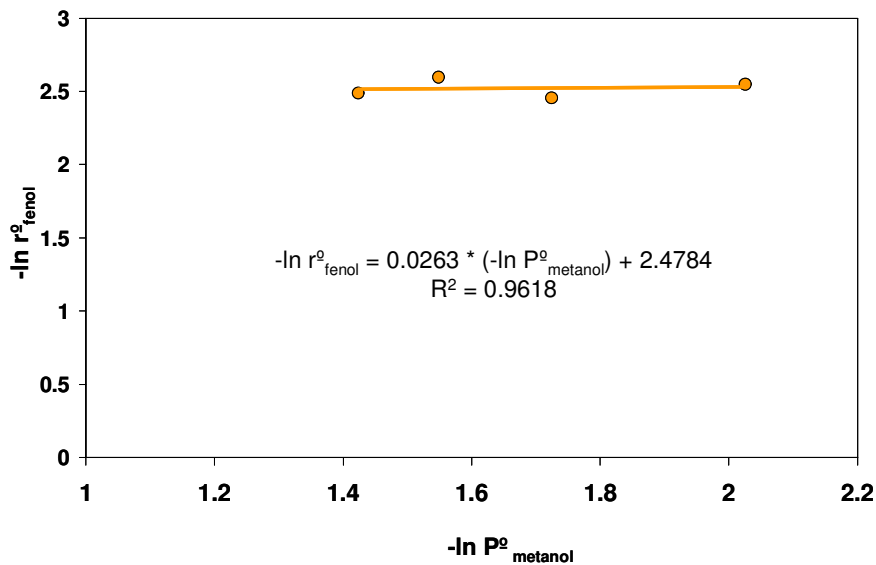


Figura VII-7. Linealización de una expresión cinética tipo Ley de Potencia.

Determinación del orden de reacción para metanol

$$[\text{MCM22}, T = 473 \text{ K}, W / F_{\text{fenol}}^0 = 28 \text{ g h/mol}]$$

Adicionalmente, se calcularon los valores de las velocidades de formación hacia los distintos productos y se verificó si se podían correlacionar adecuadamente con una

expresión del tipo Ley de Potencia. Según se muestra en la Figura VII-8, los resultados experimentales se corresponden con una cinética de metanol de orden 0.

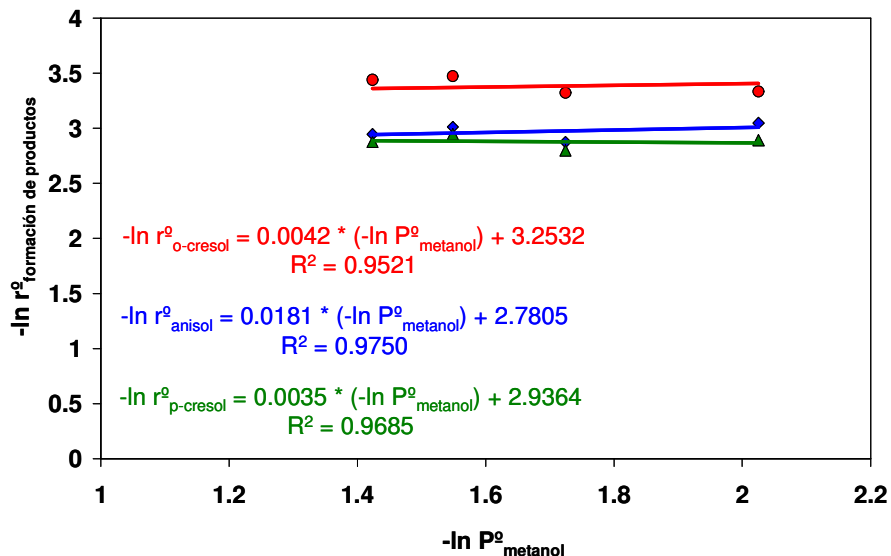


Figura VII-8. Linealización de una expresión cinética tipo Ley de Potencia.

Determinación del orden de reacción de metanol para la velocidad de formación de productos

$$[\text{MCM22}, T = 473 \text{ K}, W / F_{\text{fenol}}^0 = 28 \text{ g h / mol}]$$

De esta manera, se concluye que tanto la velocidad de desaparición de fenol como la velocidad de formación de anisol, *o*- y *p*-cresol no dependen de la presión parcial de metanol sobre MCM22, según lo demuestran los resultados obtenidos en esta sección.

VII.3.1.3. Determinación del orden de reacción para fenol

En la Tabla VII-10 se muestran las velocidades de reacción obtenidas al variar la presión parcial de fenol manteniendo constante la presión parcial de metanol sobre MCM22 y trabajando a un $W / F_{\text{fenol}}^0 = 28 \text{ g h / mol}$.

Tabla VII-10. Variación de la presión parcial de fenol[MCM22, T = 473 K, $W / F_{fenol}^0 = 28$ g h / mol, $P_T = 1$ atm, $P_{metanol} = cte = 0.01886$ atm]

Experiencia	X_{fenol} (t = 0)	P_{fenol} [atm]	r^o_{fenol} [mol/g h]	r^o_{anisol} [mol/g h]	$r^o_{o-cresol}$ [mol/g h]	$r^o_{p-cresol}$ [mol/g h]
13	7.77	0.00471	0.00277	0.00097	0.00040	0.00134
14	8.55	0.00629	0.00305	0.00112	0.00046	0.00140
15	9.81	0.00943	0.00350	0.00133	0.00048	0.00160
16	13.45	0.01886	0.00480	0.00181	0.00085	0.00179

Todas las velocidades de reacción aumentaron a medida que la presión parcial de fenol fue mayor, lo cual indica un orden de reacción positivo para dicho reactivo. A diferencia de lo obtenido con zeolita HBEA, en este caso, la velocidad de formación de *p*-cresol fue siempre mayor a la velocidad de formación anisol u *o*-cresol. La velocidad de C-alquilación (formación conjunta de *o*- y *p*-cresol) fue entre 1.8 y 1.5 veces mayor que la velocidad de O-alquilación (formación de anisol). Por otra parte la velocidad de formación de *p*-cresol fue entre 2 y 3.5 veces mayor que la del isómero *orto*, según se deduce de la Tabla VII-10.

Al graficar $\ln(r^o_{fenol})$ en función de $\ln(P^o_{fenol})$ (Figura VII-9) se observa que los datos son correctamente aproximados por una recta con pendiente 0.397. De esta manera, el orden de reacción para fenol es de aproximadamente 0.4.

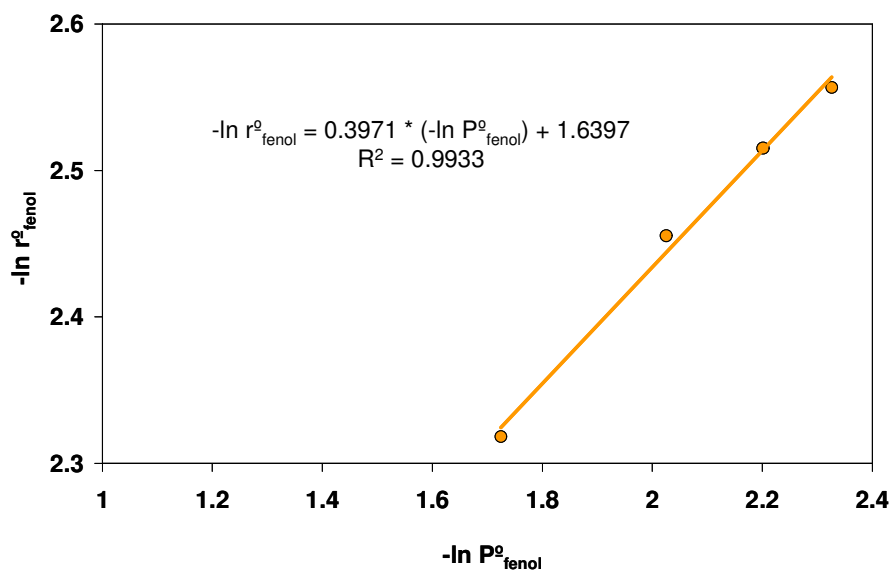


Figura VII-9. Linealización de una expresión cinética tipo Ley de Potencia.

Determinación del orden de reacción para fenol

[MCM22, T = 473 K, $W / F_{\text{fenol}}^0 = 28 \text{ g h /mol}$]

Repitiendo el procedimiento con las velocidades de formación de anisol, *o*-cresol y *p*-cresol se obtuvieron los órdenes de fenol para las velocidades de formación de los tres productos (Figura VII-10). Los órdenes encontrados para fenol fueron: para la formación de anisol, 0.44; y para la formación de *o*- y *p*-cresol, 0.53 y 0.22 respectivamente.

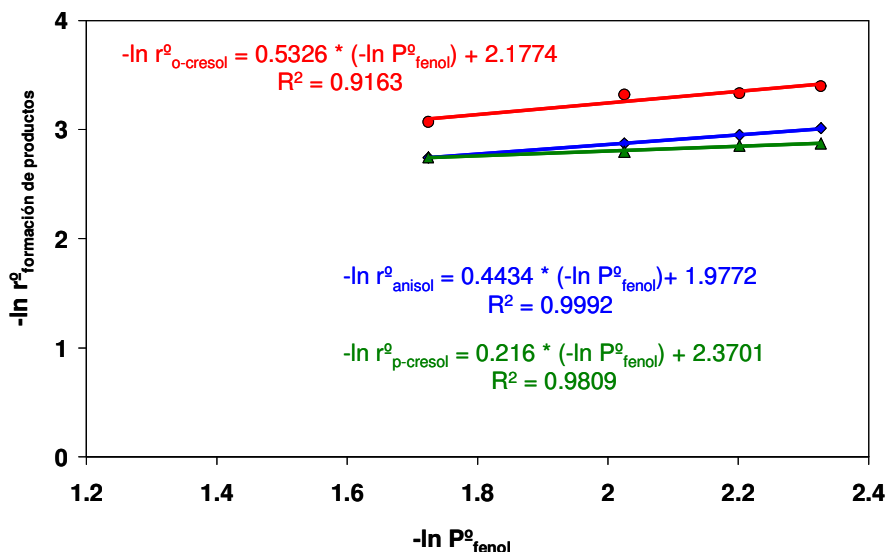


Figura VII-10. Linealización de una expresión cinética tipo Ley de Potencia.

Determinación del orden de reacción de fenol para la velocidad de formación de productos

$$[\text{MCM22}, T = 473 \text{ K}, W / F_{\text{fenol}}^0 = 28 \text{ g h / mol}]$$

Así, se encontró que las velocidades dependen de la concentración de fenol pero en menor medida que lo observado sobre HBEA (órdenes de fenol cercanos a 1). En el caso de la zeolita MCM22, los órdenes de reacción de fenol fueron próximos o menores a 0.5.

VII.3.2. Cálculo de la energía de activación aparente sobre MCM22

Para calcular la energía de activación tanto para la desaparición de fenol como para la formación de anisol, *o*- y *p*-cresol, se realizaron experiencias variando la temperatura. Se realizaron experiencias entre 453 K y 493 K con zeolita MCM22, $W / F_{\text{fenol}}^0 = 28 \text{ g h / mol}$ y caudal de $\text{N}_2 = 75 \text{ cm}^3/\text{min}$. Los valores de conversión y velocidades de reacción obtenidos se muestran en la Tabla VII-11.

