



Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Ingeniería Química

Tesis

Presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para obtener el grado académico de

Doctor en Ingeniería Química

En el campo de:
Catálisis Heterogénea

Título de la Tesis:

“Obtención de productos valiosos por alquilación selectiva de m-cresol”

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC) – Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET

Autor: **Mauro Dino Acevedo**

Directora de Tesis: Cristina L. Padró
Co-Directora de Tesis: Nora B. Okulik

Miembros del Jurado : Titulares: Dra. Maria Cristina Abello
Dra. Andrea Beltramone
Dr. Carlos Vera
Suplentes: Dr. Sergio de Miguel
Dra. Mónica Casella

Año de presentación:
2015

A mi padre y madre, Rubén y Delia

A mi hermano, Cristian

A mis abuelos

A todos mis amigos

Agradecimientos

Quisiera comenzar agradeciendo a las doctoras Cristina L. Padró y Nora B. Okulik por la excelente predisposición, dedicación, su apoyo psicológico en los momentos difíciles y paciencia que han tenido conmigo a lo largo de estos años. Sus sugerencias, consejos y correcciones han sido esenciales para el desarrollo de esta Tesis. Quisiera agradecer a ambas por la confianza depositada en mi, por su constante ayuda en las tareas cotidianas, en cada problema experimental y de discusión de resultados.

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, a la Universidad Nacional del Litoral y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, por financiar este doctorado.

Agradezco a Eugenia, por su colaboración en la preparación de los catalizadores finales de esta Tesis.

Agradezco a todas las personas que han colaborado conmigo durante estos 5 años de trabajo. A Cristian y Vero. A mis compañeros de doctorado Magdalena y Pablo; Francisco, Hernan, Juan, Pablo N., Matías, Nico, Eduardo, Andrés, Camilo, Sol y demás integrantes del GICIC por la convivencia cotidiana.

Agradezco a mis compañeros del Chaco en la UNCAus, Gabriel y Walter por el apoyo psicológico.

Muchas gracias a toda la gente del INCAPE (personal de apoyo, administrativos, becarios e investigadores) por hacer del ambiente de trabajo un lugar agradable y de amistad. En particular, agradezco al personal de los diversos talleres (mecánico y de vidriería) y de los laboratorios de análisis (químico, de propiedades físicas y de espectroscopía), tanto de INCAPE como de la FIQ y SECEGRIN.

Por último, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los principales responsables de que haya conseguido concretar esta etapa de mi vida, a mis padres. Les doy las gracias por haber confiado en mí y haber estado siempre presentes, tanto en los buenos momentos como en los malos.

Muchas gracias a todos.

Mauro Dino Acevedo

Resumen

En esta tesis se estudió la reacción de alquilación de m-cresol con metanol ya que los productos de reacción (dimetilfenoles o xilenoles y trimetilfenoles) tienen elevado valor comercial.

Las reacciones de alquilación de aromáticos son llevadas a cabo industrialmente utilizando ácidos o bases líquidas como catalizadores homogéneos y halogenuros de alquilo como agente alquilante. Estos procesos son contaminantes y corrosivos. Por ello actualmente se estudia el reemplazo de los catalizadores homogéneos por heterogéneos y como agente alquilante alcoholes que producen agua como subproducto en vez de ácidos como los halogenuros de alquilo. El objetivo del presente trabajo de tesis es desarrollar un nuevo proceso para la síntesis de xilenoles y trimetilfenoles que disminuya o, si es posible, elimine el problema de contaminación ambiental, siendo a la vez económicamente viable.

Específicamente, se estudió la alquilación de m-cresol con metanol catalizada por sólidos ácidos mediante la reacción catalítica heterogénea. Para ello, se investigó el empleo de distintos sólidos ácidos y ácido – base, con el objetivo de obtener catalizadores que sean altamente activos, selectivos, y adicionalmente reciclables y reutilizables.

Los catalizadores ácidos utilizados fueron: HBEA, ZnY, HZSM5, HMCM-22 y Al-MCM-41 y los ácido – base fueron óxidos simples de Mg y Al, óxidos mixtos de Mg-Al en las relaciones Mg/Al de 5, 2 y 1, sintetizados por co-precipitación.

Las propiedades estructurales fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), la superficie y tamaño de poros se determinó por fisisorción de Nitrógeno a 77 K. la composición química de los sólidos se determinó por espectroscopia de absorción

atómica. Las propiedades ácidas se caracterizaron por desorción a temperatura programada de NH₃, y por FTIR utilizando piridina como molécula sonda. La basicidad fue estudiada mediante TPD de CO₂ y FTIR utilizando CO₂ como molécula sonda. La formación de coque en reacción se evaluó por oxidación a temperatura programada (TPO).

La reacción de alquilación con m-cresol se realizó en fase gas a una temperatura de 523 K sobre los catalizadores ácidos y 673 K sobre los catalizadores con sitios ácido – base.

Sitios ácidos de fuerza moderada (Al-MCM-41) fueron más selectivos hacia la O-alquilación, que hacia la C-alquilación. La formación de xilenoles por C-alquilación fue altamente favorable sobre ZnY y HMCM-22. Ambos con sitios ácidos fuertes de naturaleza Lewis (ZnY) y Brønsted y Lewis (HMCM-22) indicando que la C-alquilación requiere de sitios ácidos de elevada fuerza. Por otra parte, se observó una elevada selectividad hacia el 2,5-xilenol sobre HZSM5, probablemente debido a restricciones difusivas en los poros ya que es el xilenol con menor diámetro cinético. Todos los catalizadores desactivaron, excepto la AIMCM-41 que prácticamente no presentó desactivación.

Con respecto a los catalizadores ácido – base, los mismos fueron activos a mayores temperaturas que los catalizadores ácidos, además en estas condiciones fueron menos selectivos hacia la C-alquilación que HMCM-22 a 523 K. Sin embargo, hay que destacar que el óxido mixto de relación Mg/Al = 1 presentó una alta selectividad hacia la C-alquilación en posición *orto*-, con una relación *orto/para*- de 21.5 lográndose la mayor selectividad hacia el 2,3,6-trimetilfenol (síntesis de vitamina E) de esta tesis. Si bien los óxidos mixtos son menos activos y trabajan a mayor temperatura, cabe destacar que la desactivación de estos sólidos fue mucho menor.

INDICE GENERAL
DE LA TESIS

INDICE

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. Importancia de la reacción	I-1
I.2. Producción industrial.....	I-3
I.2.1. Producción industrial de xilenoles.....	I-3
I.2.1.1. Por metilación de fenol.....	I-3
I.2.1.2. Demetanación de isoforona	I-3
I.2.1.3. Hidrólisis alcalina de Cloroxileno	I-4
I.2.1.4. Fusión alcalina de xilenosulfonato	I-5
I.2.2. Producción de 2,3,6-trimetilfenol.....	I-7
I.2.2.1. Metilación del m-cresol.....	I-7
I.2.2.2. Metilación de 2,6-xilenol.....	I-8
I.2.2.3. Condensación de dietilcetona	I-8
I.2.3. Plantas productoras de xilenoles y trimetilfenoles	I-9
I.3. Estudio del mercado.....	I-12
I.4. Producción de combustible por pirólisis de biomasa. Estado actual y perspectivas en Argentina	I-25
I.5. Objetivo de la tesis.....	I-28
I.5. Referencias capítulo I.....	I-31

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1. Introducción	II-1
II.1.1. Reacción de sustitución electrofílica aromática.....	II-1
II.1.2. Alquilación de m-cresol con metanol.....	II-3
II.2. Otros antecedentes.....	II-11
II.2.1. Alquilación de m-cresol con otros agentes alquilantes:	II-11
II.2.2. Alquilación de fenol con metanol	II-13
II.3. Referencias del capítulo II	II-20

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 ZnY	III-2
III.2.2. Preparación de zeolita MCM22	III-4
III.2.3. Preparación de AlMCM41	III-6
III.2.4. Preparación de óxidos de Mg y Al por coprecipitación.....	III-8
III.3. Estructura de los catalizadores	III-12
III.3.1. Estructura de las zeolitas ZnY y NaY.....	III-12
III.3.2. Estructura de la zeolita HBEA.....	III-14
III.3.3. Estructura de la zeolita HZSM5.....	III-15
III.3.4. Estructura de la zeolita MCM-22.....	III-16
III.3.5. Estructura del sólido AlMCM41.....	III-18
III.3.6. Estructura del MgO.....	III-19
III.3.7. Estructura de los óxidos mixtos de Mg-Al	III-19
III.4. Descripción del equipo de calcinación.....	III-22
III.5. Caracterización de los catalizadores	III-25
III.5.1. Medición de propiedades texturales.....	III-25
III.5.1.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	III-25
III.5.1.2. Determinación del área superficial específica	III-27
III.5.1.3. Espectroscopía de Absorción Atómica	III-36
III.5.2. Medición de propiedades ácido-base	III-39
III.5.2.1. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD).....	III-39
III.5.2.2. Desorción de CO ₂ a Temperatura Programada (TPD-CO ₂)	III-45
III.5.2.3. Espectroscopia IR	III-51
III.5.2.3.1. Espectroscopia IR empleando piridina como molécula sonda	III-54
III.5.2.3.2. Espectroscopia IR empleando CO ₂ como molécula sonda.....	III-57
III.6. Medición del contenido de carbón de los catalizadores empleados en reacción	III-63

III.7. Experiencias de actividad catalítica.....	III-64
III.7.1. Descripción del equipo de reacción	III-64
IV.7.2. Identificación de productos y obtención de los factores de respuesta cromatográficos.....	III-67
III.7.2.1. Identificación de productos.....	III-67
III.7.2.2. Factores de respuesta cromatográficos	III-70
III.8. Referencias del capítulo III	III-73

CAPÍTULO IV: SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES ÁCIDOS

IV.1. Selección inicial y caracterización de los catalizadores.....	IV-1
IV.2. Caracterización de los catalizadores.....	IV-2
IV.2.1. Estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas.....	IV-2
IV.2.1.1. Propiedades fisicoquímicas	IV-2
IV.2.1.1.1. Propiedades fisicoquímicas de la zeolita ZnY	IV-2
IV.2.1.2. Difracción de Rayos X.....	IV-2
IV.2.1.2.1. DRX de la zeolita ZnY	IV-2
IV.2.1.2.2. DRX de la zeolita HMCM22	IV-3
IV.2.1.2.3. DRX de AlMCM41	IV-7
IV.2.1.2. Isotermas de adsorción	IV-8
IV.2.2. Caracterización de la acidez	IV-14
IV.2.2.1. Densidad y fuerza de sitios ácidos: TPD de NH ₃	IV-14
IV.2.2.2. Naturaleza de los sitios ácidos: IR de piridina.....	IV-17
IV.3. Conclusiones del capítulo IV	IV-27
IV.4. Referencias del capítulo IV	IV-28

CAPÍTULO V: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA SOBRE CATALIZADORES ÁCIDOS

V.1. Puesta en marcha de la reacción.....	V-1
V.1.1. Ensayos de reacción homogénea.....	V-1
V.1.2. Reproducibilidad.....	V-1
V.2. Definición de conversión, selectividades y rendimientos.....	V-2
V.3. Ensayos catalíticos en condiciones estándares.....	V-4
V.4. Comparación de los catalizadores a igual conversión	V-10
V.5. Ensayos variando el tiempo de contacto	V-14
V.5.1. Discusión sobre la selectividad hacia 2,5-xilenol	V-19
V.6. Determinación del esquema de reacción a 523 K.....	V-21
V.6.1. Formación de los productos de reacción primarios	V-21
V.6.2. Formación de los productos de reacción secundarios	V-22
V.6.3. Reacciones del m-cresol.....	V-23
V.6.4. Formación de productos a partir de Metanol	V-25
V.6.5. Formación de productos a partir de 3-MA.....	V-26
V.6.5.1. Resultados alimentando 3-metilanisol	V-27
V.6.5.2. Resultados alimentando metanol:3-metilanisol	V-30
V.6.5.3. Resultados alimentando 3-metilanisol:m-cresol	V-32
V.6.5.4. Resultados alimentando metanol:2,5-xilenol.....	V-36
V.6.6. Esquema de reacción.....	V-38
V.7. Estudio del efecto de la temperatura de reacción	V-40
V.8. Desactivación	V-44
V.8.1. Comparación de la desactivación a igual conversión inicial	V-44
V.8.2. Relación entre la desactivación y el tiempo de contacto sobre ZnY	V-48
V.9. Conclusiones del capítulo V	V-50
V.10. Referencias del capítulo V.....	V-53

CAPÍTULO VI: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES ACIDO – BASE

VI.1. Selección inicial de los catalizadores óxidos mixtos de Mg y Al.....	VI-1
VI.2. Caracterización de los catalizadores.....	VI-2
VI.2.1. Estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas.....	VI-2
VI.2.1.1. Difracción de Rayos X.....	VI-2
VI.2.1.1.1. DRX de los precursores de los óxidos mixtos (HT).....	VI-2
VI.2.1.1.2. DRX de los óxidos mixtos (HTC).....	VI-4
VI.2.1.2. Propiedades fisicoquímicas de los óxidos mixtos y sus precursores....	VI-7
VI.2.1.2.1. Resultados de fisisorción de nitrógeno.....	VI-7
VI.2.1.2.2. Composición química.....	VI-9
VI.2.2. Caracterización de la acidez.....	VI-10
VI.2.2.1. Densidad y fuerza de sitios ácidos: TPD de NH ₃	VI-10
VI.2.2.2. Naturaleza de los sitios ácidos: IR de piridina.....	VI-12
VI.2.3. Caracterización de propiedades básicas.....	VI-16
VI.2.3.1. Densidad y fuerza de sitios básicos: TPD de CO ₂	VI-16
VI.2.3.1. Naturaleza de los sitios básicos: IR de CO ₂	VI-20
VI.3. Conclusiones del capítulo VI.....	VI-24
VI.4. Referencias del capítulo VI.....	VI-26

CAPÍTULO VII: RESULTADOS DE REACCIÓN SOBRE CATALIZADORES ACIDO – BASE

VII.1. Ensayos catalíticos en condiciones estándares.....	VII-1
VII.2. Relación de la conversión con la naturaleza de los sitios catalíticos.....	VII-5
VII.3. Comparación de los resultados catalíticos de los óxidos mixtos a igual conversión.....	VII-6
VII.4. Ensayos variando el tiempo de contacto.....	VII-10

VII.5. Comparación con catalizadores ácidos	VII-12
VII.5.1. Comparación de resultados catalíticos con catalizadores ácidos	VII-12
VII.5.2. Reacción del metanol	VII-15
VII.5.3. Mecanismo de reacción propuesto	VII-17
VII.6. Conclusiones del capítulo VII	VII-20
VII.7. Referencias del capítulo VII.....	VII-22

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES

VIII.1. Conclusiones.....	VIII-1
VIII.2. Tareas Futuras.....	VIII-8

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN
Y
OBJETIVOS

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. Importancia de la reacción	I-1
I.2. Producción industrial	I-3
I.2.1. Producción industrial de xilenoles	I-3
I.2.1.1. Por metilación de fenol	I-3
I.2.1.2. Demetanación de isoforona.....	I-3
I.2.1.3. Hidrólisis alcalina de Cloroxileno.....	I-4
I.2.1.4. Fusión alcalina de xilenosulfonato.....	I-5
I.2.2. Producción de 2,3,6-trimetilfenol.....	I-7
I.2.2.1. Metilación del m-cresol.....	I-7
I.2.2.2. Metilación de 2,6-xilenol	I-8
I.2.2.3. Condensación de dietilcetona.....	I-8
I.2.3. Plantas productoras de xilenoles y trimetilfenoles.....	I-9
I.3. Estudio del mercado	I-13
I.4. Producción de combustible por pirolisis de biomasa. Estado actual y perspectivas en Argentina	I-25
I.5. Objetivo de la tesis	I-28
I.5. Referencias capítulo I	I-31

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. Importancia de la reacción

Las reacciones de alquilación, y en particular, la metilación de m-cresol y derivados del m-cresol tienen una alta relevancia industrial, ya que a partir de esta reacción pueden obtenerse productos de elevado valor comercial como dimetilfenoles o xilenoles y trimetilfenoles.

Importancia de los productos de la reacción

La mezcla de los xilenoles se usa como solvente para esmalte de alambre, desinfectante, para bañar ovejas), auxiliar textil y en flotación de mineral.

El 2,3-xilenol puro es utilizado en la producción de pesticidas.

La mezcla de 2,4-/2,5-xilenol es materia prima para antioxidantes, especialmente aquéllos destinados para la gasolina (6-ter-butyl-2,4-dimetilfenil) y caucho (2-metil-1,1-bis (2-hydroxy-3,5-dimetilfenil) propano).