Tabla VII-11. Variación de la temperatura de reacción sobre MCM22

$$[W / F_{fenol}^0 = 28 \text{ g h / mol}, P_T = 1 \text{ atm}, P_{fenol}=0.00943 \text{ atm}, P_{metanol}=0.01886 \text{ atm}]$$

Temperatura [K]	X_{fenol} (t = 0)	r^o_{fenol} [mol/g h]	r^o_{anisol} [mol/g h]	r^o_{o-cresol} [mol/g h]	r^o_{p-cresol} [mol/g h]
453	7.70	0.00275	0.00178	0.00027	0.00062
463	8.90	0.00318	0.00208	0.00036	0.00070
473	9.80	0.00350	0.00131	0.00049	0.00147
483	11.27	0.00402	0.00158	0.00060	0.00169
493	12.98	0.00464	0.00159	0.00081	0.00189

Tanto la conversión de fenol como todas las velocidades de reacción aumentan con la temperatura de reacción. Analizando más detalladamente los valores presentados en la Tabla VII-11, se observan dos comportamientos bien diferenciados: cuando la reacción se lleva a cabo a menores temperaturas (453 y 463 K) se observa que la relación entre las velocidades de C-alquilación/O-alquilación es de 0.5, mientras que a mayores temperaturas (473, 483 y 493 K) esta relación oscila entre 1.4 y 1.7. Además, para temperaturas de reacción bajas las velocidades de formación se ordenan en orden creciente de la siguiente manera: $r_{anisol}^o > r_{p-cresol}^o > r_{o-cresol}^o$, mientras que para mayores temperaturas se cumple $r_{p-cresol}^o > r_{anisol}^o > r_{o-cresol}^o$. De esta manera, si buscamos favorecer la formación de *p*-cresol, no resulta conveniente trabajar a temperaturas menores a 473 K.

Tal como se dedujo para el caso de HBEA, reemplazando la constante cinética por la expresión de Arrhenius que muestra su dependencia con la temperatura, despreciando la variación del factor pre-exponencial *A* en las condiciones de reacción elegidas, suponiendo los órdenes de reacción de fenol y metanol constantes con la

temperatura y, como durante estas experiencias las presiones parciales de ambos reactivos se mantuvieron invariantes podemos arribar a la Ecuación VII-9 ya mostrada anteriormente.

$$\ln(r_i^0) = \ln(\alpha) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación VII-9}$$

Donde,

$$\alpha = A \cdot (P_{\text{fenol}}^0)^a \cdot (P_{\text{metanol}}^0)^b$$

Así, al graficar $\ln(r_i^0)$ en función de $1/T$ podemos obtener el valor de la energía de activación para cada una de las reacciones en estudio a partir de los valores de las pendientes de las rectas obtenidas (Figuras VII-11 y VII-12).

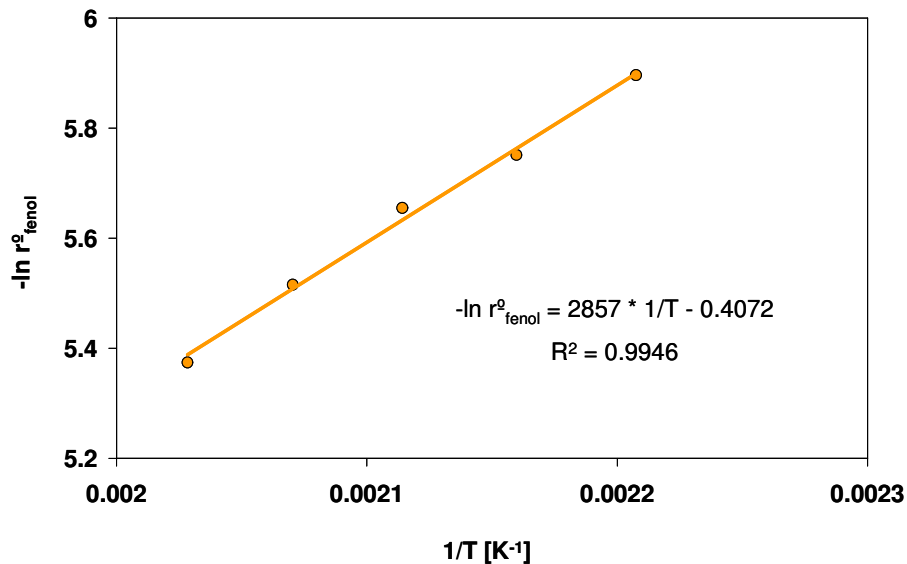


Figura VII-11. Linealización de la expresión de Arrhenius para determinar la energía de activación aparente para fenol.

$$[\text{MCM22}, T = 473 \text{ K}, W / F_{\text{fenol}}^0 = 28 \text{ g h / mol}]$$

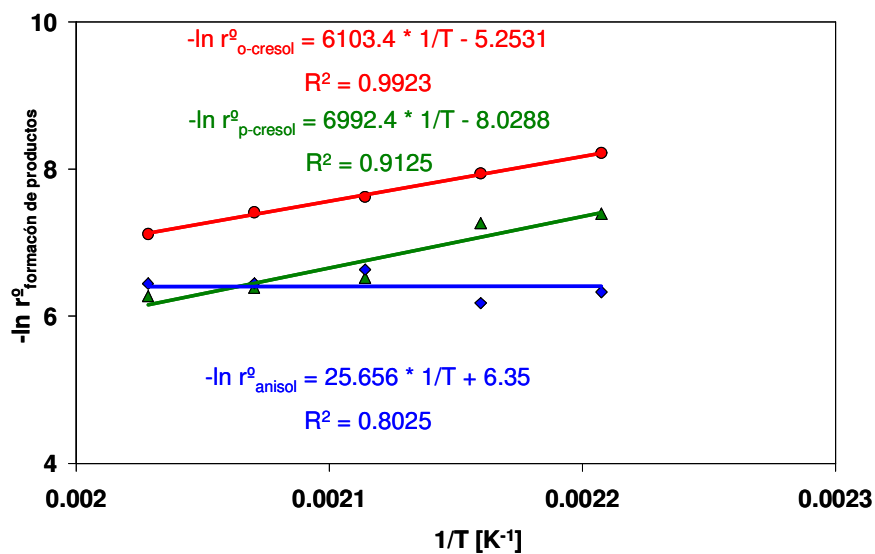


Figura VII-12. Linealización de la expresión de Arrhenius para determinar la energía de activación aparente para la formación anisol, *o*-cresol y *p*-cresol.

$$[\text{MCM22}, T = 473 \text{ K}, W / F_{\text{fenol}}^0 = 28 \text{ g h / mol}]$$

Teniendo en cuenta que la pendiente de las rectas obtenidas es E_a/R y siendo $R = 1.987 \text{ Cal/mol K}$, podemos obtener los valores de las energías de activación aparentes los cuales se informan en la Tabla VII-12.

Tabla VII-12. Energías de activación sobre zeolita MCM22

Reacción	E_a (KCal/mol)
Desaparición de fenol	5.7
Formación de anisol	0.5
Formación de <i>o</i> -cresol	12.1
Formación de <i>p</i> -cresol	13.9

La energía de activación aparente para la desaparición de fenol calculada para la zeolita MCM22 resultó considerablemente menor que la calculada para la zeolita HBEA, lo cual puede deberse a problemas difusivos internos tal como se sugirió en el Capítulo VI. Los valores de energías de activación aparentes mostrados en la Tabla VII-12, indican, además, que la formación de cresoles depende mucho más fuertemente de la temperatura de reacción que la formación de anisol (producto de la O-alquilación). Un comportamiento similar se observó para la zeolita HBEA; sin embargo, la energía de activación aparente para la formación anisol fue mayor sobre HBEA que en el caso de la zeolita MCM22.

VII.4. Propuesta de un mecanismo de reacción

VII.4.1. Resultados catalíticos

En el Capítulo V se analizaron en forma conjunta los resultados de actividad catalítica y las propiedades ácidas de los catalizadores estudiados. Se concluyó que sólidos conteniendo exclusivamente sitios ácidos Brønsted fuertes como es el caso de HPA/SiO₂, no promueven eficientemente la obtención de cresoles por C-alquilación directa del fenol con metanol ni indirectamente vía anisol. El producto mayoritario sobre este catalizador fue el anisol, indicando que la O-alquilación está favorecida sobre este tipo de material. Se cree que los sitios protónicos de la muestra HPA/SiO₂ pueden interaccionar fuertemente con el anillo aromático de fenol adsorbido planarmente dejando de esta forma, el oxígeno del grupo hidroxilo libre para poder ser atacado por el agente alquilante formado a partir de metanol sobre otro sitio protónico. En otros términos, puede postularse que sobre HPA/SiO₂ no se forma el intermediario fenolato lineal vía la adsorción de fenol a través del átomo de oxígeno, lo cual ocurre sobre sitios ácidos de Lewis y que conducen a una selectiva C-alquilación en la posición *orto*

(mecanismo de reacción preferencial sobre sólidos básicos). Por otro lado, la muestra AlMCM41, que posee tanto sitios Lewis como Brönsted de moderada fuerza ácida, resultó prácticamente inactiva a 473 K, lo cual sugiere que se requieren sitios fuertemente ácidos para activar las moléculas de fenol y metanol a temperaturas relativamente bajas. Consistentemente, la muestra NaY, que presenta únicamente sitios ácidos de Lewis de baja fuerza, mostró baja actividad a 473 K ($X_p = 0.3 \%$). Los demás sólidos utilizados (HBEA, HY, HZSM5 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) poseen tanto sitios ácidos de Lewis como Brönsted fuertes, y resultaron más activos, mostrando que la formación de cresoles en general, y *p*-cresol en particular, se ve favorecida por la presencia conjunta de ambos tipos de sitios y de elevada fuerza ácida.

VII.4.2. Relación entre el mecanismo de reacción y el tipo de sitios ácidos

Tal como se informó en el Capítulo V, el metanol podría adsorberse tanto sobre sitios ácidos de Lewis como de Brönsted para formar el agente alquilante (Figura VII-13). Sin embargo, se ha demostrado en bibliografía y nuestros resultados catalíticos obtenidos sobre NaY lo confirman, que a 473 K el metanol se adsorbería preferencialmente sobre sitios Brönsted para formar el agente alquilante.

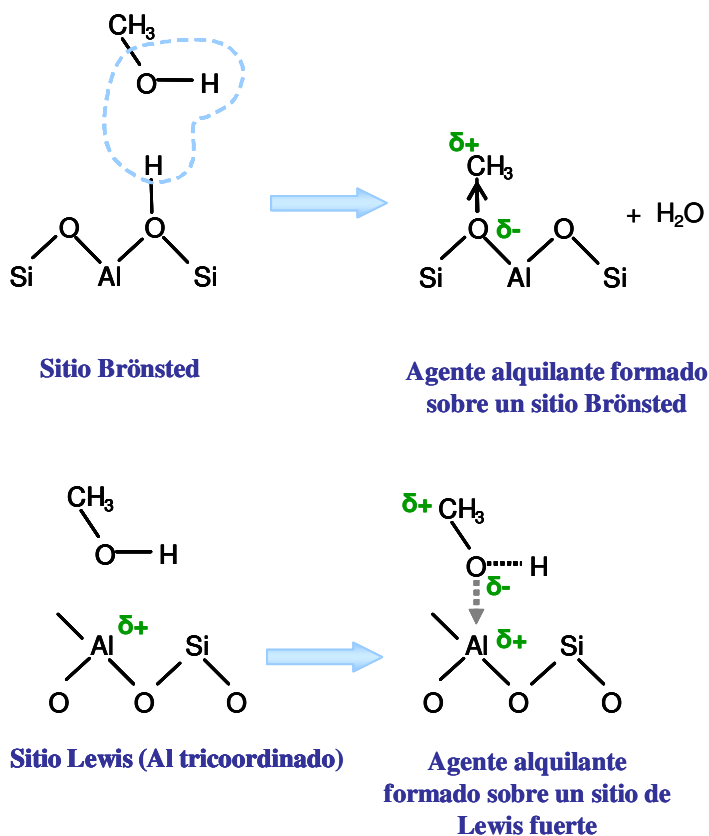


Figura VII-13. Formación del agente alquilante sobre los distintos sitios ácidos

Por consiguiente, en los mecanismos que se plantearán en adelante se considerará que el metanol se adsorbe preferencialmente sobre sitios ácidos protónicos.

Respecto al fenol, se ha propuesto en bibliografía que la adsorción es diferente según el tipo de sitio con el cual interacciona. Así, tal como se mencionó en el Capítulo V, la molécula de fenol se adsorbería sobre catalizadores básicos, tales como MgO, a través del oxígeno formando un ion fenolato, ya que la basicidad del O del catalizador permite la substracción del H del grupo OH del fenol. Sin embargo, la molécula de fenol puede interaccionar también mediante el átomo de oxígeno con sitios Lewis y en el caso de no existir un sitio próximo fuertemente básico, como ocurría en el caso del MgO, no se alcanzaría a romper el enlace O-H del fenol. Además, según la interacción

del anillo con la superficie del catalizador, el fenol puede adsorberse de manera casi vertical (ejemplo de adsorción sobre MgO) o más inclinado debido a la interacción de los electrones del anillo aromático con otros sitios ácidos superficiales (ejemplo de adsorción sobre SiO₂-Al₂O₃) [4]. Por otra parte, se ha informado [5] que el fenol se adsorbe planarmente sobre sitios ácidos protónicos debido a una fuerte interacción entre los electrones π del anillo bencénico con el sitio ácido superficial. En la Figura VII-14 se muestran los diferentes modos de adsorción de la molécula de fenol.

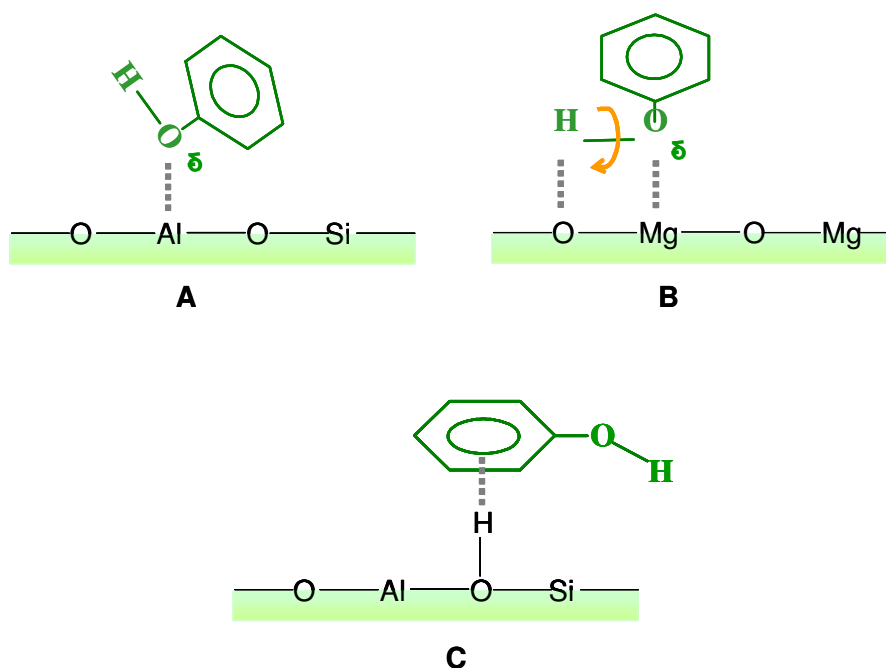


Figura VII-14. Modos de adsorción de fenol sobre: sitios Lewis de una zeolita o SiO₂-Al₂O₃ (A), sitios Lewis del MgO (B) y sitios ácidos de Brønsted (C).

Luego de identificar los distintos modos de adsorción de los reactivos involucrados en la reacción de alquilación y en base a los resultados catalíticos obtenidos podemos proponer que el fenol adsorbido sobre sitios ácidos Lewis puede ser atacado por el agente alquilante formado a partir de metanol y adsorbido sobre un sitio adyacente (preferentemente del tipo Brønsted) para dar anisol, *o*-cresol y *p*-cresol (todos

productos primarios de reacción). La selectividad hacia uno u otro producto dependerá, entre otras variables, de la fuerza del sitio ácido y de la interacción entre el sitio y el átomo de O del fenol. Así, mientras mayor sea esta interacción, se desfavorecerá la formación de anisol debido a la menor disponibilidad al ataque del O fenólico. En la Figura VII-15 se muestra el mecanismo propuesto para la formación de anisol, *o*- y *p*-cresol a partir de una molécula de fenol adsorbida sobre un sitio ácido de Lewis.

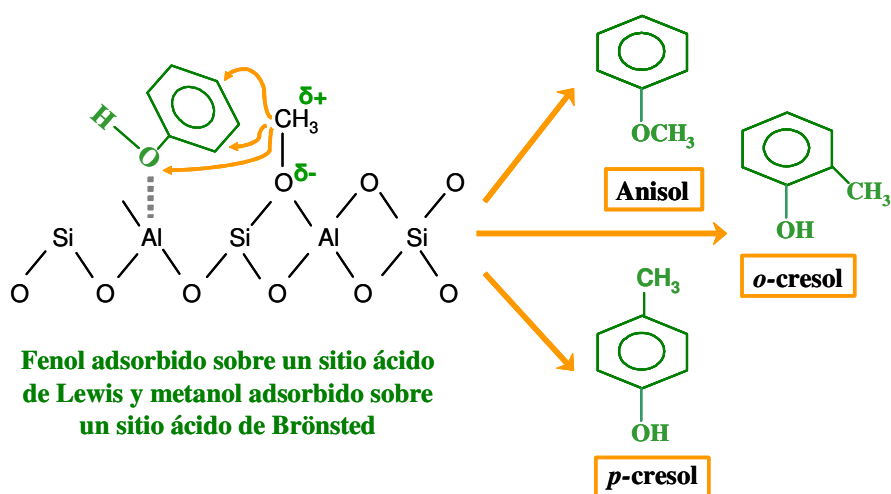


Figura VII-15. Mecanismo propuesto para la formación de anisol, *o*-cresol y *p*-cresol a partir de una molécula de fenol adsorbida sobre un sitio ácido de Lewis.

Adicionalmente, la molécula de fenol puede adsorberse sobre sitios ácidos de Brønsted y en este caso lo hace de manera planar con lo cual todas las posiciones del anillo al igual que el átomo de oxígeno, pueden ser atacadas por el agente alquilante adsorbido en un sitio próximo. Nuevamente, se pueden plantear los mecanismos correspondientes para la formación de anisol, *o*- y *p*-cresol (Figura VII-16) cuando se considera que la molécula de fenol se adsorbe sobre un sitio protónico.

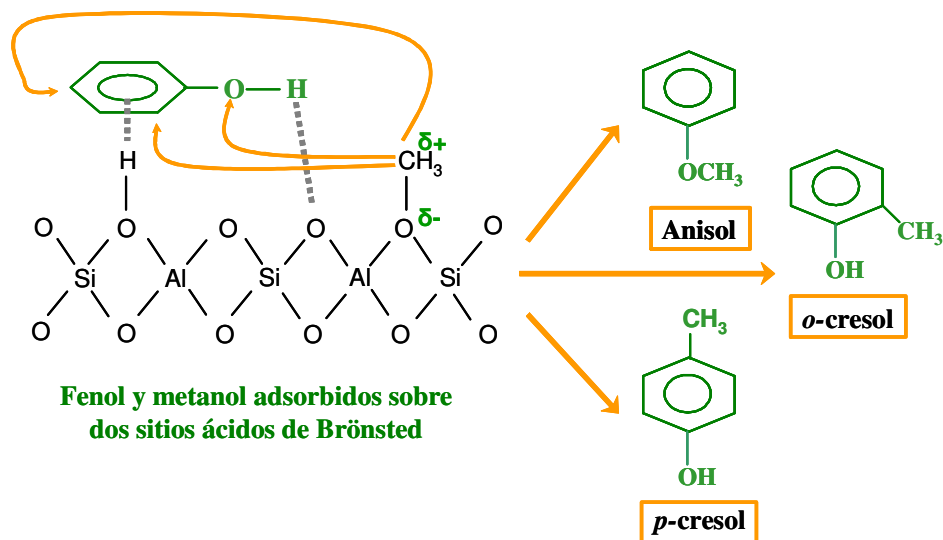


Figura VII-16. Mecanismo propuesto para la formación de anisol, *o*-cresol y *p*-cresol a partir de una molécula de fenol adsorbida sobre un sitio ácido de Brønsted.

De manera análoga, se pueden plantear los mecanismos correspondientes a la formación de productos dialquilados (xilenoles y metilanisoles) a partir de cresoles y anisol, respectivamente. A manera de ejemplo se esquematiza la obtención de 2,6-xilenol y 2,4-xilenol por alquilación de *o*-cresol con metanol en los casos en los que el fenol se adsorbe sobre sitios Lewis (Figura VII-17) y sobre sitios Brønsted (Figuras VII-18).

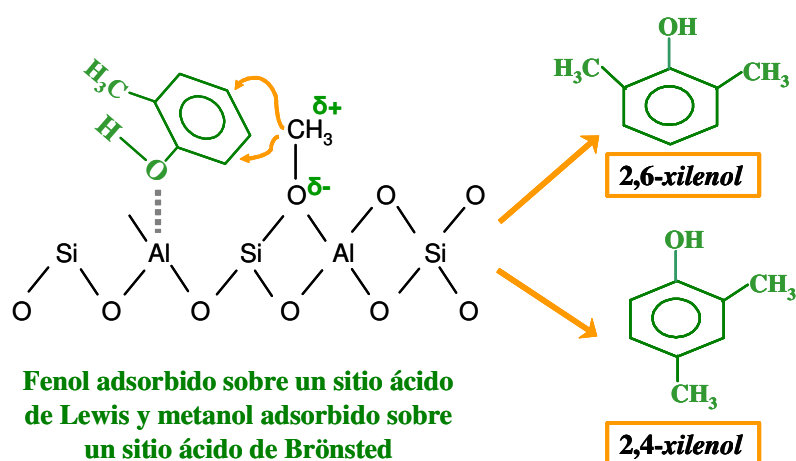


Figura VII-17. Mecanismo propuesto para la formación de 2,6- y 2,4-xilenol a partir de una molécula de *o*-cresol adsorbida sobre un sitio ácido de Lewis.