De los xilenoles que se pueden obtener por alquilación del m-cresol, el 2,5-xilenol puro es usado para la fabricación de productos farmacéuticos, por ejemplo gemfibrozil que es un reductor de lípidos, también como intermediario para la síntesis de colorantes, antisépticos y antioxidantes [1]. El 3,4-xilenol es materia prima para la síntesis del insecticida 3,4-dimetilfenil metilcarbamato. El 2,6-xilenol es el monómero para la producción de la resina óxido de poli-(2,6-dimetil) fenil [1].

Los xilenoles puros, además del uso en productos farmacéuticos, se utilizan en pequeñas cantidades en la síntesis de colorantes y fragancias.

De los trimetilfenoles que pueden obtenerse de la metilación del m-cresol, el más utilizado es el 2,3,6-trimetilfenol que es un importante intermediario en la síntesis de la vitamina E (α -tocoferol) [2] que es utilizada tanto en medicina como estabilizante en alimentos y cosméticos.

Valorización de biomasa mediante reacciones de alquilación

El bio-oil proveniente de madera dura, que tienen mayor contenido de lignina, produce una gran cantidad de compuestos fenólicos, entre ellos en mayor proporción se encuentran: m-cresol y guayacol. Es por ello que en los estudios de obtención y mejoramiento de la calidad del bio-oil se utilizan estos compuestos como modelo. Un procedimiento interesante para la obtención de un combustible de calidad consiste en el fraccionamiento del bio-oil durante la condensación, y la conversión catalítica de las fases obtenidas [3]. Por ejemplo, es posible realizar un calentamiento secuencial a temperaturas crecientes para descomponer la biomasa. A bajas temperaturas (573 K) se obtienen fundamentalmente ácido acético y agua provenientes de la hemicelulosa. A 673 K se obtienen los productos de descomposición de la celulosa (como hidroximetil furfural) y al final (~823 K) se descompone la lignina, formándose principalmente compuestos fenólicos. Esta nueva estrategia de pirólisis en varias etapas permite separar los compuestos oxigenados livianos, medios y pesados y cada una de ellas puede ser tratada selectivamente por diferentes catalizadores (upgrading). Existen interesantes trabajos en los que el m-cresol se eligió como modelo de compuesto oxigenado para representar los compuestos fenólicos derivados de la pirólisis de las fracciones de lignina de la biomasa [4] por hidrotratamiento, siendo unos de los métodos mayormente propuesto.

La alquilación de compuestos fenólicos con alcoholes es una forma eficaz para retener el carbono de pequeños compuestos de C1 – C3 oxigenados en los productos líquidos del bio-oil de pirólisis y además se puede evitar el proceso de hidrotratamiento [5]. En consecuencia, el conocimiento de la alquilación de m-cresol, que se busca lograr en el desarrollo de esta tesis, puede también ser aplicado a la formulación de un proceso alternativo para la obtención de combustibles a partir de madera. Así, la elucidación del

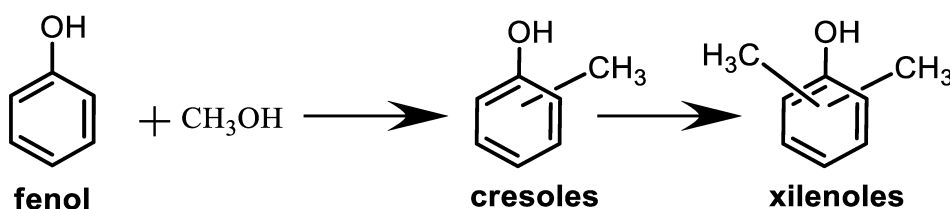
mecanismo de reacción y la naturaleza de los sitios catalíticos requeridos en las distintas etapas del mismo, resultan de gran interés tanto para la optimización de las condiciones de reacción como para el diseño de un nuevo catalizador que logre un proceso más eficiente.

I.2. Producción industrial

I.2.1. Producción industrial de xilenoles

I.2.1.1. Por metilación de fenol

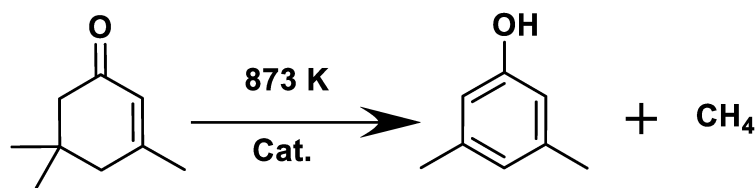
La metilación de fenol se lleva a cabo industrialmente utilizando un reactor multitubular en fase gas, y catalizadores sólidos básicos, ácidos ó mixtos a presión atmosférica a temperatura de 573 – 733 K [6] y se forman cresoles y xilenoles.



Si los catalizadores utilizados son orto selectivos (por ejemplo, MgO, Mg/Al) y utilizando una alta relación de metanol:fenol, se obtiene principalmente 2,6-xilenol y o-cresol. Para obtener el 2,4-xilenol se debería partir de p-cresol mientras que para obtener 2,3 y 2,5-xilenol sería necesario partir de m-cresol, que es la reacción que estudiaremos en la tesis.

I.2.1.2. Demetanación de isoforona

El 3,5-xilenol, no se obtiene a partir del proceso de metilación y sólo una limitada cantidad puede ser aislada en forma pura a partir de la mezcla de xilenoles natural. En el Reino Unido se produce Comercialmente por Inspec Fine Chemicals (anteriormente Synthetic Chemicals Ltd.) por demetanización de isoforona (3,5,5-trimetil-2-ciclohexilo) de acuerdo con un proceso desarrollado por Shell:

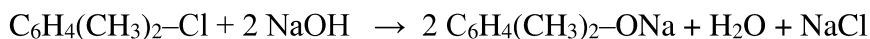
**3,5,5-trimetil-2-ciclohexilo****3,5-xilenol**

La reacción se lleva a cabo en fase de vapor en un reactor multitubular a 873 K y vacío (0,1 kPa). En este proceso la conversión de isoforona es prácticamente completa, dando un rendimiento de 3,5-xilenol de 70% con un catalizador de cobalto – molibdeno - óxido de potasio- γ -alumina [7], tolueno, xileno, mesitileno, dihidroisoforona, m-cresol, 2,4 - y 2,5-xilenol, y 2,3,5-trimetilfenol se forman como subproductos. El catalizador se desactiva y tiene que ser regenerado para quemar el carbón acumulado. En el proceso usado industrialmente por Rütgers-VfT AG en Alemania los depósitos de carbón se evitan trabajando a menores temperatura de reacción (793 – 812 K) y 1 – 1.5 MPa en tubos de acero cromo - níquel con un empaque del mismo material. El rendimiento es de 65 % con una conversión de isoforona de 90 % [8]. La purificación de 3,5- xilenol debe realizarse a partir de mezclas con isoforona mediante la adición de una amina terciaria (Punto ebullición > 503 K), seguido de destilación al vacío para dar composición azeotrópica semejante a la que 3,5- xilenol cristaliza.

1.2.1.3. Hidrólisis alcalina de Cloroxileno

El proceso de hidrólisis de cloroxileno es importante en la producción de xilenoles y es usado en Alemania por Bayer AG, el mayor fabricante del mundo de cresoles sintéticos (capacidad mayor a 30 000 t/a).

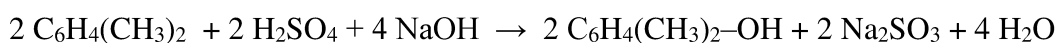
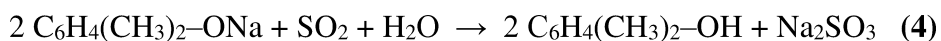
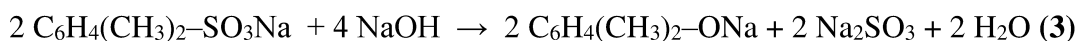
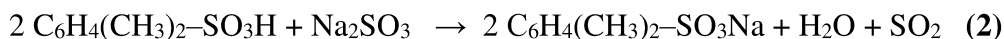
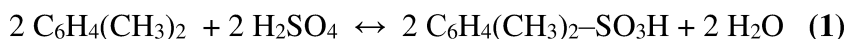
En la reacción, la mezcla se hidroliza con exceso de solución de hidróxido de sodio (2.5 a 3.5 mol/mol) a 633 – 663 K y 28 - 30 MPa.



La reacción exotérmica se lleva a cabo en tubos para alta presión de varios metros de largo; los tubos son de acero níquel para resistir la acción corrosiva de la mezcla de reacción. Los cloroxilenos son hidrolizados a xilenoles. A partir de 2,4 - o 3,5-dimetilclorobenceno, por ejemplo, se pueden obtener mezclas de 2,4 - y 3,5-xilenol [9] que pueden ser separados por destilación. La hidrólisis de 2,5-dimetilclorobenceno bajo presión conduce al 2,5-xilenol. Del mismo modo, la hidrólisis alcalina de 2,3 - y 3,4-dimetilclorobenceno se obtiene 2,3 - y 3,4-xilenol.

1.2.1.4. Fusión alcalina de xilenosulfonato

El proceso es similar a la fusión alcalina de toluenosulfonato, la cual involucra cuatro etapas [10].



La sulfonación del xileno (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 reaccione, el agua formada es arrastrada con exceso de vapor de xileno. La mezcla de ácido sulfúrico se neutraliza luego con sulfito de sodio (y/o hidróxido de sodio) (etapa 2) y 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 xilenol crudo, que se deshidrata por destilación azeotrópica. La planta y el proceso industrial son similares al utilizado para la producción de fenol por fusión alcalina de bencensulfonato de sodio. La fase con xilenoles 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.

Por lo tanto, la sulfonación de *m*-xileno con ácido sulfúrico de 95% (4 horas a 423 K) o ácido clorosulfúrico (1 h a 323 K) produce principalmente el ácido 2,4-dimetilbenzenosulfónico. La fusión con hidróxido de sodio a 593 K conduce a 2,4-xilenol con un rendimiento de 79%.

Si la mezcla de sulfonación se calienta hasta una temperatura de 493 K, el ácido 2,4-dimetilbenzenosulfónico isomeriza a la forma termodinámicamente más estable, que es la 3,5-, la fusión de los cuales con exceso de álcali da 3,5-xilenol.

Si la mezcla del ácido 2,4-/3,5-dimetilbenzenosulfónico se calienta con vapor de agua a 413 – 433 K, el ácido 2,4-dimetilbenzenosulfónico es selectivamente hidrolizado; en la siguiente fusión alcalina, el ácido 3,5-dimetilbenzenosulfónico residual se convierte en 3,5-xilenol de 97 a 98% de pureza con un rendimiento de aproximadamente 70%, basado en *m*-xileno.

La sulfonación de *p*-xileno con 98% de ácido sulfúrico a 413 K da ácido 2,5-dimetilbenzenosulfónico. La fusión de éste con hidróxido del metal alcalino a 603 – 613 K da 2,5-xilenol con rendimiento del 80%, basado en *p*-xileno.

El ácido 3,4-dimetilbenzenosulfónico, que es accesible con un rendimiento del 98% por sulfonación de *o*-xileno con ácido sulfúrico a 96% aproximadamente a 423 K,

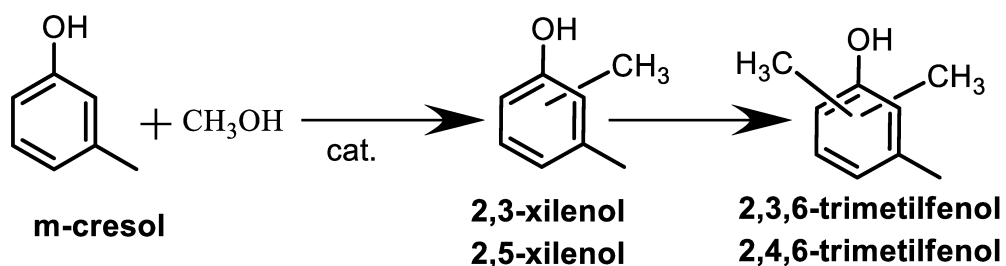
da 3,4-xilenol con más de 90% de rendimiento total cuando se fusionan con hidróxido de un metal alcalino a 593 – 603 K. Bajo condiciones de sulfonación cinéticamente controlada es posible obtener también algo de ácido 2,3-dimetilbenzenosulfónico, y del mismo algunos 2,3-xilenol [11].

Se utiliza la fusión alcalina de xilenosulfonatos industrialmente, por ejemplo, por el Inspec Fine Chemicals en el Reino Unido (para 2,5-xilenol y 3,4-xilenol) y por el Taoka Chemical Company en Japón (para 2,3-xilenol y 3,4-xilenol).

I.2.2. Producción de 2,3,6-trimetilfenol

I.2.2.1. Metilación del m-cresol

Se produce 2,3,6-trimetilfenol de forma selectiva por metilación en fase gaseosa de m-cresol con metanol, a 573 – 733 K bajo presión atmosférica, sobre catalizadores de óxidos de metales-orto selectivos, tal como se utiliza para la metilación selectiva de fenol. La reacción se lleva a cabo en reactores multitubos con lecho fijo de catalizador.

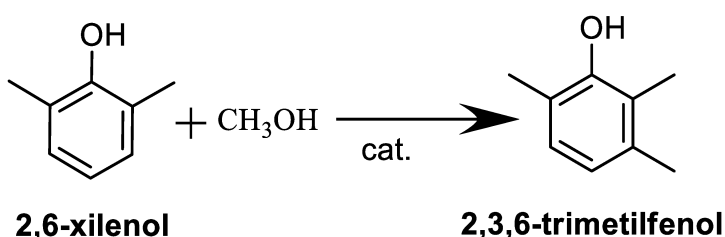


La temperatura de reacción que debe mantenerse depende del catalizador utilizado en cada caso. Los catalizadores de óxido de hierro modificados con óxidos de otros metales, por ejemplo, Zn, Cr y Sn, o Mg y Si [12], son particularmente adecuados para el proceso, el cual es utilizado por Honshu Chemical Industry Co. A temperaturas de 623 K con una mezcla inicial de m-cresol, metanol y vapor de agua en una relación

molar de 1: 6: 1 da 2,3,6-trimetilfenol con rendimientos de 90 - 95% (con respecto al m-cresol) con conversión prácticamente completa de m-cresol. Pequeñas cantidades de 2,5-xilenol y 2,4,6-trimetilfenol son los principales subproductos. Alrededor de la mitad del metanol se descompone en H₂, CH₄ y CO₂. La mezcla de reacción se obtiene por destilación. El producto comercial tiene una pureza de $\geq 99\%$.

I.2.2.2. Metilación de 2,6-xilenol

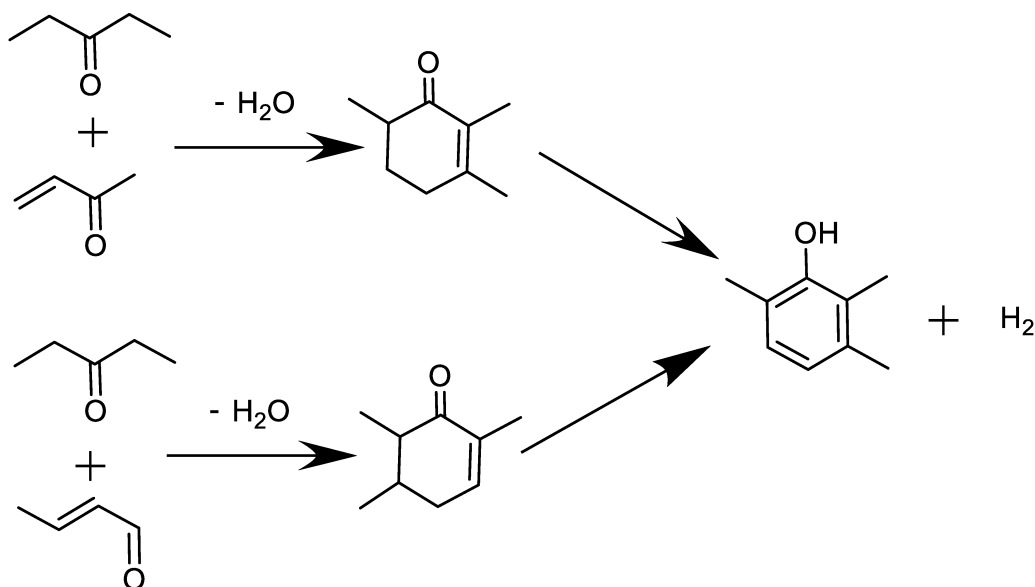
El 2,3,6-trimetilfenol se puede obtener también por metilación de 2,6-xilenol sobre un óxido depositado sobre γ -alúmina en particular, si la reacción se lleva a cabo en un reactor trifásico de lecho fijo tipo trickle bed [13]. En condiciones óptimas (relación molar de 2,6-xilenol: metanol de 2:1, 628 K, 3.2 MPa, LHSV de 4 h⁻¹, reactor multitubular), sin embargo, una selectividad de sólo 50% es alcanzada al 32% de conversión. El 2,3,6-trimetilfenol debe ser aislado en forma pura desde fracciones de xilenol - trimetilfenol obtenidas, por procedimientos relativamente sofisticados, es decir, por extracción en contracorriente alcalina [14] o por destilación fraccionada después de superar el punto de ebullición por ter-butilación de la mezcla.



I.2.2.3. Condensación de dietilcetona

Otra ruta industrial a 2,3,6-trimetilfenol desarrollado por BASF implica la condensación de dietilcetona en presencia de una base (NaOH) con metilvinilcetona o

crotonaldehído para dar 2,3,6- y 2,5,6-trimetil-2-ciclohexano, respectivamente. Estos compuestos se deshidrogenan posteriormente en fase gaseosa a 523 – 573 K sobre catalizadores de metal noble [15]:



La condensación para dar el trimetilciclohexanona se lleva a cabo en exceso de dietilcetona en ebullición con rendimientos de 80%. La selectividad de la deshidrogenación es 97% en catalizadores de paladio soportado en espinela. Si el trimetilciclohexanona se forma como un subproducto, hasta un 10 - 15% de rendimiento por hidrogenación, se recicla en la deshidrogenación [15]. La deshidrogenación también se puede realizar a 493 – 498 K en catalizadores de 1% de paladio soportado en carbón.

I.2.3. Plantas productoras de xilenoles y trimetilfenoles

A continuación detallaremos una serie de plantas productoras relacionadas con la producción de xilenoles y sus derivados.

Merisol

La compañía Merisol [16], que anteriormente era una empresa conjunta entre Sasol y Merichem establecida en 1997, desde el 28 de diciembre 2012 es una filial completa del grupo Sasol.

La actividad principal de Merisol es la producción y comercialización de productos químicos especializados de alta calidad, derivados de materia prima de Sasol y fenólicos de otros proveedores. Plantas y oficinas de ventas de Merisol se encuentran en los Estados Unidos y Sudáfrica, con otras oficinas de ventas en el Reino Unido y Hong Kong.

El propósito de Merisol es ser un creciente proveedor global de productos fenólicos de alta calidad. Merisol posee y opera dos importantes instalaciones de producción de ácido cresílico. Las operaciones combinadas de la Greens Bayou Plant en Houston, Texas, y Sasolburg Plant cerca de Johannesburgo, Sudáfrica, ofrecen una mayor capacidad y eficiencia, flexibilidad de procesamiento y logística superior para el abastecimiento del mercado global. El grupo también incluye Merisol Antioxidantes, un importante productor de BHT situado en Oil City, Pennsylvania.

Las materias primas para los ácidos y derivados cresólicos provienen de una variedad de fuentes de todo el mundo. La primera de ellas son plantas de gasificación de carbón.

Entre los derivados fenólicos que producen se encuentra el 2,4-/2,5-xilenol y por una mezcla de xilenol y etilfenol que contiene el 3,4- y 3,5-xilenol.

Sumitomo Chemical

La empresa Sumitomo Chemical [17] estableció sus orígenes en 1913 en la manufactura de fertilizantes usando las emisiones de dióxido de azufre de la mina de cobre Besshi en Niihama, Ehime en la región de Shikoku (Japon), preferentemente con el objetivo de resolver problemas ambientales causados por la emisión.

El Grupo Sumitomo Chemical incluye unas 100 empresas que operan dentro de 5 sectores comerciales, química básica, petroquímica y productos químicos

relacionados, desarrollo de productos para la salud, agroquímicos y productos farmacéuticos. En el año 2009, adquiere la compañía Sepracor Inc. de Estados Unidos de productos farmacéuticos (actualmente Sunovion Pharmaceuticals Inc.)

Degussa

Degussa [18] es una empresa multinacional constantemente alineada con la química de especialidad altamente rentable, que opera en conjunto con la empresa Evonik [19]. En Alemania es la tercera mayor empresa química y líder del mercado mundial en especialidades químicas. Opera en más de 100 países en todo el mundo.

Es una compañía dedicada a la producción de materias primas para diferentes sectores industriales: sustancias químicas, petroquímica, agroquímica, pesticida, química de los alimentos.

En el Reino Unido opera una planta con una capacidad para producir 10000 t/año de o-cresol y 2,6-xilenol, pero también se utiliza la planta para la producción de 2,4-xilenol por metilación de p-cresol y de 2,5-xilenol y 2,3,6-trimetilfenol por metilación de m-cresol.

Benechim

Benechim [20,21] es una empresa con origen en Lessines, Bélgica desde 1977. Se dedica a la producción industrial de productos intermedios orgánicos y productos terminados. Benechim está abocado a los productos farmacéuticos, alimentos, perfumes e industrias relacionadas. En sus instalaciones, se llevan a cabo las principales reacciones clásicas de síntesis orgánica, así como las operaciones relacionadas de purificación tales como destilación, cristalización y filtración. Operan en numerosas

síntesis orgánicas (32) entre una de las cuales es la reacción de alquilación, obteniendo productos intermedios y terminados para la industria farmacéutica.

General Electric

General Electric polymers [22] es una empresa de General Electric Co, Mitsui Chemicals Co. y Honshu Chemical Industry Co., con capacidad para producir 5000 t/año 2,5-xilenol y principalmente 2,3,6-trimehyphenol por metilación de m-cresol. Cuenta con una planta de metilación en fase de vapor en servicio en Rusia y también en China.

En Estados Unidos cuenta con una capacidad para producir 5000 t/año de o-cresol y 70000 t/año de 2,6-xilenol y en los Países Bajos unas 20000 t/año de 2,6-xilenol.

La compañía también es productora de materiales como resinas para productos de telecomunicación, plásticos industriales y muchos otros productos.

Basf

La empresa Basf [23] fue fundada, a mediados de 1865 en la ciudad de Ludwigshafen, Renania-Palatinado, por Friedrich Engelhorn, con el propósito de producir tintes. Es la empresa química más grande del mundo, superando a Dow Chemical Company y a DuPont, así como la primera con más ingresos por ventas en 2008. Produce el 2,3,6-trimetilfenol mediante la condensación de dietil cetona.

En la búsqueda bibliográfica no se pudo encontrar datos de producción de xilenoles y trimetilfenoles en Argentina.

I.3. Estudio del mercado

Xilenoles

En los últimos años, la producción total promedio [1] de xilenoles en los Estados Unidos, Europa Occidental y Japón fue de aproximadamente 165000 t, de las cuales entre 30000 a 40000 t fueron mezclas de xilenoles, 125000 t de 2,6-xilenol, y los isómeros restantes (especialmente 2,4-, 2,5- y 3,5-xilenol), obtenido por síntesis o aislado a partir de mezclas, representó unas 10000 t. Las mezclas de xilenol se obtienen principalmente en los Estados Unidos, Sudáfrica y Europa de residuos cáusticos de refinería y carbón de alquitranes. La producción de xilenol mediante síntesis contabilizada en los Estados Unidos, Europa y Japón tiene una relación aproximada de de 54: 24: 22.

Importación de xilenoles en Argentina

En la Figura I-1 se muestran los países de origen de los xilenoles importados y su contribución porcentual.

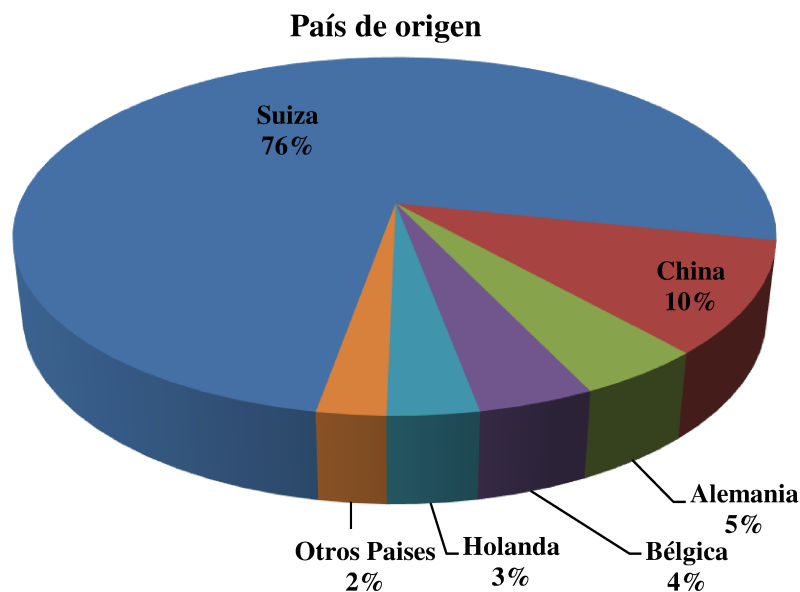


Figura I-1. País de origen de importación de xilenoles.

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

Se puede observar que el mayor volumen de importaciones proviene de Suiza siendo un 76 % en el periodo 2009 – 2014, de acuerdo a la información obtenida del registro de aduana de la Argentina, ingresado por vía aérea o acuática. En segundo lugar se encuentra China con un 10% y luego en orden de mayor a menor se puede mencionar Alemania (5%), Bélgica (4%), Holanda (3%) y el resto de los países (2%).

En la tabla I-1 se reportan los valores estadísticos de las importaciones de xilenoles en los últimos 6 años con el total de kilogramos de xilenol importado en cada año, valor FOB acumulativo en dólares y precio FOB por kilogramos de xilenol importado.

Tabla I-1. Importaciones de Xilenoles en Argentina

Año	Cantidad (kg)	Precio FOB (USD)	Precio FOB por kg (USD/kg)
2009	0.13	2.31	17.77
2010	0.00	0.00	0.00
2011	0.01	18.66	1866.00
2012	3.85	1947.98	505.97
2013	7.01	1739.93	248.21
2014	1.28	1482.16	1157.94

En la figura I-2 se grafica la variación de la cantidad de xilenol importado en los últimos 6 años.

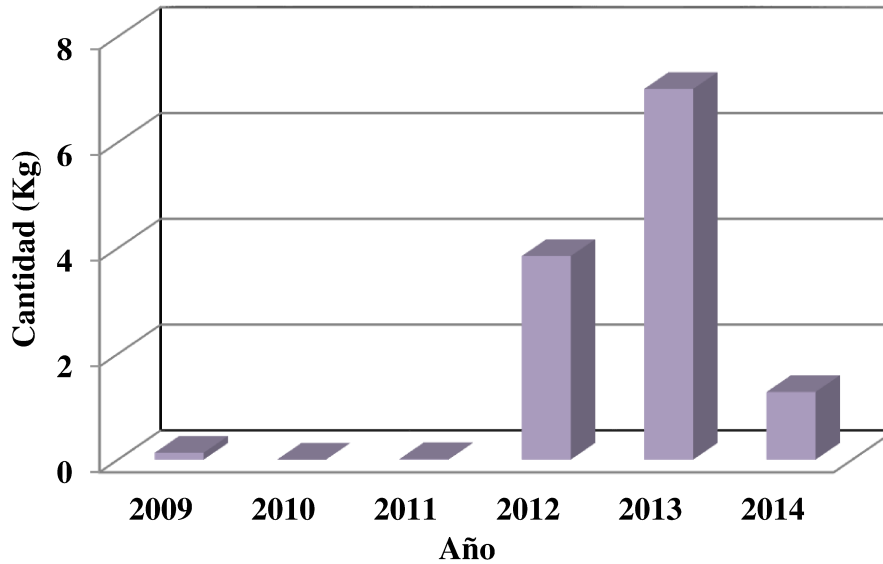


Figura I-2. Importación de xilenoles en Argentina.

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

En la figura I-3 se representa la variación del precio FOB en dólar por Kg de xilenoles importado.

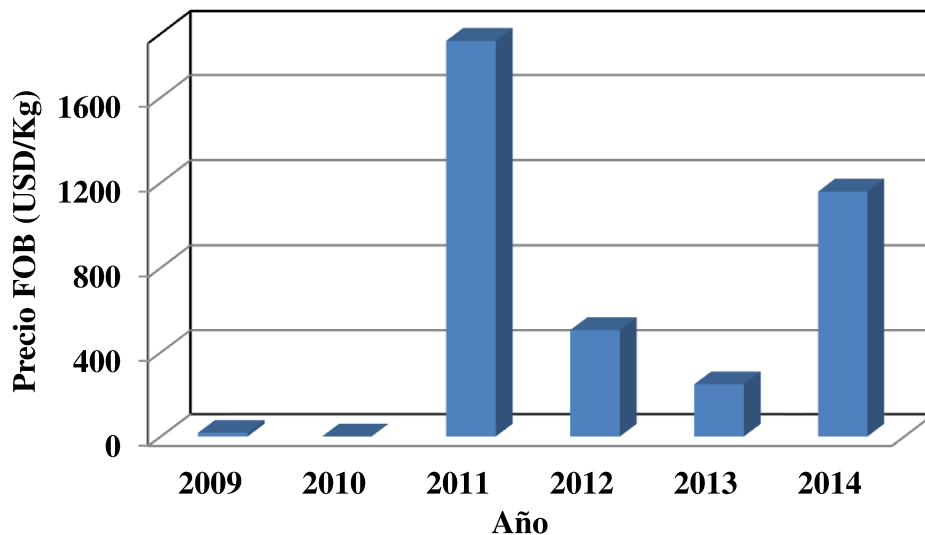


Figura I-3. Precio FOB por Kg de xilenoles.

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

De los datos obtenidos del registro de la aduana Argentina en el período 2009 – 2014 se puede ver que se registró un aumento hasta el año 2013 con un importante descenso en el año 2014.

En relación al costo no se pudo obtener registro de los precios de importación de los isómeros de xilenoles puros dado que los datos estadísticos están clasificados por un código que agrupa a todos los xilenoles. Por lo tanto los valores son un promedio entre los xilenoles puros los cuales tienen un costo elevado como por ejemplo el 2,5-xilenol de alta pureza tiene un costo de 1400 USD/kg y la mezcla de los isómeros de xilenoles un valor aproximado de 10 USD/kg. Según los resultados mostrados en la figura I-3 pueden verse variaciones importantes en el precio promedio en los últimos años.

Materia prima

Con el objetivo de analizar el mercado de los reactivos de la reacción en estudio, se realizó también una búsqueda bibliográfica. Se encontró que el metanol se produce en Argentina mientras que ninguno de los cresoles se producen en el País.

Metanol

En el país se encuentran dos empresas productoras de metanol [24], una de ellas es YPF S. A. ubicada en Plaza Huincul en la provincia de Neuquén con una capacidad instalada de 400000 t/año y Alto Parana S. A. – División Química localizada en Pto. Gral. San Martín en la provincia de Santa Fe con una capacidad instalada de 50000 t/año. El proceso empleado por ambas empresas es Lurgi, empleando gas natural como materia prima para la obtención de metanol. El metanol importado y parte de la producción local se utiliza en la producción de Biodiesel (55%), Formaldehído y colas ureicas (15%), MTBE (14%), TAME (5%) y en varios (solventes y otros) (11%).

Importación y exportación de metanol

País de origen de importación de metanol

En la Figura I-4 se presentan los países de origen del metanol importado y su contribución porcentual en volumen de la importación.

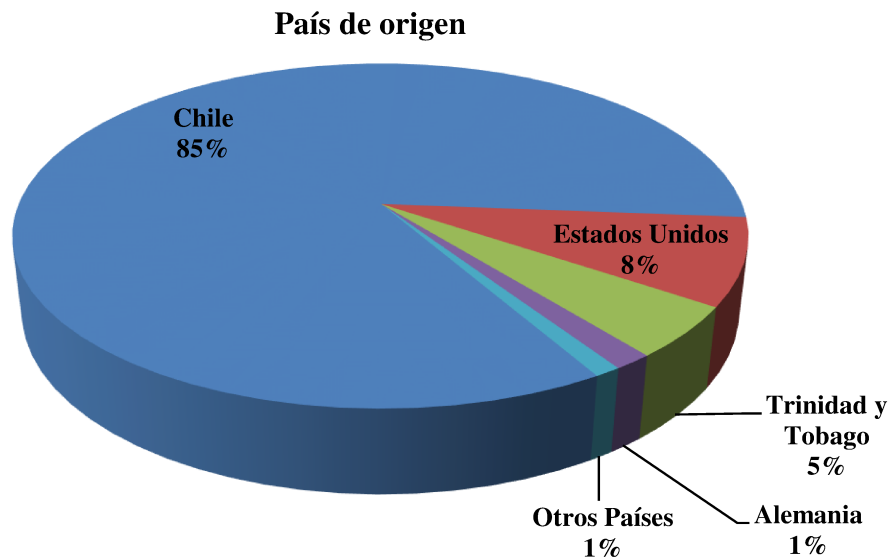


Figura I-4. País de origen de importación de Metanol.

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

En la gráfica se puede ver que el principal proveedor de metanol a la Argentina es Chile (85%) y en menor volumen Estados Unidos, Alemania, Trinidad y Tobago.

País de origen y destino de exportación de metanol

En la Figura I-5 y I-6 se pueden observar el origen y el destino de las exportaciones de metanol de Argentina.