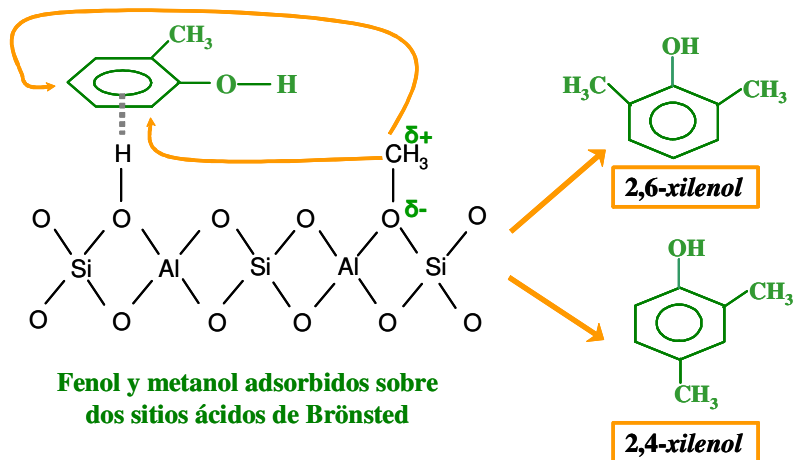


Figura VII-18. Mecanismo propuesto para la formación de 2,6- y 2,4-xilenol a partir de una molécula de *o*-cresol adsorbida sobre un sitio ácido de Brönsted.

De manera similar puede plantearse la obtención de 2,4-xilenol a partir de *p*-cresol adsorbido sobre ambos tipos de sitios ácidos y también la formación de metilanoles por C-alkilación del anisol previamente formado.

VII.4.3. Propuesta de un mecanismo tipo Hougen y Watson (H-W)

En base a los resultados de las experiencias cinéticas obtenidos para la zeolita HBEA se propondrá un mecanismo de reacción del tipo H-W que se ajuste a lo observado experimentalmente. El estudio se realizará sobre HBEA y no sobre MCM22, debido a que la zeolita MCM22 no estaría trabajando en control químico debido a su pequeño tamaño de poros según lo informado en el Capítulo VI.

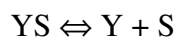
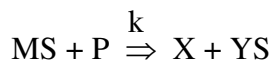
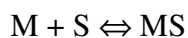
Para obtener la velocidad inicial de conversión de fenol, r_{fenol}^0 , se proponen tres mecanismos de reacción diferentes del tipo H-W:

- 1) Mecanismo de Rideal, en el cual el metanol se adsorbe sobre un sitio ácido y reacciona con fenol en fase gaseosa. Este mecanismo fue propuesto por otros autores [1] para explicar la cinética de orden 0 para metanol y de primer orden para fenol obtenida sobre zeolita HZSM5.
- 2) Mecanismo en el cual el fenol y el metanol se adsorben sobre un mismo tipo de sitio ácidos (mecanismo competitivo).
- 3) Mecanismo en el cual el fenol y el metanol se adsorben sobre sitios distintos con lo cual no compiten entre sí por un mismo sitio de adsorción (mecanismo no competitivo).

Mecanismo de Rideal

El metanol (M) se adsorbe sobre un sitio ácido (S). La molécula de metanol adsorbida (MS) reacciona luego con una molécula de fenol que se encuentra en la fase

gas (P) para dar un producto X que puede ser anisol, *o*- o *p*-cresol, y una molécula de agua (Y) la cual posteriormente se desorbe y pasa a la fase gas (Y).



Cabe remarcar que se ha planteado la reacción química superficial como irreversible ya que según el estudio termodinámico realizado (Anexo) se encontró que las reacciones globales eran esencialmente irreversibles, siendo reversibles, las adsorciones y desorciones de reactivos y productos.

Definimos las constantes de adsorción de la siguiente forma:

$$K_M = \frac{C_{MS}}{P_M \cdot C_S} \quad \text{Ecuación VII-13}$$

$$K_Y = \frac{C_{YS}}{P_Y \cdot C_S} \quad \text{Ecuación VII-14}$$

Donde,

K_M : constante de adsorción del metanol

K_Y : constante de adsorción del producto de reacción agua

P_M : presión parcial del metanol en la fase gas

P_X : presión parcial del producto de reacción en la fase gas

C_{MS} : concentración de especies metanol adsorbidas sobre un sitio S

C_{YS} : concentración del agua adsorbida sobre un sitio S

C_S : concentración de sitios activos libres

Suponiendo que la etapa limitante es la reacción química superficial se obtiene la siguiente expresión de la velocidad inicial de fenol, r_{fenol}^0 :

$$r_{fenol}^0 = k \cdot C_{MS} \cdot P_P \quad \text{Ecuación VII-15}$$

donde,

P_P : presión parcial de fenol en la fase gas

k : constante cinética

La concentración total de sitios del catalizador, C_T es:

$$C_T = C_S + C_{MS} + C_{YS} \quad \text{Ecuación VII-16}$$

y empleando las Ecuaciones VII-13 y VII-14, la concentración total de sitios nos queda:

$$C_T = C_S \cdot (1 + K_M \cdot P_M + K_Y \cdot P_Y) \quad \text{Ecuación VII-17}$$

Operando con las ecuaciones anteriores y considerando que para conversiones tendiendo a cero, la presión parcial de productos es prácticamente nula, se arriba a la siguiente expresión de velocidad:

$$r_{fenol}^0 = \frac{k \cdot C_T \cdot K_M \cdot P_M \cdot P_P}{(1 + K_M \cdot P_M)} \quad \text{Ecuación VII-18}$$

Si la constante de adsorción de metanol es elevada, la expresión de la Ecuación VII-18 puede escribirse en forma simplificada de la siguiente forma ($1 \ll K_M P_M$):

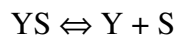
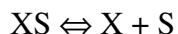
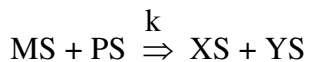
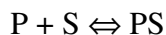
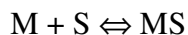
$$r_{fenol}^0 = k \cdot C_T \cdot P_P$$

Esta expresión se ajusta a lo obtenido experimentalmente con la zeolita HBEA (orden en metanol igual a 0 y en fenol igual a 1). No obstante, existen evidencias experimentales que sugieren que este mecanismo de Rideal no concuerda con lo que ocurre en nuestro sistema de reacción. En efecto, en el Capítulo IV se ha demostrado que cuando se alimenta únicamente metanol [$T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{Metanol}} = 0.0189 \text{ atm}$, $P_T = 1 \text{ atm}$, $W / F_{\text{Metanol}}^0 = 57.9 \text{ g h/mol}$] éste se adsorbe sobre los sitios ácidos presentes, activándose y formando una importante cantidad de productos de descomposición entre los cuales se destacan: dimetiléter, hidrocarburos lineales, alquenos, hidrocarburos aromáticos, etc. Sobre las zeolitas HY, HZSM5 y HBEA se obtuvieron conversiones de

metanol constantes durante las 4 h de reacción y mayores al 85 %, sobre SiO₂-Al₂O₃ la conversión de fenol alcanzada fue del 70 % mientras que sobre HPA/SiO₂ fue mayor al 90 %. No obstante, cuando los mismos catalizadores se ensayaron en la reacción de alquilación de fenol con metanol en fase gas [473 K, presión total: 1 atm, M/P = 2, $W / F_{fenol}^0 = 112$ g h / mol, $W / F_{Metanol}^0 = 56$ g h / mol] se observó que la conversión de metanol resultó menor a los valores obtenidos en ausencia de fenol. A manera de ejemplo, se señala que cuando se empleó HZSM5 en la reacción de alquilación de fenol con metanol se obtuvo una conversión de fenol inicial del 35 % y una conversión de metanol inicial del 71 %, la cual es significativamente menor que la obtenida alimentando únicamente metanol (85 %). Esta disminución en la conversión de metanol indicaría que el fenol disminuye de alguna forma el grado de adsorción del alcohol, con lo cual se descarta la posibilidad de que la molécula de fenol no se adsorba.

Mecanismo de adsorción competitiva de ambos reactivos

Este mecanismo puede expresarse según las siguientes etapas: i) adsorción de metanol (M) y fenol (P) sobre un mismo tipo de sitio (S), ii) reacción química superficial entre dos especies adsorbidas para dar un determinado producto de reacción adsorbido sobre la superficie (XS) junto con una molécula de agua también adsorbida (YS), iii) desorción del producto de reacción (X) y de la molécula de agua (Y).



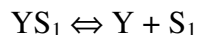
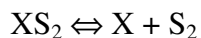
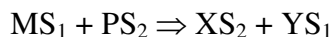
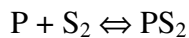
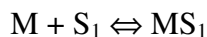
Definiendo las constantes de adsorción de manera análoga a la empleada en el mecanismo de Rideal y suponiendo que la reacción química entre las dos especies adsorbidas es la etapa controlante se arriba a la siguiente expresión cinética de r_{fenol}^0 :

$$r_{\text{fenol}}^0 = \frac{k \cdot C_T^2 \cdot K_M \cdot K_P \cdot P_M \cdot P_P}{(1 + K_M \cdot P_M + K_P \cdot P_P)^2} \quad \text{Ecuación VII-19}$$

Explorando la expresión anterior, se concluye que no se puede satisfacer los órdenes de fenol y metanol encontrados experimentalmente bajo ninguna suposición, lo cual hace que descartemos este modelo.

Mecanismo de adsorción no competitiva de ambos reactivos

Las etapas involucradas en este mecanismo son: la adsorción de metanol (M) sobre un tipo de sitio (S_1) y de fenol (P) sobre otro tipo de sitio (S_2), la reacción química superficial entre las dos especies adsorbidas para dar un determinado producto de reacción adsorbido sobre uno de los sitios (XS_2) y una molécula de agua adsorbida sobre el otro sitio, y finalmente la desorción de ambos productos de reacción (X e Y).



Nuevamente, luego de definir las constantes de adsorción (K_M , K_P , K_X y K_Y) como se explicó anteriormente y plantear los balances para ambos tipos de sitios activos, se arriba a la expresión de la velocidad de reacción para conversiones tendiendo a cero según este mecanismo propuesto:

$$r_{fenol}^0 = \frac{k \cdot C_T^{S1} \cdot C_T^{S2} \cdot K_M \cdot K_P \cdot P_M \cdot P_P}{(1 + K_M \cdot P_M) \cdot (1 + K_P \cdot P_P)} \quad \text{Ecuación VII-20}$$

donde:

C_T^{S1} : es la cantidad total de sitios del tipo 1

C_T^{S2} : es la cantidad total de sitios del tipo 2

K_M : constante de adsorción del metanol sobre sitios del tipo 1

K_P : constante de adsorción del fenol sobre sitios del tipo 2

El metanol, que es una molécula menos ácida que el fenol, se adsorberá mucho más fuertemente sobre los sitios ácidos que el fenol. Suponiendo $K_M P_M \gg \gg 1$ y $K_P P_P \ll \ll 1$, la expresión para la velocidad inicial de conversión de fenol se reduce a:

$$r_{fenol}^0 = k \cdot C_T^{S1} \cdot C_T^{S2} \cdot K_P \cdot P_P = k' \cdot P_P \quad \text{Ecuación VII-21}$$

La Ecuación VII-21 permite explicar los resultados observados experimentalmente (cinética de orden cero en metanol y primer orden en fenol para zeolita HBEA). Un mecanismo no competitivo sería compatible con la adsorción del metanol sobre los sitios ácidos de Brönsted presentes en la zeolita HBEA mientras que el fenol se adsorbería sobre los sitios ácidos de Lewis fuertes tal como se propone en la Figura VII-19.