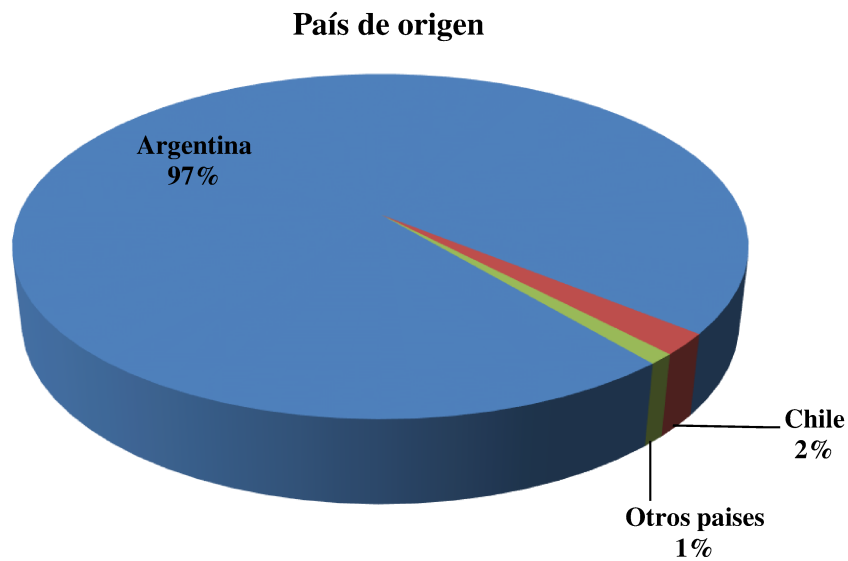


Figura I-5. País de origen de exportación del Metanol.

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

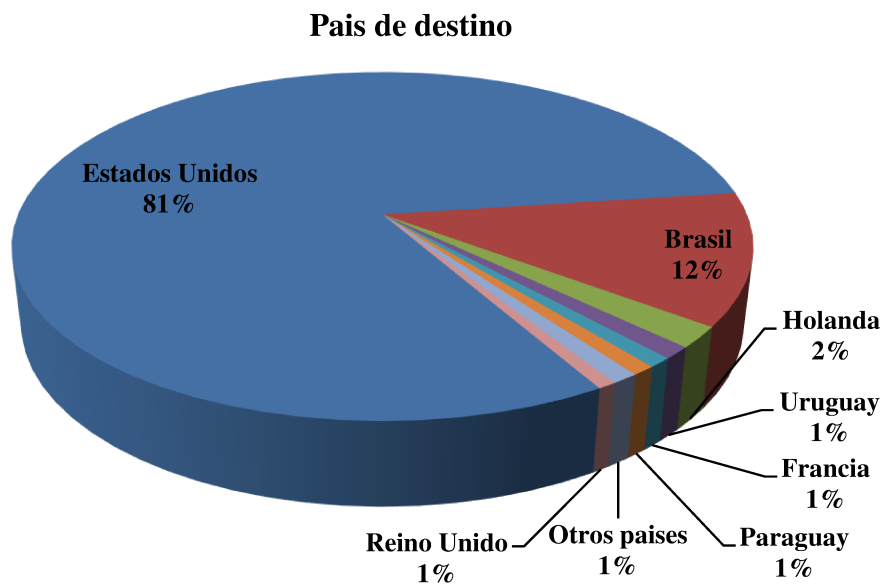


Figura I-6. País de destino de exportación del Metanol.

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

Se puede observar en la figura el metanol de Argentina es exportado principalmente a Estados Unidos (81%) y Brasil (12%).

Importaciones de metanol en Argentina

En la tabla I-2, se reportan los valores estadísticos de las importaciones de metanol en los últimos 6 años con el total de toneladas de metanol importado en cada año, valor FOB acumulativo en dólares y precio FOB por tonelada de metanol importado.

Tabla I-2. Importaciones de metanol en Argentina

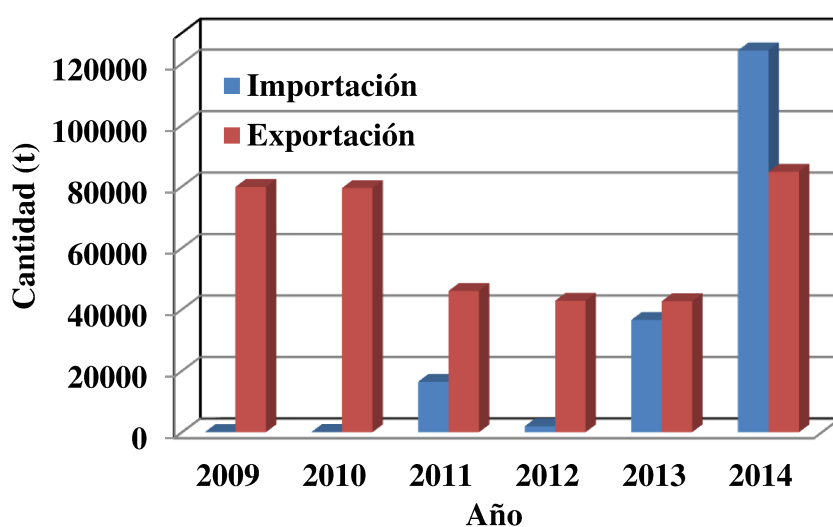
Año	Cantidad	Precio FOB	Precio FOB por t
	(t)	(USD)	(USD/t)
2009	78	295	3793
2010	116	401	3461
2011	16429	6684	407
2012	1958	1125	575
2013	36539	10536	288
2014	124231	42320	341

En la tabla I-3, se reportan los valores estadísticos de las exportaciones de metanol en los últimos 6 años con el total de toneladas de metanol exportado en cada año, valor FOB acumulativo en dólares y precio FOB por tonelada de metanol exportado.

Tabla I-3. Exportación del metanol en Argentina

Año	Cantidad (t)	Precio FOB (USD)	Precio FOB por t (USD/t)
2009	79826	8762	110
2010	79449	15762	198
2011	45967	13302	289
2012	42773	14358	336
2013	42612	17531	411
2014	84709	35922	424

En la Figura I-7 y I-8, se grafica la variación de la cantidad de metanol y la variación del precio FOB en dólares por tonelada de metanol importado y exportado en los últimos 6 años.

**Figura I-7.** Importación y exportación de metanol en Argentina.

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

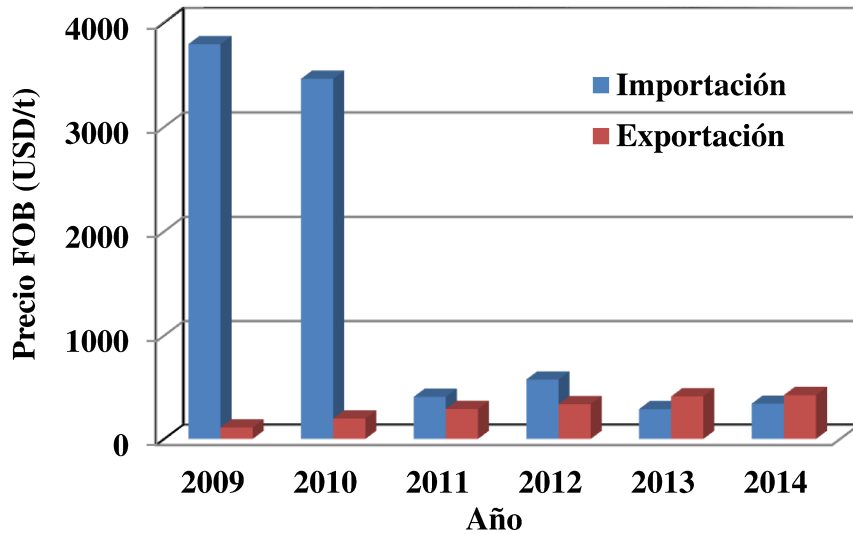


Figura I-8. Precio FOB por t de metanol importado y exportado.
Fuente: www.scavage.com, www.afip.gov.ar

Se puede observar que el metanol importado aumentó su cantidad en los últimos años (2013 y 2014), a la vez que el precio FOB por toneladas de la importación disminuyó.

La cantidad exportada de este reactivo, disminuyó entre los años 2011 – 2013, aumentando al doble en el año 2014. En el precio FOB por toneladas de metanol aumentó hasta el 2013, con un mínimo aumento en el 2014.

Cresol

País de origen de importación de cresoles

En la Figura I-9, se muestran los porcentajes correspondientes a las importaciones de cresol por países de origen.

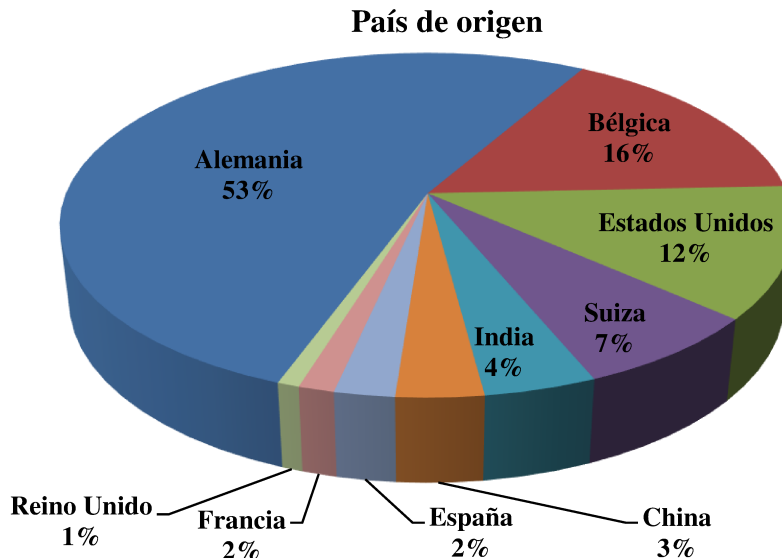


Figura I-9. País de origen de importación de cresol.

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

Como se puede ver el mayor volumen de cresoles importado proviene de Alemania (53%), luego le sigue Bélgica (16%), Estados Unidos (12%), en menor escala Suiza (7%), India (4%), China (3%), España (2%), Francia (2%) y Reino Unido (1%). Todos los datos extraídos del informe estadístico de la aduana argentina están referidos a un grupo de cresoles en general, dado que no se registran en la estadística de aduana valores de ninguno de los isómeros de cresol puro.

Importación de cresoles

En la tabla I-4, se reportan los valores estadísticos de las importaciones de cresoles en los últimos 6 años con el total de kilogramos de cresol en cada año, valor FOB acumulativo en dólares y precio FOB por kilogramos de metanol exportado.

Tabla I-4. Importaciones de cresoles en Argentina

Año	Cantidad (kg)	Precio FOB (USD)	Precio FOB por kg (USD/kg)
2009	190.7	8849.41	46.40
2010	653.25	17191.25	26.32
2011	374.33	16643.18	44.46
2012	161.92	16220.87	100.18
2013	221.26	17421.89	78.74
2014	416.83	18469.42	44.31

En las Figuras I-10 y I-11, se grafican la variación de la cantidad de cresoles importado y la variación del precio FOB en dólares por kilogramos de cresol importado en los últimos 6 años.

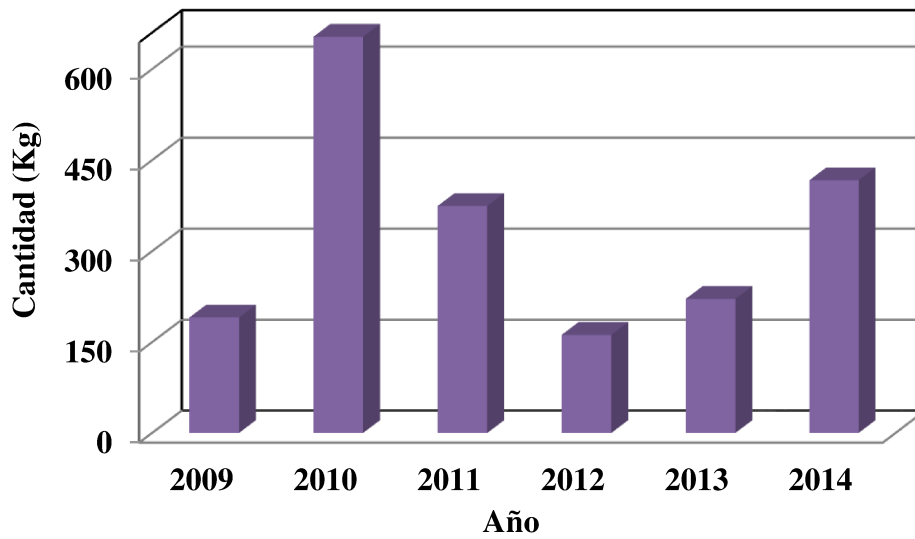


Figura I-10. Importación de cresoles en Argentina

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

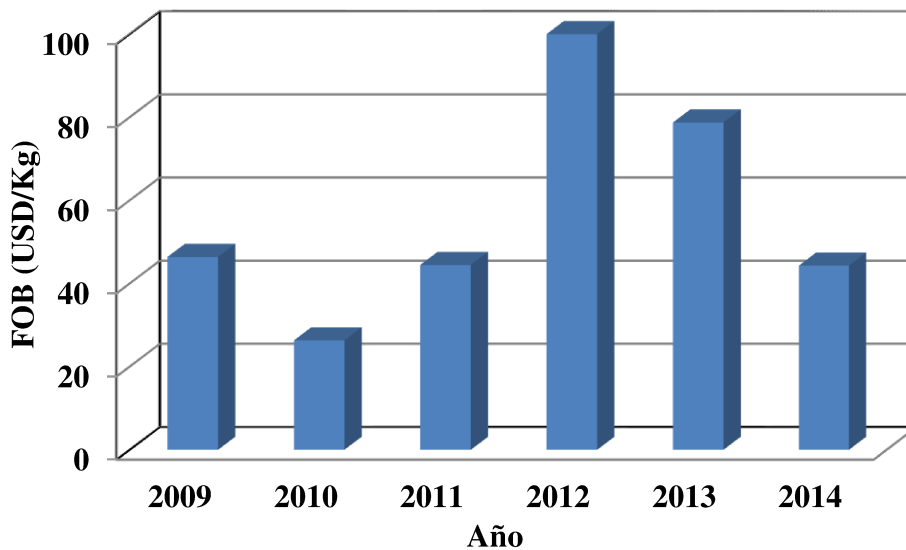


Figura I-11. Precio FOB por Kg de cresoles importados.

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

Se puede observar variaciones en la cantidad de cresoles importados, llegando a un máximo en el 2010 y aumentando desde el 2012 hasta el 2014. El precio FOB por kg de cresoles luego de un aumento hasta el 2012 (100.18 USD/kg), su precio bajó llegando a valer 44.31 USD/kg en el 2014.

I.4. Producción de combustible por pirólisis de biomasa. Estado actual y perspectivas en Argentina

En los últimos 20 años se han producido cambios significativos en el mundo. La tecnología, y fundamentalmente la tecnología de la información, ha transformado todos los aspectos de la vida humana. En consecuencia, como el desarrollo tecnológico requiere de energía, se ha observado una creciente demanda energética.

Según la Agencia Internacional de Energía (IEA, International Energy Agency) la demanda mundial de energía primaria aumentará un 36% entre 2008 y 2035 [25], lo que requiere de una adecuada gestión de los recursos energéticos y de la disponibilidad de las tecnologías asociadas a ellos. En la actualidad, gran parte del requerimiento energético se satisface a través de combustibles fósiles. En el año 2012, el 82% de la oferta mundial de energía primaria correspondió a combustibles no renovables y un 11% a renovables [26], y a pesar de la fuerte dependencia futura con los combustibles fósiles, se espera un aumento en el uso de recursos energéticos no renovables.

En Argentina, en el año 2011 sólo un 3,8% de la energía producida correspondió a combustibles renovables [27]. Estas cifras muestran una importante necesidad de desarrollar procesos eficientes para la producción sostenible de combustibles y productos químicos, y la búsqueda de formas alternativas de energía.

La biomasa vegetal es una fuente de carbono orgánico y los biocombustibles, derivados de la biomasa vegetal, constituyen una fuente sostenible de combustibles líquidos [28]. En esa dirección va el proyecto argentino PROBIOMASA [29], que busca impulsar el uso de la biomasa con fines energéticos y promocionar el potencial de una energía renovable y segura en todo el país. El programa contempla diferentes líneas de acción y busca funcionar como una plataforma para articular a todos los organismos públicos (INTI, INTA y MinCyT) y privados que vienen trabajando con biomasa.

El INTI viene trabajando desde 2008 en un desarrollo piloto de la tecnología de pirólisis de residuos de madera. En la provincia del Chaco, donde se concentran una parte importante de los aserraderos del país, se puso en marcha una planta de gasificación de residuos de madera instalada en el Complejo Tecnológico Productivo de Biomasa, en la localidad de Presidencia de la Plaza [30]. Asimismo, en la provincia de Corrientes se construirán cuatro plantas de elaboración de Bio oil, a partir de residuos forestales destinados a generación de energía eléctrica y calefacción en industrias. Desarrollos similares se registran en otras provincias del NEA, como Misiones y Corrientes, y en diferentes regiones del país y pueden consultarse en el Banco de Proyectos en la página de PROBIOMASA.