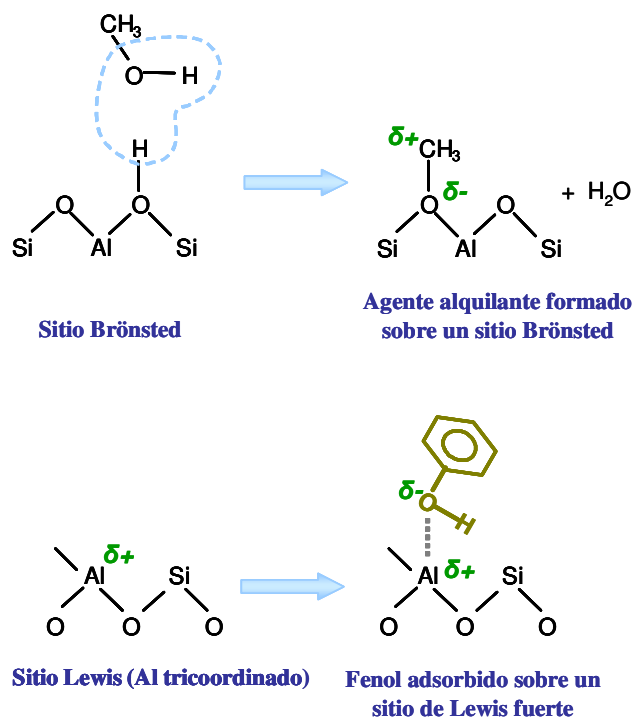


Figura VII-19. Modos de adsorción de metanol y fenol de acuerdo al mecanismo de reacción no competitivo propuesto para la zeolita HBEA.

Tal como se ha mencionado anteriormente, y como lo demuestran nuestros resultados experimentales, el metanol se adsorbería preferencialmente sobre sitios ácidos de tipo Brønsted para formar el agente alquilante que es el grupo metoxi. Por su parte, el fenol se adsorbería sobre los sitios de Lewis fuertes presentes en la zeolita HBEA, de acuerdo al modelo no competitivo propuesto anteriormente. En la Figura VII-20 se muestran los posibles productos obtenidos luego de la reacción entre ambos reactivos absorbidos y la regeneración de los sitios ácidos del catalizador.

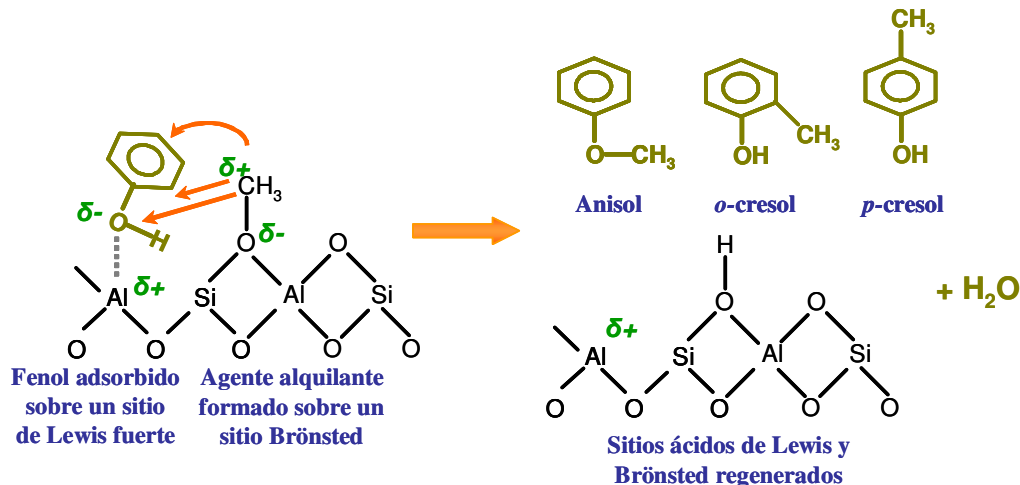


Figura VII-20. Esquema de reacción entre el agente alquilante y el fenol adsorbidos sobre distintos sitios ácidos de la zeolita HBEA

VII.5. Resumen del Capítulo VII

Se realizaron experiencias con algunos catalizadores preseleccionados (zeolitas HBEA y MCM22) de manera de obtener una expresión cinética que esté de acuerdo con los datos obtenidos en los ensayos catalíticos. Se eligió la zeolita HBEA debido a que fue la más activa de todos los sólidos ensayados y la zeolita MCM22 por su elevada *para*-selectividad.

Se planificaron experiencias a 473 K eligiendo el tiempo de contacto adecuado para cada catalizador de manera de obtener bajos niveles de conversión ($X_P(t=0) < 10\%$). El orden de reacción para el metanol obtenido sobre ambas muestras fue igual a cero, mientras que sobre HBEA el orden de reacción del metanol fue cercano a 1 y sobre MCM22 fue de aproximadamente 0.4. En ambos casos, el orden positivo obtenido para el fenol nos indica que las velocidades aumentan al incrementar la concentración de fenol en la alimentación. Por el contrario, las velocidades de reacción obtenidas sobre

ambos catalizadores resultaron independientes de la presión parcial de metanol en fase gas.

Con el objetivo de determinar las energías de activación aparentes se realizaron experiencias variando la temperatura de reacción entre 453 K y 493 K. Los valores de energías de activación aparentes obtenidas para el fenol sobre HBEA y MCM22 fueron 12.4 KCal/mol y 5.7 KCal/mol respectivamente. Además, la formación de cresoles (por C-alquilación) sobre ambos sólidos depende mucho más fuertemente de la temperatura de reacción que la formación de anisol (producto de la O-alquilación).

Por último, se propuso un mecanismo compatible con los resultados experimentales obtenidos sobre zeolita HBEA, el cual involucra la adsorción de metanol sobre un sitio ácido de Brønsted y la adsorción de fenol sobre un sitio ácido de Lewis. Así, mediante un mecanismo sencillo del tipo de Hougen y Watson se pudieron explicar los órdenes de fenol y metanol obtenidos experimentalmente con zeolita HBEA.

Referencias del Capítulo VII

- [1] E. Santacesaria, M. Di Serio, P. Ciambelli, D. Gelosa, S. Carrá, *Appl. Catal.* 64 (1990) 101.
- [2] E. Santacesaria, D. Grasso, D. Gelosa, S. Carrá, *Appl. Catal.* 64 (1990) 83.
- [3] R. Tleimat-Manzalji, D. Bianchi, G. Pajonk, *Appl. Catal. A: Gen.* 101 (1993) 339.
- [4] K. Tanabe, T. Nishizaki, in: G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins (Eds.), *Proceedings of Vol. 2, The Chemical Society, London, 1977*, p. 863.
- [5] K.V.R. Chary, K. Ramesh, G. Vidyasagar, V.V. Rao, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 198 (2003) 195.

VIII. CONCLUSIONES

VIII.1. Resumen y conclusiones

Tal como se mencionó en el Capítulo I de la presente Tesis, el *p*-cresol es un producto que no se produce en el país, aunque existen grandes plantas productoras a nivel mundial, radicadas principalmente en Europa, China, USA y Japón. En las mismas se obtiene actualmente el *p*-cresol partiendo de tolueno y por medio de una fusión alcalina de toluensulfonatos. Este procedimiento requiere de cuatro etapas y tiene como principales desventajas el empleo de ácidos y bases muy corrosivos y la inevitable formación de productos nocivos al medioambiente, tales como sulfito de sodio. Con el objetivo de desarrollar una tecnología más limpia y competitiva respecto del actual proceso para la obtención de *p*-cresol, se estudió en el presente Trabajo de Tesis la síntesis de este producto a partir de la alquilación de fenol con metanol en fase gas. Esta reacción se emplea en la actualidad para obtener *o*-cresol y 2,6-xilenol utilizando catalizadores básicos, preferencialmente MgO modificados, a temperaturas mayores de 673 K.

En esta Tesis se investigó inicialmente el efecto de las propiedades ácidas de diferentes sólidos sobre la actividad y selectividad de la reacción hacia la formación de cresoles, y en particular, de *p*-cresol. Los principales productos obtenidos fueron: anisol (producto de la O-alquilación de fenol con metanol), cresoles (*o*-, *m*- y *p*-cresol) formados por C-alquilación del fenol, xilenoles (formados por C-alquilación de cresoles) y metilanoles (formados por C-alquilación de anisol u O-alquilación de cresoles). En todos los casos, se observó la presencia de dimetiléter, producto de la deshidratación del metanol sobre sitios ácidos, entre los productos de reacción.

Se ensayaron a 473 K varios catalizadores (zeolitas HBEA, HY, HZSM5, NaY,

NaZSM5 y materiales no zeolíticos SiO₂-Al₂O₃, HPA/SiO₂ y AlMCM41) con diferencias marcadas en sus propiedades ácidas y estructurales. Un estudio detallado nos permitió arribar finalmente al complejo esquema de reacción mostrado en el Capítulo V, de donde se concluye que los cresoles en general, y *p*-cresol en particular, se obtienen mediante dos vías:

- por C-alkilación directa de fenol
- por transformación del anisol formado por O-alkilación de fenol.

Respecto de esta última vía de obtención, se encontró mediante experiencias adicionales alimentando anisol puro, anisol con fenol y anisol con metanol, que la transformación de anisol en cresoles es promovida esencialmente por la presencia de fenol en el medio reaccionante. De esta manera, se demostró que no es un rearrreglo interno del anisol lo que conduce a grandes cantidades de cresoles, sino una alquilación de fenol con anisol.

Los resultados catalíticos obtenidos en el Capítulo V nos permitieron concluir que se requieren sitios fuertemente ácidos, tanto Lewis como Brønsted, para llevar a cabo la reacción a 473 K. Catalizadores que contienen sólo sitios ácidos de Lewis débiles, tal como es el caso de la zeolita NaY, resultaron inactivos a 473 K. Adicionalmente, catalizadores con sitios de acidez moderada, tanto Lewis como Brønsted, mostraron también ser muy poco activos en estas condiciones de reacción. La escasa actividad de la zeolita NaY, se atribuyó a que los sitios ácidos de Lewis débiles no activarían el metanol para formar la especie metoxi, que es el agente alquilante de la reacción. Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos en experiencias alimentando únicamente metanol. En efecto, la conversión de metanol sobre los sólidos que contienen sitios de acidez moderada o fuerte (HY, HBEA, HZSM5, SiO₂-Al₂O₃, HPA/SiO₂) fue de 70-90 % mientras que sobre NaY y AlMCM41 alcanzó sólo un 20 %

y 5 % respectivamente. Por lo tanto, para que la alquilación de fenol con metanol sea efectiva se requieren sólidos conteniendo sitios ácidos fuertes. No obstante, el catalizador HPA/SiO₂, que contiene sólo sitios ácidos de Brönsted muy fuertes formó principalmente anisol produciendo cantidades menores de *p*-cresol. Por otra parte, las zeolitas HY y HBEA, que contienen una alta densidad de sitios ácidos fuertes tanto de Lewis como de Brönsted, resultaron muy activas en la producción de cresoles pero la zeolita HY desactivó rápidamente durante la reacción. La velocidad de conversión de fenol resultó menor sobre HZSM5 que sobre HY o HBEA debido a que sobre HZSM5 la reacción fue controlada por la difusión intracristalina. Además, la distribución de productos fue diferente sobre HZSM5 que sobre HY o HBEA debido a que la estructura característica de la HZSM5 con sus poros estrechos impidió la formación de intermediarios voluminosos involucrados tanto en la alquilación de cresoles para dar xilenoles como en la desproporción del anisol para formar fenol y metilanosoles. Sin embargo, no se favoreció la formación de *p*-cresol por selectividad de forma sobre HZSM5, siendo la distribución de los isómeros de cresol similar tanto sobre HZSM5 como sobre HBEA. Es decir, si bien la zeolita HZSM5 mostró un comportamiento diferenciado de los demás sólidos debido a sus estrechos canales, este efecto de selectividad de forma sólo disminuyó la formación de moléculas dialquiladas voluminosas y/o la transformación de anisol en cresoles, la cual es una reacción que involucra intermediarios voluminosos, no provocando ninguna distinción entre los isómeros de cresol.