Uno de los caminos de transformación de la biomasa, y cuya tecnología está aún en desarrollo, es el de la producción de bio-oil por un proceso denominado pirólisis rápida. La pirólisis consiste en la descomposición térmica de biomasa en ausencia (o con muy baja cantidad) de oxígeno a presión atmosférica. Se obtiene así un líquido (bio-oil) y un sólido (carbón). En la Figura I-12, se muestra un esquema del proceso. La pirólisis rápida (Fast Pyrolysis) de material lignocelulósico permite convertir eficientemente la biomasa sólida en bio-oil y se considera una de las tecnologías más prometedoras para competir con los combustibles fósiles [31, 32]. Este proceso sumado a un tratamiento posterior (upgrading) constituye una alternativa de bajo costo para producir bio-oil.

El bio-oil tiene diversos usos, combustible [33, 34], materia prima en la producción de hidrocarburos, principalmente gasolina [35, 36], y para la industria química ya que es una mezcla de diversos compuestos oxigenados como ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, azúcares, guaiacoles, furanos, y compuestos fenólicos, entre ellos en elevada proporción se encuentra el m-cresol. Existen distintas

alternativas para la obtención de un combustible de calidad mejorada a partir de la pirólisis. La alternativa más estudiada ha sido el hidrotratamiento del corte de fenólicos para la disminución del contenido de oxígeno en las moléculas que lo componen. Una alternativa al hidrotratamiento y que además utilizaría el corte de oxigenados de C3, es combinar ambos cortes por medio de las reacciones de alquilación, ya sea en fase líquida o gaseosa. En ésta se puede aplicar lo desarrollado en la tesis sobre el estudio de alquilación de m-cresol con metanol con catalizadores heterogéneos ácidos y con propiedades ácidos-base, dando mayor valor a los productos de pirólisis mediante aplicación de tecnologías amigables con el medio ambiente.

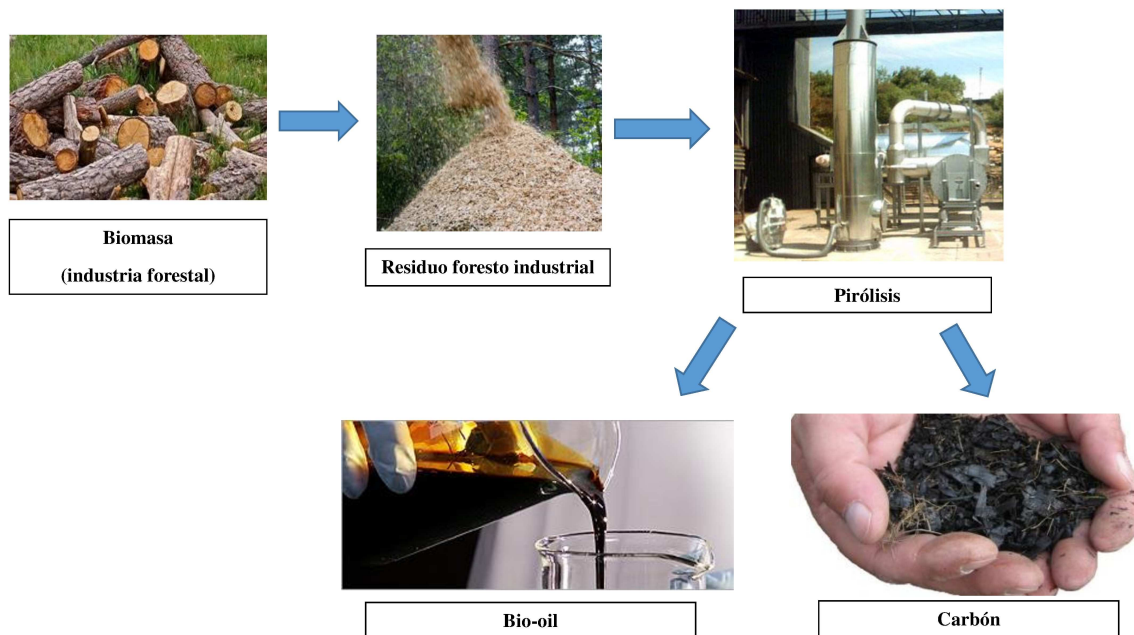
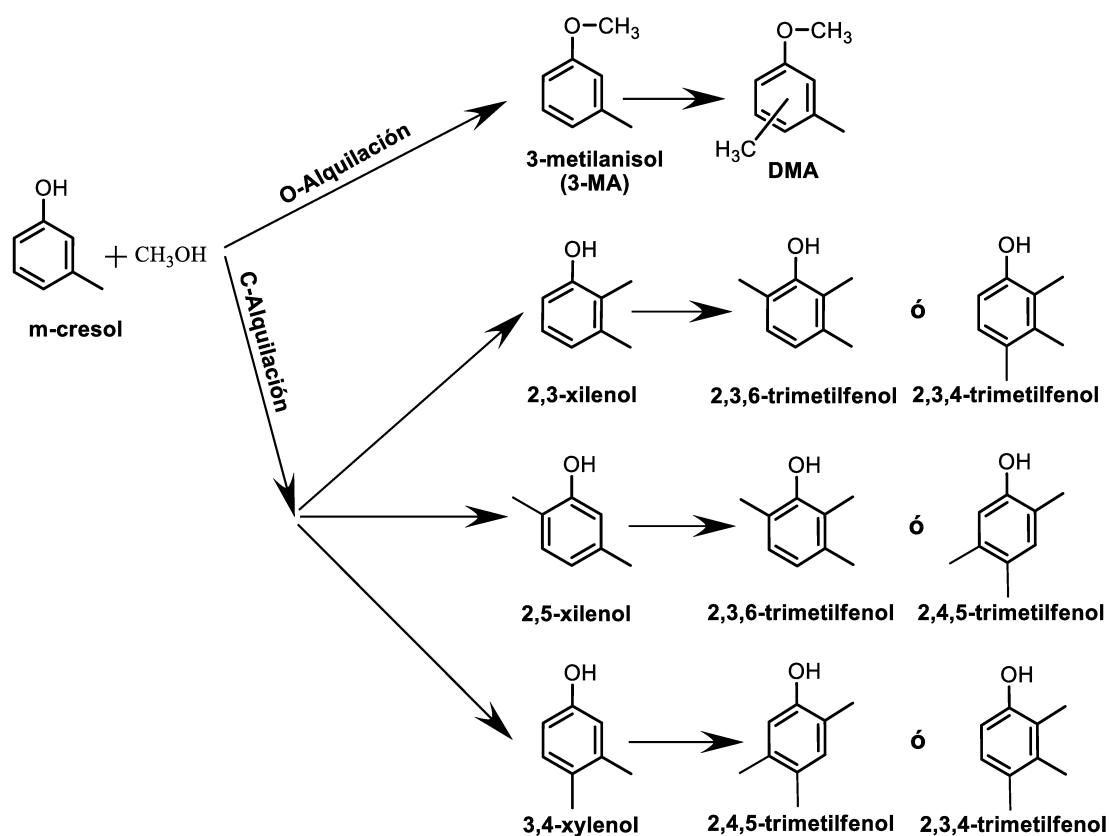


Figura I-12. Esquema de la pirólisis rápida utilizando biomasa

I.5. Objetivo de la tesis

Como se analizara previamente, la tecnología actual para producir xilenoles y trimetilfenoles 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. La obtención de xilenoles y trimetilfenoles a partir de catalizadores básicos emplea temperaturas altas comparadas con las que podrían ser utilizadas en procesos basados en catalizadores ácidos. Aunque baja quimio y regio selectividad ha sido informada sobre este tipo de catalizadores, además de desactivación por formación de carbón. El objetivo del presente trabajo de tesis es entonces, desarrollar un nuevo proceso para la síntesis de xilenoles y 2,3,6-trimetilfenol que disminuya o, si es posible, elimine el problema de contaminación ambiental, siendo a la vez económicamente competitivo. Específicamente, se estudia la síntesis catalítica heterogénea a partir de la alquilación de m-cresol con metanol. Para ello, se investiga el empleo de distintos sólidos ácidos y ácido-base con el objetivo de obtener catalizadores que sean altamente activos y selectivos, y adicionalmente, reciclables y reutilizables.

El método que se propone en esta tesis involucra un complejo esquema de reacción y deberá, por lo tanto, seleccionarse cuidadosamente un catalizador que minimice las reacciones indeseables y maximice la producción de los productos deseados. A continuación se presenta un esbozo de las principales reacciones que pueden ocurrir al catalizar con sólidos ácidos la metilación de m-cresol:



Del esquema de reacción se desprende de la reacción de O-alquilación el 3-metilanol el cual es paralelo a la C-alquilación. La C-alquilación puede darse tanto en posiciones orto y para, sobre todo en catalizadores ácidos que no presentan ni regio ni quimioselectividad.

Según lo que se desprende de la bibliografía consultada creemos que es posible obtener mayores rendimientos hacia el producto deseado que los informados hasta el momento, basándonos en la posibilidad de sintetizar catalizadores orto-C-selectivos y/o modificar las propiedades ácidas o variar el tamaño de poro para mejorar la selectividad.

Con respecto a la obtención de catalizadores que provoquen selectividad de forma, se propone utilizar HZSM5, cuya estructura de poros es 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 $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ [37], y sintetizar zeolita HMCM-22. Esta zeolita posee una particular estructura con sistemas

de poros independientes entre sí que incluyen supercavidades (18.2 x 7.1 x 7.1 Å) conectadas por anillos de 10 miembros (4.0 x 5.5 Å), canales sinusoidales bidimensionales (4.1 x 5.1 Å) y otras cavidades más grandes (7.0 x 7.1 x 7.1 Å) [38].

Catalizadores con una macro/mesoporosidad como Al-MCM-41 serán estudiados para la síntesis de productos voluminosos tales como el 2,3,6-trimetilfenol.

Por otro lado se evaluará la actividad de MgO y los diferentes óxidos mixtos de Mg/Al preparados por coprecipitación a diferentes relaciones de Mg/Al, los cuales presentan sitios básicos y básicos – ácidos, y comparar su comportamiento catalítico con el de los catalizadores ácidos.

Mediante estas propuestas se pretende desarrollar un proceso a menores temperaturas de reacción con respecto a las utilizadas en los catalizadores básicos, para obtener altos rendimientos de xilenoles impidiendo o minimizando la O-alquilación (formación de 3-MA). También se buscará obtener xilenoles puros (2,5, 2,3 ó 2,4 xilenol) evitando la formación de los restantes xilenoles, ya sea por modificación de la naturaleza o fuerza de los sitios activos o por modificación del tamaño de poro. Posteriormente se estudiará la naturaleza y fuerza de sitios catalíticos que favorezcan la obtención del trimetilado: 2,3,6-trimetilfenol, para desarrollar así un nuevo proceso viable económicamente que evite tanto la costosa separación como la producción de desechos altamente contaminantes y corrosivos.

I.5. Referencias capítulo I

- [1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [2] H-G. Franc and J.W. Stadelhofer, Industrial Aromatic Chemistry (Springer, Berlin, 1988) p. 171.
- [3] T. Nguyet Pham, D. Shi, D.E. Resasco, Applied Catalysis B: Environmental 145 (2014) 10– 23.
- [4] A. Ausavasukhi, Y. Huang, A.T. To, T. Sooknoi, D.E. Resasco, Journal of Catalysis 290 (2012) 90–100.
- [5] L. Nie, D.E. Resasco, Applied Catalysis A-General 447 (2012) 14.
- [6] Rütgerswerke & Teerverwertung, US 3 347 936, 1965.
- [7] Shell Intern. Research, DE 25 29 773, 1975.
- [8] Rütgerswerke AG, GB 1 229 359, 1968.
- [9] US 3 352 927, 1964.
- [10] G. D. Kharlampovich, L. Z. Oblasova, N. A. Zhmakina, Neftepererab. Neftekhim. (Moscow) 1972, no. 10, 19 – 21.
- [11] G. D. Kharlampovich, L. Z. Oblasova, SU 577 202, 1975.
- [12] Bayer AG, EP 102 493, 1983.
- [13] Continental Oil Co., US 3 979 464, 1975.
- [14] Continental Oil Co., US 3 985 812, 1974.
- [15] BASF, EP 0 123 233, 1984.
- [16] <http://www.merisol.com>
- [17] <http://www.sumitomo-chem.co.jp/english/>
- [18] <http://www.degussa-bk.com>
- [19] <http://corporate.evonik.com/en/Pages/default.aspx>
- [20] http://www.benechim.com/capab/frameset_ca.htm
- [21] <http://www.pmcglobalinc.com>
- [22] <http://www.honshuchemical.co.jp/en/>
- [23] <https://www.basf.com/en.html>
- [24] Información estadística de la Industria Petroquímica y Química de la Argentina – 33° Edición – Año 2013 – Instituto Petroquímico Argentino.
- [25] http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2010_es_spanish.pdf

-
- [26] <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2014.pdf>
- [27] <http://www.iea.org/statistics/statisticssearch/report/?country=ARGENTINA&product=Indicators&year=2011>
- [28] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, J. Catal. 247 (2007) 307-327.
- [29] <http://www.probiomasa.gob.ar>
- [30] <http://www.inti.gob.ar/e-renova/erBI/er31.php>
- [31] O. Onay, Fuel Process. Technol. 88 (2007) 523-531.
- [32] J. Piskorz, D. Scott, D. Radlein, E. Soltes, T. Milne, ACS Symposium Series, (1988) 167-178.
- [33] D. Chiaramonti, M. Bonini, E. Fratini, G. Tondi, K. Gartner, A. Gridgwater, H. Grimm, I. Soldaini, A. Webster, P. Baglioni. Biomass Bioenerg. 25 (2003), 101-111.
- [34] S. Czernik, A. Gridgwater, Energy Fuels 18 (2004), 590-598.
- [35] J. Adjaye, N. Bakhshi, Fuel Process Technol. 45 (1995), 161-183.
- [36] D. Elliot, Energy Fuels 21 (2007), 1792-1815.
- [37] E.M. Flanigen, J.M., Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.Y. Smith, Nature 271 (1978) 512.
- [38] J. Rigoreau, S. Laforge, N.S. Gnep, M. Guisnet, J. Catal, **236** (2005) 45.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1. Introducción	II-1
II.1.1. Reacción de sustitución electrofílica aromática	II-1
II.1.2. Alquilación de m-cresol con metanol	II-3
II.2. Otros antecedentes	II-11
II.2.1. Alquilación de m-cresol con otros agentes alquilantes:.....	II-11
II.2.2. Alquilación de fenol con metanol.....	II-13
II.3. Referencias del Capítulo II	II-20

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1. Introducción

II.1.1. Reacción de sustitución electrofílica aromática

La reacción de alquilación de m-cresol con metanol es una típica reacción de sustitución electrofílica aromática, que consiste en el reemplazo de un átomo de hidrógeno del anillo 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 la Figura II-1 se muestra el esquema del proceso de sustitución electrofílica aromática, con la presencia del intermediario (EI) que se denomina complejo σ .

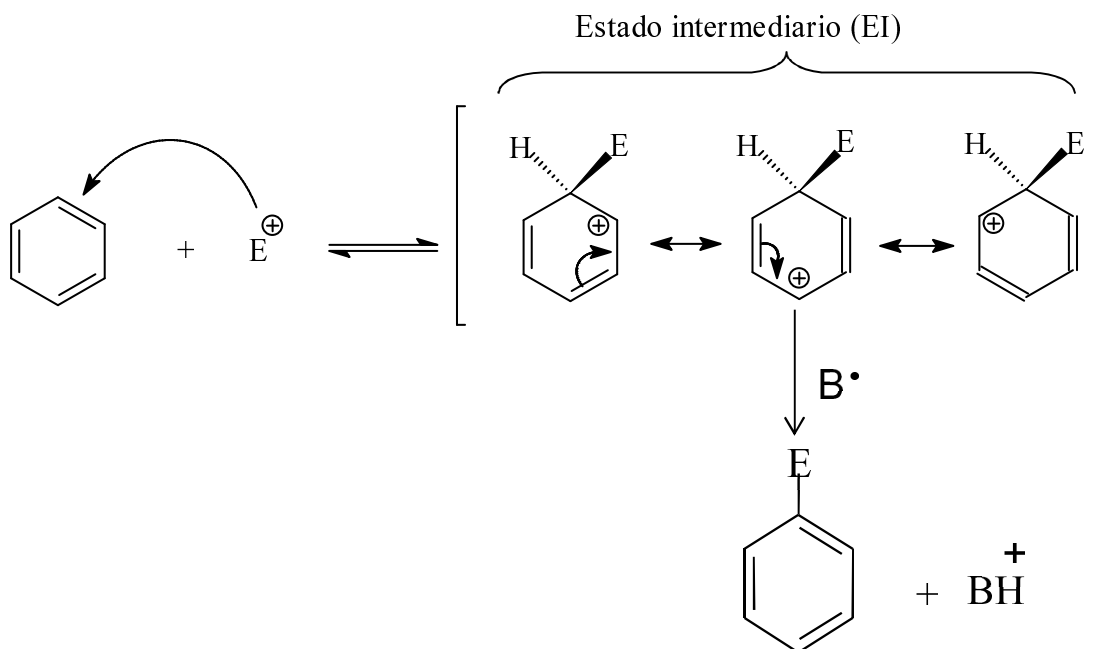


Figura II-1. Mecanismo de sustitución electrofílica aromática

Las tres estructuras contribuyentes del complejo σ ponen de manifiesto que el átomo de carbono al cual se une el electrófilo E^+ cambia su hibridación de sp^2 a sp^3 , con 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 el ataque ocurre lentamente, constituyéndose en la etapa determinante de la reacción. Luego sigue una segunda etapa rápida, en la cual el sistema se estabiliza por pérdida del protón recuperando así su aromaticidad al quedar nuevamente todos los átomos de carbono del anillo aromático con hibridación sp^2 . El protón se elimina por una base presente en el sistema y que podría actuar como un nucleófilo y adicionarse al anillo formando un ciclohexadieno, pero esto no ocurre porque se pierde la aromaticidad y el producto sería termodinámicamente desfavorable.