Experiencias realizadas a temperaturas mayores de 473 K empleando los mismos catalizadores mostraron que las zeolitas HBEA y HZSM5 convierten casi totalmente el fenol a 673 K, favoreciendo la formación de productos de reacción secundarios tales como *m*-cresol y xilenoles. Esto nos permite concluir que la

temperatura más favorable para la obtención de *p*-cresol con estos catalizadores fue 473 K, ya que un aumento de la temperatura favorece la conversión de este producto primario en otros secundarios. Los catalizadores que resultaron muy pocos activos a 473 K (NaY, NaZSM5 y AlMCM41) mostraron una mayor actividad a 673 K. Particularmente, la zeolita NaY fue el único sólido ensayado que no desactivó durante las 4 h de reacción. Este comportamiento particular de la zeolita NaY, puede atribuirse al hecho que no presente sitios ácidos de Brönsted en su estructura, los cuales serían los principales responsables de la formación de residuos carbonosos. Adicionalmente, esta zeolita fue la única que permitió obtener una relación *p*-cresol/*o*-cresol > 1. Sin embargo, no se obtuvieron rendimientos elevados sobre esta zeolita (para $W/F_p^0 = 224$ g h/mol se obtuvo a 773 K una conversión inicial de fenol de 30 % y un rendimiento hacia *p*-cresol del 12 %).

Con el objetivo de encontrar catalizadores *p*-selectivos se propuso: *i*) modificar post-síntesis catalizadores previamente seleccionados ya sea variando la naturaleza, distribución y fuerza de los sitios ácidos o modificando sus tamaños de boca de poros, *ii*) sintetizar nuevos catalizadores que promuevan la formación selectiva de *p*-cresol. Según la primera propuesta, se modificó la acidez superficial de NaY y HZSM5 mediante el agregado de Zn^{+2} y se logró un estrechamiento de la boca de poros de la zeolita HZSM5 por la incorporación de Sb_2O_3 . Con estos nuevos catalizadores modificados post-sintéticamente se logró incrementar la selectividad hacia *p*-cresol, aunque los rendimientos obtenidos son aún bajos para que la implementación industrial resulte competitiva.

Finalmente, se sintetizó zeolita MCM22, la cual posee un tamaño de poros menor a los de los demás sólidos ácidos ensayados. Este catalizador resultó altamente *para*-selectivo, obteniéndose rendimientos hacia *p*-cresol muy superiores a los

informados en bibliografía para la reacción de alquilación de fenol con metanol en fase gas. La C-alquilación estuvo favorecida respecto de la O-alquilación, obteniéndose siempre, aún bajo distintas condiciones de reacción, muy baja selectividad hacia anisol. Dentro de los productos obtenidos por alquilación del anillo aromático (cresoles), sobre MCM22 se obtuvieron relaciones p -cresol/ o -cresol > 4 para conversiones de fenol de hasta 80 %. Cabe recordar que sobre todos los demás catalizadores ácidos ensayados, la relación p -cresol/ o -cresol fue cercana a 0.5 y no se ha informado en bibliografía la obtención de cresoles en proporción p -cresol/ o -cresol > 1 para niveles de conversión significativos. Adicionalmente, es importante remarcar que para un 90 % de conversión de fenol, se obtuvo un 90 % de cresoles que son los productos primarios más valiosos que pueden obtenerse mediante esta reacción. Además de p -cresol, que fue el producto mayoritario ($S_{p\text{-cresol}} = 65\%$ para $X_P = 90\%$), se obtuvo 20 % de o -cresol, el cual también es un valioso producto empleado en numerosas síntesis de Química Fina, y sólo pequeñas cantidades de m -cresol, cuya separación del p -cresol es costosa debido a la proximidad de sus puntos de ebullición.

Al calcular las velocidades iniciales de formación de los distintos productos sobre MCM22 se encontró que, efectivamente, existen diferencias notables entre las velocidades de formación de anisol, o - y p -cresol ($r_{p\text{-cresol}}^o/r_{\text{anisol}}^o = 7.6$ y $r_{p\text{-cresol}}^o/r_{o\text{-cresol}}^o = 4.1$) demostrando así que la producción de p -cresol se encuentra claramente favorecida sobre MCM22. Esto se atribuye a la diferencia en las difusividades de los distintos compuestos dentro de los estrechos canales de la zeolita. De hecho, la zeolita MCM22 posee una estructura con dos sistemas de poros independientes entre sí: uno definido por canales sinusoidales accesibles a través de aperturas de 10 miembros ($4.0 \times 5.5 \text{ \AA}$ y $4.1 \times 5.1 \text{ \AA}$) y el otro incluye supercavidades con un diámetro interno de 7.1 \AA definido por anillos de 12 miembros y una altura de 18.2 \AA pero cuyo acceso es a través

de seis anillos de 10 miembros. Estas características hacen que la zeolita MCM22 pueda provocar un efecto importante de selectividad de forma ya que las dimensiones de los canales son muy similares a los tamaños de las moléculas que intentamos formar. Debido a la diferencia en el tamaño de las moléculas de anisol, *o*-cresol y *p*-cresol, se concluye que el *p*-cresol puede difundir mejor dentro de estos estrechos canales de la zeolita MCM22, a diferencia de lo que ocurría cuando se estudió la zeolita HZSM5.

De esta forma, empleando MCM22 se lograron rendimientos del 60 % hacia *p*-cresol (para una conversión de fenol del 90 %) lo cual hace mucho más rentable la producción de este compuesto por alquilación de fenol con metanol en fase gas que lo informado hasta el momento, evitando a la vez el uso de catálisis homogénea utilizando ácidos y bases fuertes, que es el método empleado en la actualidad para producir *p*-cresol.

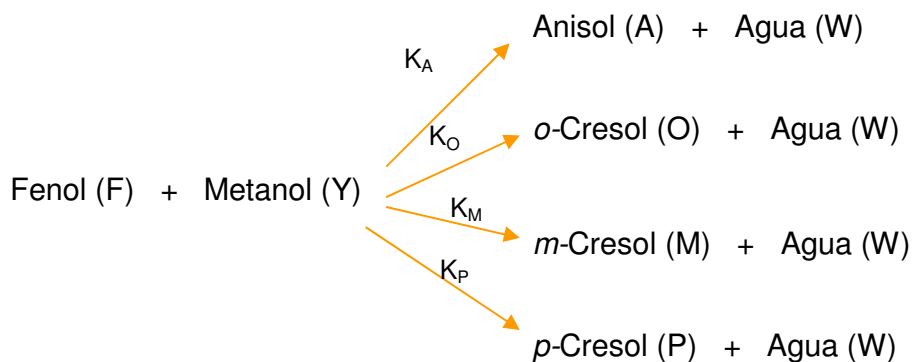
VIII.2. Tareas futuras

Aunque al emplear zeolita MCM22, se mejoró notablemente la *p*-selectividad, es factible aumentar los rendimientos obtenidos mediante distintas modificaciones aplicables a este sólido. Por ejemplo, se puede tratar de desactivar selectivamente la superficie externa, donde existen sitios no selectivos y donde probablemente se formen las moléculas más voluminosas y/o carbón. Por otro lado, se debe destacar que la desactivación en reacción de la zeolita MCM22 fue tan importante como la observada para todos los catalizadores ácidos ensayados en esta Tesis. En experiencias futuras, se planea hacer un estudio profundo del mecanismo de desactivación que tiene lugar sobre MCM22 de manera de poder identificar si el coque se forma realmente en las cavidades externas o no y así tratar de mejorar el comportamiento de este sólido haciéndolo más estable.

ANEXO

Estudio termodinámico de la alquilación de fenol con metanol

El sistema planteado para realizar el estudio termodinámico de la alquilación de fenol con metanol involucra 4 reacciones en paralelo: en presencia de metanol, el anillo bencénico del fenol puede ser alquilado para formar *o*-, *m*- y *p*-cresol (C-alquilación) mientras que también puede ocurrir una O-alquilación, en la cual el metanol ataca al grupo OH para formar anisol.



Nuestro objetivo será calcular las conversiones y composiciones en el equilibrio para distintas condiciones de reacción. Para ello, necesitamos conocer las energías libres de Gibbs para cada reacción la cual está directamente relacionada con el valor de la constante de equilibrio según:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_{eq}$$

donde,

ΔG : energía libre de Gibbs

R: constante universal de los gases

T: temperatura

K_{eq} : constante de equilibrio

Para relacionar luego las constantes de equilibrio con las composiciones planteamos los balances de masa para todas las especies. Si se alimenta una solución de metanol y fenol de relación molar R ($R = F_Y^o/F_F^o$), en el equilibrio se pueden plantear los siguientes balances de masas:

$$F_T^o = F_T = F_F^o (1+R)$$

$$F_F = F_F^o - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4$$

$$F_Y = F_Y^o - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 = R \cdot F_F^o - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4$$

$$F_A = F_A^o + \xi_1$$

$$F_O = F_O^o + \xi_2$$

$$F_M = F_M^o + \xi_3$$

$$F_P = F_P^o + \xi_4$$

$$F_W = F_W^o + \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4$$

Donde:

F_i^o = caudal molar inicial de la especie i

F_i = caudal molar de la especie i

F_T = caudal molar total

ξ_1 = grado de avance de la reacción de formación de anisol

ξ_2 = grado de avance de la reacción de formación de *o*-cresol

ξ_3 = grado de avance de la reacción de formación de *m*-cresol

ξ_4 = grado de avance de la reacción de formación de *p*-cresol

Llamando ξ al grado de avance total, se puede escribir:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4$$

La relación entre cada grado de avance y la fracción molar de un determinado producto viene dada por:

$$y_A = \frac{\zeta_1}{F_T^0}$$

$$y_O = \frac{\zeta_2}{F_T^0}$$

$$y_M = \frac{\zeta_3}{F_T^0}$$

$$y_P = \frac{\zeta_4}{F_T^0}$$

donde,

y_A = fracción molar de anisol

y_O = fracción molar de *o*-cresol

y_M = fracción molar de *m*-cresol

y_P = fracción molar de *p*-cresol

La relación entre cada grado de avance y la conversión hacia cada producto se puede escribir:

$$x_1 = \frac{\zeta_1}{F_F^0}$$

$$x_2 = \frac{\zeta_2}{F_F^0}$$

$$x_3 = \frac{\zeta_3}{F_F^0}$$

$$x_4 = \frac{\zeta_4}{F_F^0}$$

donde,

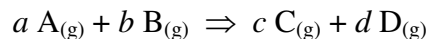
x_1 = fracción molar de anisol

x_2 = fracción molar de *o*-cresol

x_3 = fracción molar de *m*-cresol

x_4 = fracción molar de *p*-cresol

La constante de equilibrio para una reacción genérica:



se expresa en función de las fugacidades de cada uno de los reactivos y productos que intervienen en dicha reacción:

$$K = \frac{\left(\frac{f}{f^0}\right)_C^c \cdot \left(\frac{f}{f^0}\right)_D^d}{\left(\frac{f}{f^0}\right)_A^a \cdot \left(\frac{f}{f^0}\right)_B^b}$$

donde,

f : es la fugacidad de cada componente

f^0 : es la fugacidad de cada componente en estado estándar

a, b, c, d : coeficientes estequiométricos de los compuestos A, B, C y D respectivamente.

La fugacidad de un componente se relaciona con su presión parcial (P_i) mediante el coeficiente de fugacidad (γ_i) tal como se expresa a continuación:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{P_i}$$

Reemplazando, la constante de equilibrio puede escribirse en función de las presiones parciales de cada componente de la siguiente manera:

$$K = \frac{\left(\frac{P_C \cdot \gamma_C}{P^0}\right)^c \cdot \left(\frac{P_D \cdot \gamma_D}{P^0}\right)^d}{\left(\frac{P_A \cdot \gamma_A}{P^0}\right)^a \cdot \left(\frac{P_B \cdot \gamma_B}{P^0}\right)^b} = \left(\frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}\right) \frac{\left(\frac{P_C}{P^0}\right)^c \cdot \left(\frac{P_D}{P^0}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^0}\right)^a \cdot \left(\frac{P_B}{P^0}\right)^b} = K_\gamma \cdot K_P$$

donde K_P es la constante de equilibrio expresada en función de las presiones parciales y

K_γ representa la relación de los coeficientes de fugacidad para los distintos compuestos.

Cabe remarcar que se consideró que la productoria de las fugacidades molares parciales

de la mezcla puede ser aproximada por la productoria de las fugacidades de los componentes gaseosos puros. Finalmente, si consideramos que $K\gamma$ es próxima a la unidad podemos expresar las constantes de equilibrio como la productoria de las presiones parciales de los reactivos y productos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos.

Teniendo en cuenta estas suposiciones, a continuación se explicitan las constantes de equilibrio para cada reacción involucrada en nuestro esquema:

$$K_a = \frac{P_A \cdot P_W}{P_F \cdot P_Y} = \frac{y_A \cdot P_T \cdot y_W \cdot P_T}{y_F \cdot P_T \cdot y_Y \cdot P_T} = \frac{y_A \cdot y_W}{y_F \cdot y_Y}$$

$$K_o = \frac{P_O \cdot P_W}{P_F \cdot P_Y} = \frac{y_O \cdot P_T \cdot y_W \cdot P_T}{y_F \cdot P_T \cdot y_Y \cdot P_T} = \frac{y_O \cdot y_W}{y_F \cdot y_Y}$$

$$K_m = \frac{P_M \cdot P_W}{P_F \cdot P_Y} = \frac{y_M \cdot P_T \cdot y_W \cdot P_T}{y_F \cdot P_T \cdot y_Y \cdot P_T} = \frac{y_M \cdot y_W}{y_F \cdot y_Y}$$

$$K_p = \frac{P_P \cdot P_W}{P_F \cdot P_Y} = \frac{y_P \cdot P_T \cdot y_W \cdot P_T}{y_F \cdot P_T \cdot y_Y \cdot P_T} = \frac{y_P \cdot y_W}{y_F \cdot y_Y}$$

donde:

K_A = constante de equilibrio para la formación de anisol

K_O = constante de equilibrio para la formación de o-cresol

K_M = constante de equilibrio para la formación de m-cresol

K_P = constante de equilibrio para la formación de p-cresol

P_A = Presión parcial de anisol

P_O = Presión parcial de o-cresol

P_M = Presión parcial de m-cresol

P_P = Presión parcial de p-cresol

P_F = Presión parcial de fenol

P_Y = Presión parcial de metanol

P_W = Presión parcial de agua

P_T = Presión total

y_A = fracción molar de anisol

y_O = fracción molar de *o*-cresol

y_M = fracción molar de *m*-cresol

y_P = fracción molar de *p*-cresol

y_F = fracción molar de fenol

y_Y = fracción molar de metanol

y_W = fracción molar de agua

Los datos termodinámicos a 298 K (energías libres de Gibbs, entalpías de formación y entropías) para los distintos compuestos que participan de las reacciones antes especificadas fueron tomados de Stull [1] y se informan en la Tabla 1.

Tabla 1- Entalpías, entropías y energías libres de formación

Compuesto	ΔH° (Cal/mol)	ΔS° (Cal/mol K)	ΔG° (Cal/mol)
fenol	-23030	75.43	24.75
metanol	-48080	57.29	10.49
anisol*	-16217	86.22	31.52
<i>o</i> -cresol	-30740	85.47	31.15
<i>m</i> -cresol	-31630	85.27	29.27
<i>p</i> -cresol	-29970	83.09	29.75
agua	-57800	45.11	8.03

* valores extraídos de www.webbook.nist.gov/chemistry

Los calores específicos a distintas temperaturas fueron también tomados de Stull [1]. Se determinó la relación de cada uno de ellos con la temperatura obteniéndose las siguientes funcionalidades:

$$cp_i = a \cdot T^2 + b \cdot T + c$$

siendo a, b y c constantes propias de cada compuesto y estando T expresada en K.

Dichas constantes obtenidas al graficar los datos de cp para distintas temperaturas, se informan en la Tabla 2 junto con el coeficiente de correlación resultante.

Tabla 2- Coeficientes de correlación de los calores específicos con la temperatura

Compuesto	a	b	c	Coefficiente de correlación R^2
Fenol	$-4.5138 \cdot 10^{-5}$	0.10149	-1.262	0.99919
Metanol	$-6.9149 \cdot 10^{-6}$	0.024657	3.6888	0.99966
Anisol	$-6.6437 \cdot 10^{-5}$	0.13219	-2.3182	0.99995
<i>o</i> -Cresol	$-4.3391 \cdot 10^{-5}$	0.10886	2.8112	0.99914
<i>m</i> -Cresol	$-4.8171 \cdot 10^{-5}$	0.11679	-0.72119	0.99892
<i>p</i> -Cresol	$-4.6008 \cdot 10^{-5}$	0.11365	0.21725	0.99917
Agua	$1.0987 \cdot 10^{-6}$	$1.2141 \cdot 10^{-3}$	7.5558	0.99936

Estas funcionalidades obtenidas para los cp son válidas para temperaturas entre 298 K y 1000 K, excepto en el caso del anisol (rango de validez 388 K a 498 K).

Para una determinada reacción se pueden calcular la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs según:

$$\Delta H_r = \sum (v_p \cdot \Delta H_p - v_r \cdot \Delta H_r)$$

$$\Delta S_r = \sum (v_p \cdot \Delta S_p - v_r \cdot \Delta S_r)$$

$$\Delta G_r = \sum (v_p \cdot \Delta G_p - v_r \cdot \Delta G_r)$$

donde la sumatoria se extiende a todos los reactivos (simbolizados con subíndice r) y productos (simbolizados con subíndice p) de la reacción en cuestión.

Los valores de ΔH , ΔS y ΔG a distintas temperaturas se obtuvieron utilizando las siguientes relaciones termodinámicas:

$$\Delta H_{(T)} = \Delta H_{(T^o)} + \int_{T^o}^T \Delta cp dt$$

$$\Delta S_{(T)} = \Delta S_{(T^o)} + \int_{T^o}^T \frac{\Delta cp}{T} dt$$

$$\Delta G_{(T)} = \Delta H_{(T^o)} - T \cdot \Delta S_{(T)}$$

donde Δcp , es función de la temperatura y puede calcularse a partir de los cp de los compuestos puros involucrados en la reacción:

$$\Delta cp = \sum (v_p \cdot cp_p - v_r \cdot cp_r)$$

el subíndice p indica productos de reacción y r , reactivos.

Los valores de ΔH y ΔS a 298, 473 y 673 K para las reacciones involucradas en este estudio se muestran en la Tabla 3 y 4.

Tabla 3- Entalpías de reacción a 298, 473 y 673 K [Cal/mol]

Reacción	ΔH_r (298K)	ΔH_r (473K)	ΔH_r (673K)
Fenol + Metanol \rightarrow Anisol + Agua	-2907	-1465	-25
Fenol + Metanol \rightarrow <i>o</i> -Cresol + Agua	-17430	-16866	-16473
Fenol + Metanol \rightarrow <i>m</i> -Cresol + Agua	-18320	-17713	-17146
Fenol + Metanol \rightarrow <i>p</i> -Cresol + Agua	-16660	-16330	-16119

Tabla 4- Entropías de reacción a 298, 473 y 673 K [Cal/mol K]

Reacción	ΔS_r (298K)	ΔS_r (473K)	ΔS_r (673K)
Fenol + Metanol \rightarrow Anisol + Agua	-1.39	2.42	4.98
Fenol + Metanol \rightarrow <i>o</i> -Cresol + Agua	-2.14	-0.63	0.08
Fenol + Metanol \rightarrow <i>m</i> -Cresol + Agua	-2.34	-0.73	0.28
Fenol + Metanol \rightarrow <i>p</i> -Cresol + Agua	-4.52	-3.63	-3.25

Con los valores de ΔH_r y ΔS_r obtenidos para cada reacción se calcularon los correspondientes valores de energía libre de Gibbs (ΔG_r). A partir de dichos ΔG_r se obtuvieron los valores de las constantes de equilibrio para $T = 473$ K y 673 K y se informan en la Tabla 5.

Tabla 5- Constantes de equilibrio 473 y 673 K

Reacción	Constante de equilibrio 473K	Constante de equilibrio 673K
Fenol + Metanol \rightarrow Anisol + Agua	16	12
Fenol + Metanol \rightarrow <i>o</i> -Cresol + Agua	$4.54 \cdot 10^7$	$2.33 \cdot 10^5$
Fenol + Metanol \rightarrow <i>m</i> -Cresol + Agua	$1.06 \cdot 10^8$	$4.26 \cdot 10^5$
Fenol + Metanol \rightarrow <i>p</i> -Cresol + Agua	$5.65 \cdot 10^6$	$3.34 \cdot 10^4$

Debido a que el metanol interviene en reacciones de alquilación sucesivas para formar compuestos mono, di y trialquilados y además reacciona paralelamente para formar olefinas, dimetiléter, hidrocarburos, etc, se utilizará una solución de alimentación de relación molar Metanol/Fenol (M/P) = 2. Se calculó la conversión de fenol en el equilibrio y la distribución de productos para distintas temperaturas de

reacción (Tabla 5). Para temperaturas comprendidas entre 253 y 723 K, la conversión de fenol en el equilibrio resultó siempre del 100 %.

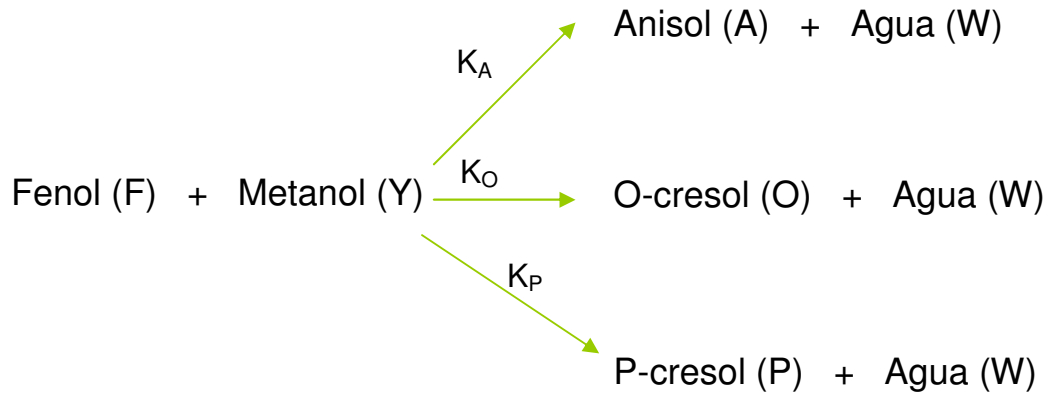
Tabla 6- Conversión de equilibrio y fracciones molares calculados a 473 y 673 K

Temperatura	Conversión de fenol de equilibrio	Fracción molar anisol	Fracción molar <i>o</i>-cresol	Fracción molar <i>m</i>-cresol	Fracción molar <i>p</i>-cresol
473 K	1	$1.0237 \cdot 10^{-7}$	0.2885	0.6755	0.0359
673 K	1	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0.3350	0.6140	0.0480

De los valores obtenidos en equilibrio termodinámico, puede concluirse que esta reacción no posee limitaciones termodinámicas y que además, el producto más favorecido tanto a 473 K como a 673 K es el *m*-cresol, siendo la formación de anisol notablemente desfavorecida.