En el diagrama de energía (Figura II-2) se observa que la formación del ET1 (ET=Estado de Transición) posee la mayor energía de activación y representa la etapa lenta de la reacción. Por su parte, el ET2 es parte de la etapa rápida en la cual se recupera el carácter aromático.

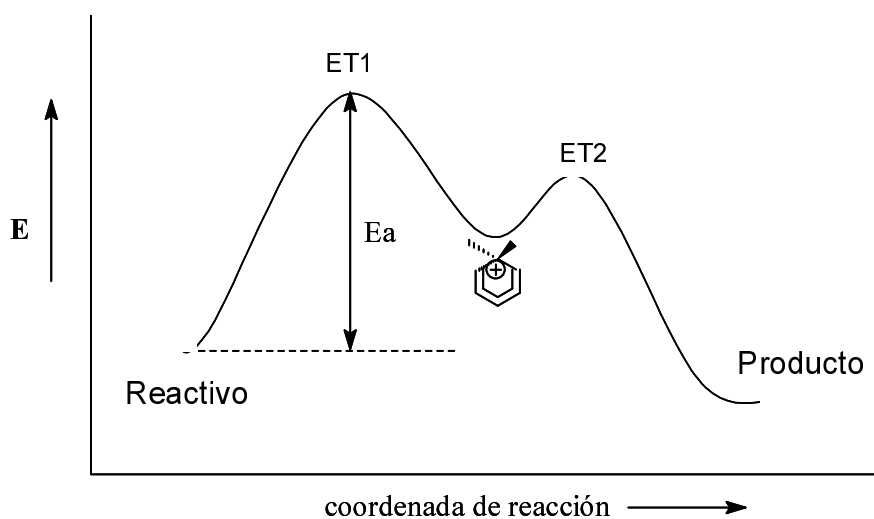


Figura II-2. Diagrama de energía

Dado que el benceno es una molécula muy estable y muy poco reactiva, para que 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 aquéllos 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 específico del m-cresol, el benceno cuenta con dos sustituyentes: un grupo OH y un grupo metilo en posición *meta*. Ambos tienen efecto dador, aunque el efecto del grupo OH es mayor debido a la posibilidad de conjugar un par de electrones libres como se vio en el esquema anterior. El núcleo del m-cresol se haya activado para la sustitución electrofílica y las posiciones favorecidas serán *orto* y *para*.

II.1.2. Alquilación de m-cresol con metanol

Además de los productos de C-alquilación, la alquilación de m-cresol con metanol (Figura II-3) en las posiciones *orto*- o *para*- que se hallan favorecidas para la sustitución electrofílica puede dar productos de O-alquilación, por ataque del agente alquilante al oxígeno del grupo OH enlazado a un carbono del anillo. Los productos que se pueden formar por C-alquilación son 2,3; 2,5; 3,4 xilenol que por alquilación sucesiva producen trimetilados tales como 2,3,6 y 2,3,4 trimetilfenol (por alquilación en las posiciones *orto*- y *para*-).

Mediante metilación del oxígeno (O-alquilación) se obtiene 3-metilanisol y por posterior alquilación dimetilanisoles.

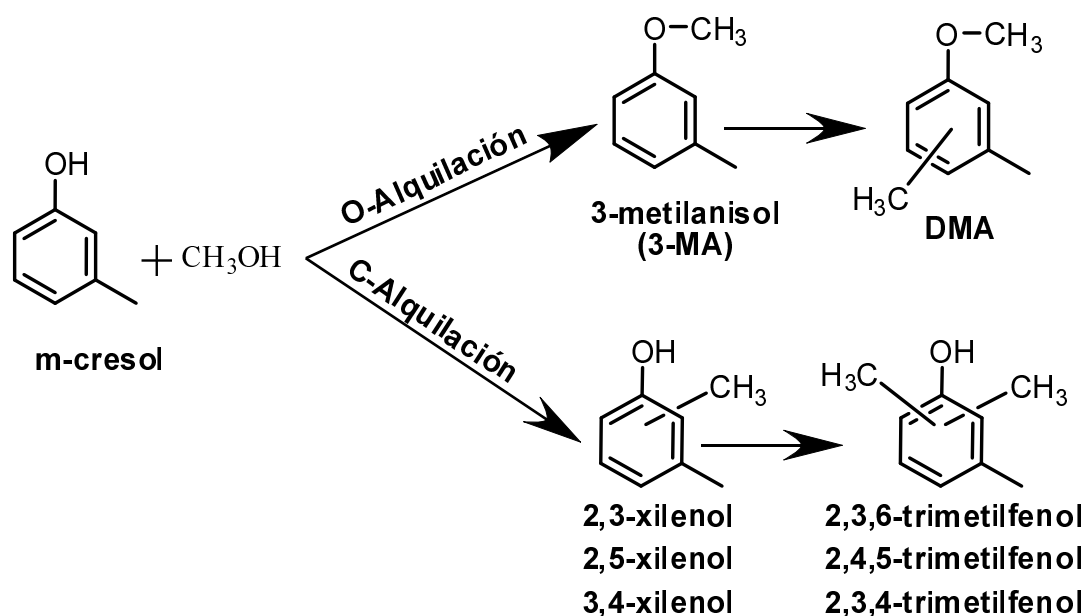


Figura II-3. Alquilación de m-cresol con metanol

La reacción de metilación de m-cresol utilizando catálisis heterogénea ha sido poco estudiada tanto en fase líquida como en fase gas. Los catalizadores sólidos empleados fueron de distinta naturaleza, desde sólidos ácidos, básicos, ácido-base e incluso con propiedades redox. Los resultados informados en bibliografía se detallan a continuación.

M. Bolognini et al. [1] estudiaron la metilación de m-cresol en fase líquida, con una mezcla de m-cresol/metanol con una relación molar de 1:2 a 573 K con una presión autógena inicial de 3.85 MPa. Utilizaron como catalizador MgO , óxidos mixtos de Mg/Al en diferente relación molar, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y para comparar con los sólidos ácidos se empleó zeolita HY.

Los resultados de selectividad fueron comparados a igual conversión de m-cresol (27%) sobre MgO y óxido de Mg y Al de relación molar 2, la selectividad a la O-alquilación fue muy alta (selectividad a 3-MA mayor a 80%), mientras que sobre la zeolita HY esta reacción se vió menos favorecida (44,4% de 3-MA y 6,5% DMA) dando una baja relación de O/C-alquilados (1.04), además una gran selectividad a polialquilados y compuestos más pesados. La selectividad al producto *para*-C-alquilado (3,4-xilenol) fue considerablemente más alta en la HY (17%) que sobre los catalizadores básicos (2.4%), y esto lleva a una relación *orto/para*-C-alquilados mucho más baja.

Respecto a los óxidos mixtos de Mg/Al se encontró que:

- a- Los óxidos puros (MgO, Al₂O₃) mostraron una baja actividad con respecto a los óxidos mixtos de Mg/Al.
- b- Cuando la relación Mg/Al decrece se observa un incremento en la conversión de m-cresol.

Respecto a las características de los sitios de la superficie del sólido se puede concluir que:

a) Utilizando catalizadores tanto ácidos cómo básicos, es posible lograr selectividades muy altas (90%) al producto de O-alquilación, cuando los sitios (ácidos o bases) del catalizador son débiles, mientras que la formación de productos C-alquilados son obtenidos sobre sitios ácidos fuertes.

b) Sobre sitios básicos se favorece la alquilación en posición *orto* con respecto a la posición *para*. La repulsión entre el anillo aromático y el sitio básico favorece la adsorción del fenol (a través del grupo hidroxilo) perpendicular a la superficie y ésta es más favorable para el ataque electrofílico por el metanol activado en posición *orto*.

Mientras que sobre sitios ácidos la interacción con el anillo aromático lo acerca a la superficie y es posible la reacción en ambas posiciones *para* y *orto*.

Un estudio de comparación de la reacción de metilación de m-cresol en fase gas y líquida fue realizado por F. Cavani et al. [2]. En fase gas, se alimentó una mezcla de m-cresol: metanol con una relación molar de 1:5, a presión atmosférica en un rango de temperatura entre 523 – 723 K. En fase líquida se utilizó una relación molar de m-cresol: metanol 1:2, a una temperatura de 573 K con una presión autógena de 3.85 MPa, sobre catalizadores ácidos (HY, USY), básicos (MgO) y óxidos mixtos ácidos-básicos (Mg/Al, MgFe, MgAlCe, MgAlZr).

En fase gas el fenómeno de desactivación fue evidente sobre la zeolita HY, menos relevante para Mg/Al, Mg/Fe y prácticamente ausente para MgAlCe y MgAlZr. El orden de actividad en un rango de 573 – 723 K a presión atmosférica, según la conversión de m-cresol fue: HY > MgAl > MgFe > MgAlZr ≥ MgAlCe > MgO.

El MgAl a 523 K formó 3-MA como producto principal ($S_{3-MA}=80\%$). Esta selectividad decrece con el incremento de temperatura (lo que provoca un aumento de conversión), con el consecuente incremento en la formación de 2,5- 2,3-xilenol y de polialquilados. La selectividad a productos mono-C-alquilados (2,5-; 2,3-; 3,4-xilenol) alcanza un máximo a 573 K, mientras que a 723 K la formación de polialquilados se vuelve más importante.

El MgFe produce casi exclusivamente productos de *orto*-C-alquilación, con despreciable formación de 3-MA y muy baja formación de 3,4-xilenol. La selectividad hacia los polialquilados fue muy baja a una conversión de 6% a 573 K.

La zeolita HY fue extremadamente activa a 523 K alcanzando un 80% de conversión de m-cresol. En el rango de temperatura ensayado (523 – 723 K), prevalece la formación de compuestos polialquilados. Entre los mono-alquilados, el principal fue

el 2,5-xilenol (entre 20 – 25%), la selectividades al 3-MA, 2,3-, 3,4-xilenol fueron similares (cerca al 10% cada uno).

Se compararon las selectividades de los ensayos en fase gas y fase líquida a conversión de 30% en fase gas y en fase líquida menor a 15%.

De la comparación de la selectividad entre fase gas y líquida, se observa:

- 1- Las condiciones de fase gas favorecen la C-alquilación con respecto a la O-alquilación. La baja relación O/C-alquilados es atribuido a la alta temperatura de reacción empleada en fase gas con respecto a la fase líquida (573 – 623 K).
- 2- En fase gas, MgFe tiene una alta *orto/para*-C-alquilación y alta selectividad al 2,5 y 2,3-xilenol; sin embargo este efecto no se observó en fase líquida.
- 3- Sobre la zeolita HY se obtuvo una baja relación *orto/para*-C-metilación, tanto en fase líquida como gas (2.5 y 2.6). En fase líquida la relación O/C-alquilación fue la menor de todas (O/C= 1).

Grabowska et al. [3] estudiaron la reacción en fase gas a presión atmosférica sobre α -Fe₂O₃, alimentando una mezcla con una relación molar m-cresol:metanol:agua 1:5:1 en un rango de temperatura de 570 – 670 K. El máximo rendimiento a xilenoles obtenido fue de 49% a 2,5-xilenol y 15% a 2,3-xilenol a 628 K, no observándose la formación del producto de alquilación en la posición *para*-. A 663K obtuvieron el máximo rendimiento a productos trimetilados (2,3,6-trimetilfenol) que fue de 70%. Los autores realizaron también ensayos de metilación de 2,5-xilenol obteniendo un rendimiento a 2,3,6-trimetilfenol del 90 – 96% entre las temperaturas de 630 – 650 K y cantidades pequeñas de 2,3-xilenol, como resultado de la isomerización del 2,5-xilenol.

El efecto de la presión y temperatura en la alquilación de m-cresol con metanol en fase gas ha sido estudiada por V. Durgakumari et al. [4] alimentando una mezcla de m-cresol: metanol con una relación molar 1:5, a diferentes presiones (100 – 3000 kPa)

en un rango de temperaturas 573 – 823 K. Los catalizadores utilizados fueron V_2O_5 , V_2O_5/Cr_2O_3 , Fe_2O_3/ZnO , MgO/Al_2O_3 , MgO/TiO_2 , y MgO . Los productos principales que obtuvieron fueron 2,3-, 2,5-xilenol y 2,3,6-trimetilfenol provenientes de la orto- C- alquilación. El efecto de la temperatura fue evaluado en una misma experiencia realizada a presión atmosférica, concluyendo que V_2O_5 , V_2O_5/Cr_2O_3 y Fe_2O_3/ZnO son activos hasta 673 K, mientras que a temperaturas más altas la actividad cae. Este resultado puede deberse a la desactivación del catalizador empleado. Mientras que MgO , MgO/Al_2O_3 y MgO/TiO_2 son activos únicamente a temperaturas superiores a 673 K y la actividad se incrementa con la temperatura.

Entre los catalizadores ácidos V_2O_5 es el más activo con una conversión de 42% a 673 K, y entre los básicos el MgO es el más activo con una conversión de 42% a 823 K.

El efecto de la presión fue positivo, observándose un incremento de la conversión al aumentar la presión (por ejemplo, con MgO se logró una conversión de m-cresol de 100%, 3000 kPa y 773 K, mientras que a presión atmosférica fue de 28% para la misma temperatura). El incremento en la conversión al aumentar la presión puede deberse a un incremento de la superficie cubierta de m-cresol y metanol, incrementando la velocidad de reacción. Sin embargo, este efecto positivo no se observó al utilizarse V_2O_5 y Fe_2O_3/ZnO como catalizador lo que fue atribuido por los autores a la formación de gran cantidad de agua y también una vigorosa descomposición del metanol. A 3000 kPa y 773 K, el orden de actividad encontrado fue el siguiente; $MgO > V_2O_5/Cr_2O_3 > MgO/Al_2O_3 \approx V_2O_5 > MgO/TiO_2 > Fe_2O_3/ZnO$.

En cuanto al efecto de la presión sobre la selectividad se observó que a 100 kPa el orden de las selectividades sobre V_2O_5 y V_2O_5/Cr_2O_3 fue el siguiente: 2,3,6->2,5->2,3-, mientras al aumentar de presión, la selectividad al 2,3,6-trimetilfenol decrece y

aumenta hacia 2,5-xilenol. Por el contrario, sobre MgO a 100 kPa, el 2,5-xilenol predomina, y al incrementar la presión, la selectividad al 2,5 y 2,3-xilenol decrece y aumenta al 2,3,6-trimetilfenol. Sin embargo, cabe aclarar que esta comparación no se realiza a igual conversión, por lo que efecto sobre la selectividad podría deberse al cambio en la conversión logrado.

V. Crocella et al. [5] estudiaron la reacción en fase gas a presión atmosférica, en un rango de 523 a 723 K, alimentando metanol:m-cresol con una relación a 5:1. Los catalizadores ensayados fueron: Mg/Al, Mg/Cr, Mg/Fe y zeolita USY. Con el Mg/Al a temperaturas superiores a 623 K, la selectividad a 3-MA es casi nula y también es baja hacia dimetilfenoles, favoreciéndose la formación de polialquilados. La mayor conversión sobre este catalizador fue a 723 K (98%), con un 75% de selectividad a polialquilados, un 10% a 2,5-xilenol y la selectividad al 2,3-, 3,4-xilenol y DMA casi nula.

La mayor conversión obtenida con Mg/Fe fue 75% (a 673 K) y disminuye a mayores temperaturas debido a la desactivación producida por el paso de Fe^{3+} a Fe^{2+} originado por la deshidrogenación del metanol que forma formaldehído y la oxidación del hidrógeno formando agua. El principal producto formado sobre este catalizador fue 2,5-xilenol (>60%).