Cabe destacar que como para cada una de las reacciones planteadas el Δv es igual a 0 (el número de moles de reactivos es igual al de productos) dichas reacciones serán insensibles a un cambio en la presión total del sistema y/o un agregado de gas inerte.

Si bien termodinámicamente el *m*-cresol es el producto más favorecido durante la alquilación de fenol con metanol, la capacidad direccionante del grupo OH en la molécula de fenol tiende a ubicar a los sustituyentes en posición *orto* y/o *para* por lo que la posición *meta* no estará favorecida para un ataque electrofílico. Por este motivo se calculó la distribución de productos en el equilibrio sin considerar la reacción de formación del *m*-cresol. Ahora el esquema de reacción sería:



Si se alimenta una solución de metanol y fenol de relación molar R, en el equilibrio se pueden plantear los balances de masas para todas las especies:

$$F_F = F_F^o - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3$$

$$F_Y = F_Y^o - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 = R \cdot F_F^o - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3$$

$$F_A = F_A^o + \xi_1$$

$$F_O = F_O^o + \xi_2$$

$$F_P = F_P^o + \xi_3$$

Llamando ξ al grado de avance total, se puede escribir:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3$$

Considerando las mismas hipótesis que en el caso anterior, las constantes de equilibrio pueden escribirse:

$$K_a = \frac{P_A \cdot P_W}{P_F \cdot P_Y} = \frac{y_A \cdot P_T \cdot y_W \cdot P_T}{y_F \cdot P_T \cdot y_Y \cdot P_T} = \frac{y_A \cdot y_W}{y_F \cdot y_Y}$$

$$K_o = \frac{P_O \cdot P_W}{P_F \cdot P_Y} = \frac{y_O \cdot P_T \cdot y_W \cdot P_T}{y_F \cdot P_T \cdot y_Y \cdot P_T} = \frac{y_O \cdot y_W}{y_F \cdot y_Y}$$

$$K_p = \frac{P_P \cdot P_W}{P_F \cdot P_Y} = \frac{y_P \cdot P_T \cdot y_W \cdot P_T}{y_F \cdot P_T \cdot y_Y \cdot P_T} = \frac{y_P \cdot y_W}{y_F \cdot y_Y}$$

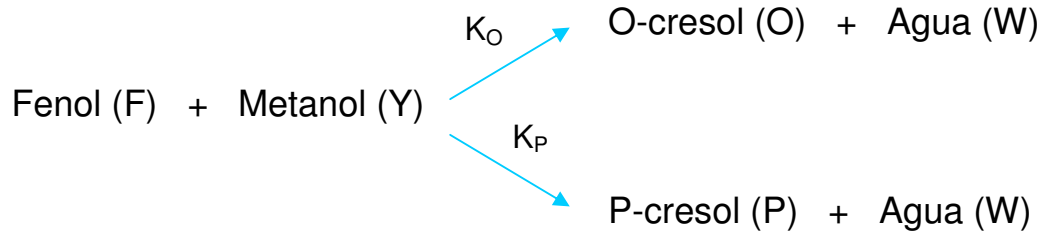
Los valores de las constantes de equilibrio para $T = 473 \text{ K}$ y 673 K fueron informados anteriormente en la Tabla 4. Con dichos valores se calculó la conversión de equilibrio y los valores de las fracciones molares para los distintos productos de reacción, considerando que la relación molar R de metanol a fenol en la alimentación fue de 2. Estos resultados se informan en la Tabla 7. En estas condiciones la conversión de fenol en el equilibrio sigue siendo del 100 %, mientras que las fracciones molares en el equilibrio son: $y_{o\text{-cresol}}$, 0.89 ($T = 473 \text{ K}$) y 0.87 ($T = 673 \text{ K}$); $y_{p\text{-cresol}}$ 0.11 ($T = 473 \text{ K}$) y 0.12 ($T = 673 \text{ K}$) y y_{anisol} son menores a 10^{-5} a ambas temperaturas. La distribución de productos en ese rango de temperatura se vio levemente modificada mostrando un pequeño incremento del $y_{p\text{-cresol}}$ con la temperatura.

Tabla 7- Conversión de equilibrio y fracciones molares calculados a 473 y 673 K

Temperatura	Conversión de fenol de equilibrio	Fracción molar anisol	Fracción molar <i>o</i>-cresol	Fracción molar <i>p</i>-cresol
473 K	1	$3.155 \cdot 10^{-7}$	0.8891	0.1107
673 K	1	$4.693 \cdot 10^{-5}$	0.8745	0.1254

Nuevamente se concluye que la formación de anisol sería despreciable frente a formación de cresoles. En cuanto a los cresoles, se observa que la formación del isómero *orto* está más favorecida termodinámicamente que la del isómero *para*.

Finalmente, se propuso estudiar la relación entre los isómeros de cresol obtenidos experimentalmente en forma significativa (*o*-cresol y *p*-cresol) para lo cual se postula un esquema de reacción partiendo de los mismos reactivos pero considerando a estos dos cresoles como únicos productos.



Si se alimenta una solución de metanol y fenol de relación molar R, en el equilibrio se pueden plantear los balances de masas para todas las especies:

$$F_F = F_F^\circ - \xi_1 - \xi_2$$

$$F_Y = F_Y^\circ - \xi_1 - \xi_2 = R \cdot F_F^\circ - \xi_1 - \xi_2$$

$$F_O = F_O^\circ + \xi_1$$

$$F_P = F_P^\circ + \xi_2$$

Llamando ξ al grado de avance total, se puede escribir:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2$$

Las constantes de equilibrio pueden escribirse:

$$K_O = \frac{P_O \cdot P_W}{P_F \cdot P_Y} = \frac{y_O \cdot P_T \cdot y_W \cdot P_T}{y_F \cdot P_T \cdot y_Y \cdot P_T} = \frac{y_O \cdot y_W}{y_F \cdot y_Y}$$

$$K_P = \frac{P_P \cdot P_W}{P_F \cdot P_Y} = \frac{y_P \cdot P_T \cdot y_W \cdot P_T}{y_F \cdot P_T \cdot y_Y \cdot P_T} = \frac{y_P \cdot y_W}{y_F \cdot y_Y}$$

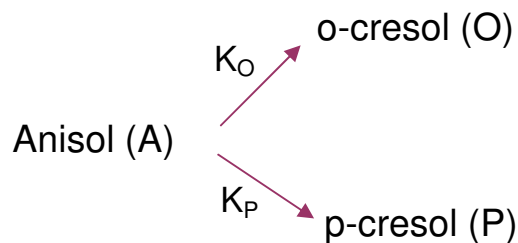
La conversión de equilibrio y los valores de las fracciones molares para los distintos productos de reacción para una relación molar R de metanol a fenol en la alimentación de 2 se muestran en la Tabla 7:

Tabla 7- Conversión de equilibrio y fracciones molares calculados a 473 y 673 K

Temperatura	Conversión de equilibrio	Fracción molar <i>o</i>-cresol	Fracción molar <i>p</i>-cresol
473 K	1	0.8893	0.1107
673 K	1	0.8745	0.1255

De los valores obtenidos puede concluirse que la formación del *o*-cresol se encuentra más favorecida termodinámicamente que la formación del *p*-cresol.

Seguidamente se plantea el estudio termodinámico de isomerización de anisol a cresoles, ya que es sabido que el anisol formado durante la alquilación de fenol con metanol puede transformarse posteriormente en cresoles.



Para las reacciones de isomerización de anisol a o-cresol y p-cresol, los valores de las constantes de equilibrio a tres temperaturas distintas se muestran en la Tabla 8. Los valores de entalpías, entropías y calores específicos para los distintos compuestos fueron extraídos de Stull [1].

Tabla 8- Entalpías, entropías, energías libres de formación y constantes de equilibrio

Isomerización de anisol a <i>o</i>-cresol				
<i>Temperatura</i>	ΔH_r (Cal/mol)	ΔS_r (Cal/mol K)	ΔG_r (Cal/mol)	<i>Keq</i>
298 K	-14523	-0.75	-14299.5	$3.0758 \cdot 10^{10}$
473 K	-14587.586	-0.902966669	-14160.48277	3494607.44
673 K	-14703.18797	-1.113012461	-13954.13059	34027.9487

Isomerización de anisol a <i>p</i>-cresol				
<i>Temperatura</i>	ΔH_r (Cal/mol)	ΔS_r (Cal/mol K)	ΔG_r (Cal/mol)	<i>Keq</i>
298 K	-13753	-3.13	-12820.26	2529370747
473 K	-14831.00432	-5.966951483	-12008.63627	354041.807
673 K	-14703.18797	-8.074687977	-9268.922966	1023.85097

Planteando los balances de masa correspondientes, se obtiene:

$$F_A = F_A^\circ - \xi_1 - \xi_2$$

$$F_O = F_O^\circ + \xi_1$$

$$F_P = F_P^\circ + \xi_2$$

Llamando ξ al grado de avance total, se puede escribir:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2$$

Las constantes de equilibrio pueden escribirse:

$$K_o = \frac{P_o}{P_A} = \frac{y_o \cdot P_T}{y_A \cdot P_T} = \frac{y_o}{y_A}$$

$$K_p = \frac{P_p}{P_A} = \frac{y_p \cdot P_T}{y_A \cdot P_T} = \frac{y_p}{y_A}$$

Los valores de conversión y grado de avance para cada uno de los productos se informan en la Tabla 9:

Tabla 9- Conversión de equilibrio y fracciones molares calculados a 473 y 673 K

Temperatura	Conversión de equilibrio	Fracción molar	Fracción molar
		<i>o</i>-cresol	<i>p</i>-cresol
473 K	1	0.9080	0.0920
673 K	1	0.9708	0.0292

Nuevamente, la formación del *o*-cresol se encuentra favorecida frente al *p*-cresol.

En conclusión, podemos afirmar que la reacción no posee limitaciones termodinámicas ya que la conversión de equilibrio es siempre 1 en las condiciones de reacción estudiadas. Además, cabe remarcar que el *m*-cresol es el producto de reacción más favorecido termodinámicamente. Sin embargo, debido a la capacidad direccionante del grupo OH en la molécula de fenol que tiende a ubicar a los sustituyentes en posición *orto* y/o *para*, la formación de *m*-cresol observada experimentalmente es insignificante. Al aplicar esta condición (formación nula de *m*-cresol) y recalcular los valores de conversión y fracciones molares en el equilibrio, se observa que el *o*-cresol es en estas nuevas condiciones el producto más favorecido termodinámicamente. Así, como el objetivo de la presente tesis es la obtención selectiva del *p*-cresol se deberá desarrollar un catalizador que favorezca cinéticamente la formación del isómero *para*.

[1] D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organics Compounds" (1969) John Wiley & Sons, Inc.