En cambio sobre el Mg/Cr no se observó desactivación y se obtuvo un 90% de conversión de m-cresol, a 723 K con selectividad al 2,5-xilenol de 60%, 15% al 2,3-xilenol, 35% de polialquilados y prácticamente despreciable al 3-MA. El Mg/Cr mostró una típica reactividad catalítica deshidrogenante, con una alta selectividad regio y química favoreciendo la formación de 2,5-xilenol. El Mg/Fe presentó un comportamiento similar al Mg/Cr, favoreciendo también la deshidrogenación del

metanol para formar formaldehído, y la posterior descomposición a compuestos livianos (H_2 , CO , CH_4 , CO_2).

Utilizando USY, que es un catalizador ácido, se observa a baja temperatura (623 K) la formación de 3-MA (producto de la O-alquilación) como producto mayoritario (40%). La conversión de m-cresol en estas condiciones fue de aproximadamente 50%, y las selectividades a los otros productos fueron; polialquilados 20%, DMAs 10%, y el 30% restante a xilenoles (2,5- \approx 2,3- \approx 3,4-). La zeolita USY mostró una marcada desactivación. La conversión disminuyó a temperaturas superiores a 623 K, probablemente debido a la formación de coque.

En la literatura [6] se informa que catalizadores ácidos, tal como $SiO_2-Al_2O_3$, son activos por debajo de 673 K, mientras que catalizadores básicos, como MgO, son activos únicamente por encima de 773 K. Esto puede explicarse considerando que el ión metil carbonio necesario para la alquilación se forma sobre sitios ácidos incluso a bajas temperaturas. La deshidratación de metanol sobre centros ácidos forma agua y el catión metilo. Se ha considerado que el exceso de agua formada a alta temperatura actúa como veneno, alterando el número de sitios ácidos. La ausencia de exceso de agua y el incremento de la actividad sobre MgO a alta temperatura, indican que un mecanismo diferente opera sobre sitios básicos. La formación del agente alquilante sigue distintos mecanismos según se produzca sobre sitios ácidos o sobre sitios básicos y en consecuencia las temperaturas de activación necesarias son marcadamente diferentes.

Cuando la alquilación es realizada con catalizadores sólidos ácidos, el principal inconveniente es la rápida desactivación, que en parte puede deberse a la transformación de metanol en olefinas y aromáticos, ambos precursores de coque [7,8]. Por otra parte, el uso de catalizadores básicos o ácidos puede hacer que el proceso sea selectivo a un determinado producto. Con catalizadores ácidos, la selectividad regio y química de la

reacción es escasa, tanto los productos de O- como de C-alquilación son formados (la relación de O/C-selectividad es función de la temperatura de reacción y del grado de conversión). Por el contrario los catalizadores básicos muestran muy alta selectividad química, produciendo solamente una menor cantidad de productos de O-metilación y también una alta regio-selectividad, siendo favorable la formación los *orto*-isómeros sobre los isómeros *para*-.

II.2. Otros antecedentes

En esta sección se incluyen antecedentes relacionados al tema de estudio.

II.2.1. Alquilación de m-cresol con otros agentes alquilantes

El proceso industrial empleado por Bayer AG para obtener timol (2-isopropil-5-metilfenol) se basa en la reacción de isopropilación de m-cresol en fase líquida utilizando isopropanol de agente alquilante sobre alúmina activada como catalizador a 633 K y una presión de 5 MPa [9]. Esta reacción en fase gas ha sido estudiada por Grabowska et al. [10], pero utilizando una relación molar de m-cresol:isopropanol:agua = 1:5:1 y temperaturas entre 473 y 583 K a presión atmosférica, sobre un catalizador que posee solo sitios ácidos de Lewis: $ZnAl_2O_4$. A 528 K se obtuvo una conversión de m-cresol de 78.2% y una selectividad de 88.4% a timol (producto de la *orto*-C-alquilación), mientras que a bajas temperaturas (483 K) la O- y C-alquilación son dos procesos paralelos, obteniéndose una mezcla de isopropil-3-metilfenil éter, timol (2-isopropil-5-metilfenol), 4-isopropil-3-metilfenol como también trazas de fenoles alquilados pesados. El isopropil-3-metilfenil éter y el 4-isopropil-3-metilfenol son compuestos intermediarios e inestables. Al incrementar la temperatura, el rendimiento del isopropil-3-metilfenil éter y 4-isopropil-3-metilfenol decrece con un incremento en la selectividad hacia el timol. La formación de productos polialquilados es baja sobre

este catalizador. La elevada selectividad de este catalizador al timol es atribuida a la presencia de sitios ácidos Lewis y sitios básicos débiles.

Umamaheswari et al. [11] ensayaron la reacción sobre Al-MCM-41 (Si/Al=59), en fase gas a presión atmosférica con una relación molar 1:2 m-cresol:isopropílico, en un rango de 523 – 673 K y obtuvieron como producto de reacción, 2-isopropil-5-metilfenol (timol), isopropil-3-metilfenil éter, y isopropil-(2-isopropil-5-metilfenil) éter. La mayor conversión de m-cresol fue de 45,5% a 598 K, logrando en estas condiciones 100% de selectividad a timol. Los éteres solo se observan a menor temperatura. A mayor temperatura se mantiene la selectividad de timol, pero disminuye la conversión.

Con el objetivo de valorizar la biomasa, Lei Nie et al. [12] estudiaron la alquilación de m-cresol, que fue utilizado como molécula modelo del corte fenólico de la pirólisis de material lignocelulósico, con compuestos de C3 como propanal e isopropanol, que se consideran modelo de la hidrogenación del corte de oxigenados. Utilizaron zeolita HBEA (Si/Al=19) como catalizador y la reacción se llevó a cabo en fase gas, en un rango de temperatura entre 393 – 573 K a presión atmosférica, alimentando una mezcla de 2-propanol (IPA): m-cresol igual a 2:1. A 473 K, con conversión de m-cresol de 15% se logró una selectividad de 68% a timol, siendo la selectividad de 3-isopropil-5-metilfenol 18% y 4-isopropil-3-metilfenol 17%. Si bien la alquilación es cinéticamente favorable en posición *orto* (timol), y en posición *para* (4-isopropil-3-metilfenol), el producto de la alquilación en la posición *meta* (3-isopropil-5-metilfenol) es termodinámicamente más estable y puede formarse por isomerización del timol y 4-isopropil-3-metilfenol. Respecto al agente alquilante en esta reacción, los autores informan que el 2-propanol es convertido rápidamente a propileno sobre catalizadores ácidos, siendo más rápida esta reacción que la alquilación y en consecuencia será el propileno el que actúe como agente alquilante. En forma similar,

ha sido observado este efecto cuando se utiliza etanol como reactivo en reacciones de alquilación [13,14]

Grabowska et al. [15] estudiaron la reacción de isopropilación de los 3 cresoles en fase gas a presión atmosférica, en un rango de 483 – 548 K, alimentando una relación molar (cresol:isopropanol:agua= 1:5:1) utilizando como catalizador γ -Al₂O₃.

En la isopropilación de o-cresol se formaron los productos de O-alquilación y de C-alquilación en posición *orto* isopropil-2-metilfenil éter y 6-isopropil-2-metilfenol obteniéndose el máximo de 87.7% de 6-isopropil-2-metilfenol en la composición, con una conversión de o-cresol de 93.5% a 518 K. Con m-cresol, a 523 K para un 93.5% de conversión de m-cresol, se registró un 66.7% de 2-isopropil-5-metilfenol (timol) en la composición. En la isopropilación de p-cresol, los productos fueron también de alquilación en el oxígeno del grupo hidroxilo (isopropil-4-metilfenil éter) y en las posiciones *orto* del anillo (2-isopropil-4-metilfenol, 2,6-diisopropil-4-metilfenol). Se obtuvo una distribución de producto de 42.7% de 2-isopropil-4-metilfenol y 42.9% de 2,6-diisopropil-4-metilfenol con una conversión de p-cresol de 89.2%. En los tres cresoles se observó selectividad a *orto*-C-alquilación en las condiciones de reacción empleadas.

II.2.2. Alquilación de fenol con metanol

La reacción de alquilación de fenol con metanol ha sido muy estudiada y se ha informado en bibliografía el uso de varios sólidos con distintas propiedades: ácidos, básicos, ácido-base e incluso redox como catalizadores potencialmente aptos para producir cresoles mediante este proceso. La mayoría de los artículos informan resultados de trabajos en fase gas y a presión atmosférica y sólo algunos corresponden a ensayos de la reacción en fase líquida. En todos los casos, los principales productos de

la alquilación de fenol con metanol son los cresoles (productos primarios provenientes de la C-alquilación del fenol), anisol (producto primario proveniente de la alquilación del grupo OH del fenol), xilenoles (dimetilfenoles) y metilansoles formados por alquilación sucesiva de los cresoles y anisol. También se puede obtener trimetilfenoles y dimetilansoles.

Existen numerosos trabajos [16-18] que utilizan catalizadores básicos, la mayoría basados en MgO y que trabajan con temperaturas entre 673 y 723 K y a presión atmosférica. Si bien la actividad y la selectividad dependen de las condiciones de operación y del catalizador empleado, en general se obtienen selectividades mayores al 90% hacia los productos *orto*-sustituídos, *o*-cresol y 2,6 xilenol, alcanzando selectividad al *o*-cresol del 100% sobre MgO modificado con Vanadio [19]. Tanabe et al. [20] compararon los resultados de la reacción de alquilación de fenol con metanol en fase gas en un rango de temperaturas entre 546 – 769 K, sobre MgO y SiO₂-Al₂O₃. Sobre el MgO, catalizador que posee sitios básicos fuertes y ácidos débiles, se observó una elevada selectividad hacia la posición *orto*- formándose mayoritariamente *o*-cresol y 2,6-xilenol. Mientras que sobre SiO₂-Al₂O₃ se formaron los tres isómeros: *orto*-, *para*-, y *meta*-cresol y varios xilenoles. Dicho catalizador posee sitios ácidos de Lewis y básicos de Lewis de fuerza media. 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.

Con el objeto de mejorar los catalizadores empleados industrialmente para la obtención de *o*-cresol y 2,6-xilenol, Velu et al. [16] estudiaron la alquilación de fenol con metanol sobre óxidos mixtos de Mg y Al con una relación Mg/Al entre 3 y 10, los cuales poseen sitios ácido-base. A menores temperaturas que las empleadas con MgO como catalizador (623 - 723 K) se obtuvieron elevadas conversiones de hasta 100% y

los principales productos formados fueron anisol, *o*-cresol y 2,6-xilenol. A bajas temperaturas el producto mayoritario es anisol mientras que a altas temperaturas se obtienen *o*-cresol y 2,6 xilenol, lo que fue atribuido a una menor energía de activación de la O-alkilación [21]. Para comparar también se utilizaron MgO y alúmina, mostrando el primero una baja actividad a 623 K (aproximadamente 5 %) mientras la alúmina mostró una elevada actividad inicial (aproximadamente 90 %) pero se desactivó rápidamente debido a la formación de coque. Por su parte, Grabowska et al. [22] ensayaron en esta reacción, dos espinelas de aluminato de zinc, una de ellas con alúmina en su matriz. 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 cerca de los 490 K. 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-alkilación como de O-alkilación

Elevada *orto*- selectividad también fue observada sobre catalizadores con propiedades redox. En efecto, Bezouhanova et al. [23] estudiaron la alkilación de fenol con metanol utilizando Mn_3O_4 como catalizador. Los productos obtenidos fueron *o*-cresol y 2,6-xilenol. Similarmente, el uso de CeO_2 mostró que este óxido es un catalizador *orto*-selectivo [24] obteniéndose selectividades del 90 % hacia *o*-cresol y 10 % hacia 2,6-xilenol para conversiones de aproximadamente 25 %. También se obtuvieron elevadas *orto*-selectividades sobre óxido de vanadio soportado sobre zirconia [25] y óxido de titanio [26].

Con respecto al uso de catalizadores ácidos, a partir de 1977 se estudió intensivamente el tema. En la mayoría de los trabajos se buscaba obtener un catalizador

orto-selectivo que remplazara al MgO y que pudiera trabajar a menor temperatura. γ -Alúmina es también un catalizador *orto*-selectivo y requiere menores temperaturas de reacción (aproximadamente 573 K) y se evita la formación de fenoles di y trialquilados [27], aunque para temperaturas menores de 573 K se obtiene también cantidades importantes de anisol [28,29]. También se informó el uso de SiO₂-Al₂O₃ [20] a 546 K con el cual se obtenían los tres isómeros de los cresoles, anisol y además varios xilenoles. Otros catalizadores ácidos estudiados fueron zeolitas HY, mordenita, HZSM5 y HBEA a temperaturas de 523 – 573 K [30-34], mordenita [32], HZSM5 [32] y una serie de catalizadores con propiedades ácidas marcadamente distintas, tales como γ -alúmina, Nafion-H, Sílice-Alúmina y ácido fosfórico soportado sobre Kieselguhr [35]. En todos los casos se obtuvo una mezcla de productos rica en *o*-cresol y/o anisol, aunque el *p*-cresol se encuentra también presente, pero en menores cantidades. Sad et al. [36] estudiaron la metilación de fenol a 473 K, sobre SiO₂-Al₂O₃, Al-MCM-41, (HPA) ácido tungstenofosforico soportado en sílice, zeolitas HBEA, HZSM5 y HY. Determinaron que la presencia conjunta de sitios ácidos de naturaleza Lewis y Brønsted favorecen la C-alkilación sobre la O-alkilación que se ve favorecida sobre catalizadores que poseen sitios ácidos de naturaleza Brønsted únicamente.

Varios autores enfocaron su estudio en la búsqueda de la obtención selectiva del *p*-cresol. Utilizando la forma protónica de HZSM5 con distinto tamaño de cristal [37], observó una parcial selectividad de forma que favorece la formación de *p*-metilanisol pero no la de *p*-cresol frente a sus respectivos isómeros más voluminosos. El uso de zeolita HZSM5 modificada con P₂O₅ y MgO no modificó sustancialmente la *p*-selectividad, obteniéndose relaciones *o*-cresol/*p*-cresol siempre mayores a 1 [38]. Otro intento de modificar las propiedades de la zeolita ZSM5 fue realizado por Vasiliev et al. [39] quienes adicionaron cationes metálicos tales como Ni, Co y Mn en pequeñas

cantidades ($< 1\%$) y, las relaciones *o*-cresol/*p*-cresol obtenidas fueron 1 para NiZSM5, 1.5 para MnZSM5 y 2.2 para CoZSM5. La formación selectiva de *p*-cresol (65%) fue informada por Sad et al. [40] sobre la zeolita HMCM22 con una relación *o*-cresol/*p*-cresol de 0.27. La elevada selectividad al isómero *para*- ha sido adjudicada a un fenómeno de selectividad de forma en los pequeños canales de este material.

La principal desventaja que presentan los catalizadores ácidos es la desactivación. La misma ha sido adjudicada a la formación de productos pesados a partir de las reacciones laterales del metanol (deshidratación a dimetiléter y posterior formación de olefinas y aromáticos). Sin embargo, recientemente se ha demostrado que también la adsorción de fenol sobre los sitios ácidos, preferentemente de naturaleza Lewis, participan en la pérdida de actividad catalítica de los sólidos ácidos [41]. La cinética y mecanismo de formación de coque fue estudiado sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ácido tungstofosfórico (HPA) soportado en sílice, y las zeolitas HBEA, HZSM5, HMCM22 y HY. Se ha observado que todas las muestras desactivan en reacción, existiendo una correlación lineal entre la desactivación inicial del catalizador y la cantidad de coque formado, lo que indica que la formación de coque es la responsable de la pérdida de actividad catalítica en reacción. Estudios cinéticos de coquización mostraron que una parte significativa de coque se formó rápidamente a partir de los reactivos (metanol/fenol), por lo tanto la cantidad de coque formado en los catalizadores disminuye con el tiempo de contacto y la conversión de fenol. La reacción de metanol forma depósitos carbonosos significativos, en particular sobre las muestras HMCM22 y HPA/ SiO_2 , que contienen sitios ácidos fuertes de Brønsted predominantes. Sin embargo, la cantidad de coque formado en la reacción de metilación de fenol es considerablemente mayor que el formado en el correspondiente catalizador durante la descomposición de metanol, lo que muestra que el fenol es también responsable de la

formación de coque. Estudios de IR en las muestras usadas en reacción mostraron fenol adsorbido fuertemente sobre sitios ácidos de naturaleza Lewis, desactivando el catalizador.

El esquema de reacción sobre catalizadores ácidos fue estudiado utilizando zeolitas HBEA, HZSM5 y HMCM22 [42]. El fenol reacciona con metanol para formar los productos primarios de C-alquilación: o-cresol y p-cresol y el producto de O-alquilación: anisol. Los cresoles a su vez pueden ser alquilados para dar xilenoles o metilansoles, mientras que el anisol participa en varias reacciones: i) alquilación para dar metilansoles, ii) reacción con fenol para dar cresol y fenol iii) dealquilación formando fenol y olefinas. Sobre HZSM5 y HMCM22, la formación de xilenoles se ve impedida debido a problemas difusionales en los pequeños poros de ambas zeolitas, y sobre HMCM22 además, se forma selectivamente el cresol sustituido en posición *para*-. En presencia de sitios Brønsted fuertes, como los detectados en HMCM22 también se observa isomerización de los cresoles, para dar el isómero de mayor estabilidad, m-cresol, el cual no se forma como producto primario.

En función de los resultados hallados con los distintos tipos de catalizadores se han propuesto dos mecanismos de reacción, basados en el tipo de sitio activo de cada catalizador. La diferencia radica en la forma de adsorción de la molécula de fenol, lo cual fue comprobado por IR. En ambos casos el fenol se adsorbe a través del O, interactuando con el catión (por ejemplo Mg en el caso del MgO o Al en caso de la sílice-alúmina). En el caso de óxidos básicos no hay interacción entre el anillo y la superficie del catalizador, en cambio sobre sólidos ácidos el anillo aromático (con elevada densidad electrónica) interacciona a su vez con los sitios ácidos superficiales. La adsorción del fenol difiere debido a las diferentes fuerzas ácidas de los catalizadores ya que estos sitios pueden interactuar con los electrones π del anillo bencénico del ion

fenolato, por lo tanto se encuentra más próximo a la superficie, el catión metilo generado a partir del metanol puede atacar cualquier posición del anillo (*orto-*, *meta-* o *para-*). Por el contrario, en el caso del MgO, esta interacción no puede ocurrir en presencia de los sitios tan débilmente ácidos del MgO, el fenol se adsorbe de manera más vertical y sólo la posición *orto* puede ser favorecida para el ataque ya que es la única cercana a la superficie.

Respecto del metanol, se ha propuesto que el agente alquilante, en presencia de sitios ácidos, es una especie metoxi superficial que se forma por la adsorción del metanol sobre este tipo de sitios, mientras que sobre sitios redox sería el formaldehído formado a partir de la reducción del metanol.

II.3. Referencias del Capítulo II

- [1] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Catal. Today* 75 (2002) 103 – 111.
- [2] F. Cavani, L. Maselli, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 155 (2005) 167.
- [3] H. Grabowska, J. Wrzyszc, L. Syper, *Catal. Lett.* 57 (1999) 135 – 137.
- [4] V. Durgakumari, S. Narayana, *J. Molec. Catal.* 65 (1991) 285 – 392.
- [5] V. Crocella, G. Cerrato, G. Magnacca, C. Morterra, F. Cavani, S. Cocchi, S. Passeri, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego *J. Catal.* 270 (2010) 125 – 135.
- [6] V. Durgakumari, G. Sreekanth and S. Narayanan, *Res. Chem. Intermed.* 14 (1990) 223.
- [7] T. Tsoncheva, R. Dimitrova, *Appl. Catal. A* 225 (2002) 101–107.
- [8] H. Knözinger, K. Kochloeft, W. Meye, *J. Catal.* 28 (1973) 69–75.
- [9] H. G. Franc, J.W. Stadelhofer (1988) *Industrial Aromatic Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg.
- [10] H. Grabowska, W. Mista, J. Trawszynski, J. Wrzyszc, M. Zawadzki, *App. Catal. A-Gen.* 220 (2001) 207 – 213.
- [11] V. Umamaheswari, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Catal.* 210 (2002) 367 – 374.
- [12] Lei Nie, Daniel E. Resasco, *App. Catal. A-Gen.* 447 – 448 (2012) 14 – 21.
- [13] A. Corma, F.J. Llopis, C. Martinez, G. Sastre, S. Valencia, *J. Catal.* 268 (2009) 9-17.
- [14] M.E. Sad, H.A. Duarte, C.L. Padró, C.R. Apesteguía *Appl. Catal.* 486 (2014) 77–84
- [15] H. Grabowska, L. Syper, M. Zawadzki, *Appl. Catal. A-Gen.* 277 (2004) 91 – 97.
- [16] S. Velu, C. Swamy, *Appl. Catal. A-Gen.* 119 (1994) 241.
- [17] H. Hattori, K. Shimazu, N. Yoshi, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan* 49, (1976) 969.
- [18] S. Sato, K. Koizumi, F. Nosaki, *J. Catal.* 178 (1998) 264.
- [19] W.C. Choi, J.S. Kim, T.H. Lee, S.I. Woo, *Catal. Today* 63 (2000) 229.

- [20] 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.
- [21] E. Santacesaria, M. Diserio, P. Ciambelli, Appl. Catal. 64 (1990) 83.
- [22] H. Grabowska, W. Mista, J. Trawczynsky, J. Wrzyszc, M. Zawadzki, Res. Chem Intermed. Vol 27, N° 3 (2001) 305.
- [23] C. Bezouhanova, M. Al-Zihari, Appl. Catal. A: Gen. 83 (1992) 45.
- [24] S. Sato, K. Koizumi, F. Nozai, Appl. Catal. A: Gen (1995) 133 L7-L10.
- [25] K.V.R. Chary, K. Ramesh, G. Vidyasagar, V.V. Rao, J. Molec. Catal. A: Chem. 198 (2003) 195.
- [26] A.R. Gandhe, J.B. Fernandes, Catal. Commun. 5 (2004) 89.
- [27] Rutgerswerke AG, DE 2756461, 1977.
- [28] Conoco Inc, US 4381413, 1981.
- [29] R. Tleimat-Manzalji, D. Bianchi, G. Pajonk, Appl. Catal. A-Gen. 101 (1993) 339.
- [30] S. Namba, T. Yashima, Y. Itaba, N. Hara, Stud. Surf. Sci. Catal. 5, (1980) 105.
- [31] M. Marczewski, J.P. Bodibo, G. Perot, M. Guisnet, J. Mol. Catal. 50, (1989) 211.
- [32] S. Balsama, P. Beltrame, P.L. Beltrame, P. Carniti, L. Forni, G. Zuretti, Appl. Catal. 13, (1984) 161.
- [33] O. Sinitsyna, B. Romanovskii, Petrochemical Chemistry. 32 (1992) 413.
- [34] J. Xu, A.Z. Yan, Q.H. Xu, React. Kinet. Catal. Lett., 62, (1997) 71.
- [35] E. Santacesaria, D. Grasso, D. Gelosa, S. Carrá, Applied Catal, 64 (1990) 83.
- [36] M.E. Sad, C.L. Padró, C.R. Apesteguía, Catal. Today 133–135 (2008) 720-728.
- [37] E. Santacesaria, M. Di Serio, P. Ciambelli, D. Gelosa, S. Carrá, Appl. Catal. 64 (1990) 101.
- [38] O.A. Sinitsyna, B.V. Romanovskii, Kinetica i Kataliz, Vol. 33, N° 5-6 (1992) 1154.
- [39] A.N. Vasiliev, P.N. Galich, React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 49 N°1 (1993) 61.
- [40] M.E. Sad, C.L. Padró, C.R. Apesteguía, Appl. Catal. A-Gen. 342 (2008) 40-48.
- [41] M.E. Sad, C.L. Padró, C.R. Apesteguía, Appl. Catal. A-Gen. 475 (2014) 305-313.
- [42] M. E. Sad, C. L. Padró, C. R. Apesteguía, J. Molec. Catal. A-Chem. 327 (2010) 63.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

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 ZnY	III-2
III.2.2. Preparación de zeolita MCM22.....	III-4
III.2.3. Preparación de AlMCM41	III-6
III.2.4. Preparación de óxidos de Mg y Al por coprecipitación	III-8
III.3. Estructura de los catalizadores	III-12
III.3.1. Estructura de las zeolitas ZnY y NaY	III-12
III.3.2. Estructura de la zeolita HBEA	III-14
III.3.3. Estructura de la zeolita HZSM5	III-15
III.3.4. Estructura de la zeolita MCM-22	III-16
III.3.5. Estructura del sólido AlMCM41	III-18
III.3.6. Estructura del MgO	III-19
III.3.7. Estructura de los óxidos mixtos de Mg-Al	III-19
III.4. Descripción del equipo de calcinación	III-22
III.5. Caracterización de los catalizadores	III-25
III.5.1. Medición de propiedades texturales	III-25
III.5.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)	III-25
III.5.1.2. Determinación del área superficial específica	III-27
III.5.1.3. Espectroscopía de Absorción Atómica	III-36
III.5.2. Medición de propiedades ácido-base.....	III-39
III.5.2.1. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD).....	III-39
III.5.2.2. Desorción de CO ₂ a Temperatura Programada (TPD-CO ₂).....	III-45
III.5.2.3. Espectroscopía IR	III-51
III.5.2.3.1. Espectroscopía IR empleando piridina como molécula sonda	III-54
III.5.2.3.2. Espectroscopía IR empleando CO ₂ como molécula sonda	III-57
III.6. Medición del contenido de carbón de los catalizadores empleados en reacción	III-63
III.7. Experiencias de actividad catalítica	III-64
III.7.1. Descripción del equipo de reacción.....	III-64
IV.7.2. Identificación de productos y obtención de los factores de respuesta cromatográficos	III-67
III.7.2.1. Identificación de productos	III-67

III.7.2.2. Factores de respuesta cromatográficos	III-70
III.8. Referencias del Capítulo III	III-73

CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL

III.1. Reactivos, catalizadores comerciales y gases empleados

Gases

1. H₂ (INDURA, 4.5).
2. N₂ (INDURA, 5.0).
3. Aire (INDURA, 4.5).
4. Helio (INDURA, 5.0)
5. Mezcla NH₃/He (LINDE, 1.01% ± 0.02% V NH₃, balance He 5.0).
6. Mezcla O₂/N₂ (INDURA, 2 % molar de O₂)
7. Mezcla CO₂/N₂ (INDURA, 3 % molar de CO₂)

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. Nitrato de Magnesio (Aldrich 98%)
8. Nitrato de Aluminio (Aldrich 98%)
9. Hexametenimina (Aldrich, 99 %)
10. HCl (Merck, 37 %)
11. Hidroxido de Sodio (Anedra 98%).
12. Carbonato de Potasio (Anedra 98%).

Reactivos empleados en reacción

1. Metanol (Merck, 99.8 %)
2. m-cresol (Aldrich, > 99 %)
3. 3-metilanisol (Aldrich, > 99 %)
4. 2,5-xilenol (Aldrich, > 98%)

Catalizadores comerciales

1. HZSM5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54, Si/Al = 20)
2. HBEA (Zeocat PB, Si/Al = 12.5)
3. NaY (UOP-Y 54, Si/Al = 2.4)

III.2. Preparación de los catalizadores**III.2.1. Preparación de Zeolita ZnY**

La Zeolita ZnY se obtuvo por intercambio iónico a partir de la zeolita NaY comercial (UOP-Y 54, Si/Al = 2.4). El procedimiento consistió en tres intercambios sucesivos empleando una solución 0.5 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 (Figura III-1) 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 realizó el tratamiento térmico en flujo de aire hasta 723 K durante 3h (Figura III-2).



Figura III-1. Rotavapor

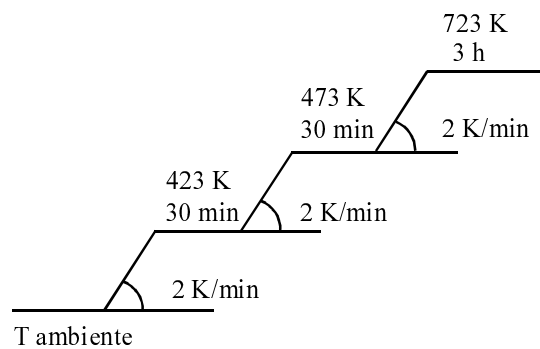


Figura III-2. Rampa del tratamiento térmico de zeolita ZnY.

El procedimiento se repitió tres veces. Luego de realizado los tres intercambios se determinó el contenido de Na en la muestra por absorción atómica para calcular el grado de intercambio que se informa en el capítulo IV.

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 tres intercambios con $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con calcinaciones intermedias, será llamada en adelante ZnY.

Características de la zeolita de partida NaY:

Fórmula Química: $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$

Análisis químico:

SiO_2 : 50.64 %

Al_2O_3 : 16.25 %

Na_2O : 10.34 %

III.2.2. Preparación de zeolita MCM22

La preparación de MCM22 se realizó utilizando el método sol-gel con cristalización en un autoclave de acero revestida de teflón a temperaturas mayores de la ambiente (más de 373 K) con agitación en la mayoría de los casos. Sin embargo, algunos autores han logrado sintetizar MCM22 en condiciones estáticas [1].

Cabe remarcar que la obtención de zeolita MCM22 se encuentra limitada a un estrecho rango de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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) [2].

Se procedió a la preparación siguiendo la técnica de Corma et al. [3], 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 hexametilamina (Aldrich, 99%) como surfactante para obtener MCM22 ($\text{Si/Al}=15$). 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: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.18$, $\text{hexametilamina}/\text{SiO}_2=0.35$ 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 un posterior análisis (precursor) y el resto se trató térmicamente primeramente en N_2 hasta 773 K y luego en aire (Figura III-3).

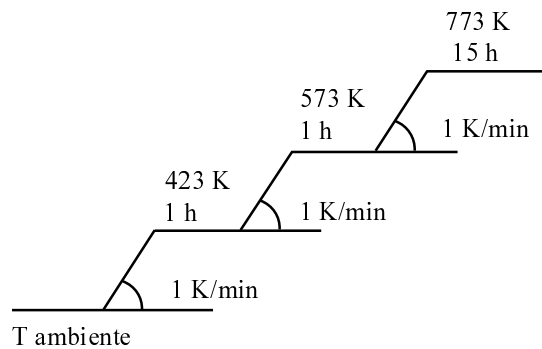


Figura III-3. Rampa del tratamiento térmico de HMCM-22.

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 [4] 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 y luego de su disolución el silicato de sodio. La solución 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 en la Figura III-4, y finalmente se calcinó en aire empleando la misma programación de temperatura que el tratamiento en nitrógeno.

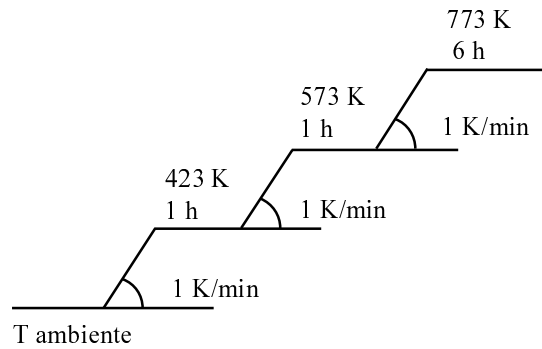


Figura III-4. Rampa del tratamiento térmico de AIMCM-41

En la Figura III-5 se esquematizan cada una de las etapas involucradas en la preparación del AIMCM41.



Figura III-5. Preparación de AIMCM41

Tal como se muestra en la Figura III-5, 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 óxidos de Mg y Al por coprecipitación

El método de coprecipitación es uno de los métodos más frecuentemente empleados en la preparación de catalizadores másicos del tipo de los óxidos mixtos. Este método consiste en precipitar simultáneamente al menos dos compuestos metálicos en solución acuosa. La solución contiene a las sales de los respectivos cationes metálicos en este caso: $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ y $\text{Al}((\text{NO}_3)_3)$ y se precipita con una solución acuosa del reactivo precipitante ($\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KOH}$) a un determinado pH, a los fines de lograr un precipitado conteniendo a todos los cationes en la misma estructura [5]. Se obtiene por este procedimiento un hidroxicarbonato de los metales involucrados, que en algunos casos posee estructura tipo hidrotalcita con fórmula general $[\text{M}(\text{II})_{1-x} \text{M}(\text{III})_x (\text{OH})_2]^{x+} (\text{CO}_3)_{x/2}^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde M(II) es un ion metálico dipositivo y M(III) es un ion metálico tripositivo. Las variables más importantes que afectan a la homogeneidad y cristalinidad del precipitado son: pH, temperatura, agitación, orden de agregado de reactivos y sobresaturación relativa.

El equipo utilizado para la preparación de los precursores de los óxidos mixtos por el método de coprecipitación se muestra en la Figura III-6. El mismo consta de un reactor semicontinuo de vidrio, donde se lleva a cabo la coprecipitación, el cual se encuentra sumergido en un baño termostatzado que permite que el sistema esté a una temperatura constante. Este equipo cuenta con un sistema de agitación mecánica accionado por un motor con regulador de velocidad; un controlador de pH con sonda de temperatura y electrodo sensor de pH, que permite fijar como consigna el valor del pH de operación; una bomba peristáltica, la que se encuentra conectada al controlador de pH y

al depósito de alimentación de reactivo. Una bomba dosificadora permite, a través de una jeringa, impulsar hacia el reactor la solución precipitante ($\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$) a un caudal establecido. La coprecipitación fue llevada a cabo a pH constante e igual a 10 agregando la solución de nitratos mediante una bomba peristáltica. La temperatura se mantuvo a una temperatura entre 333-338 K.

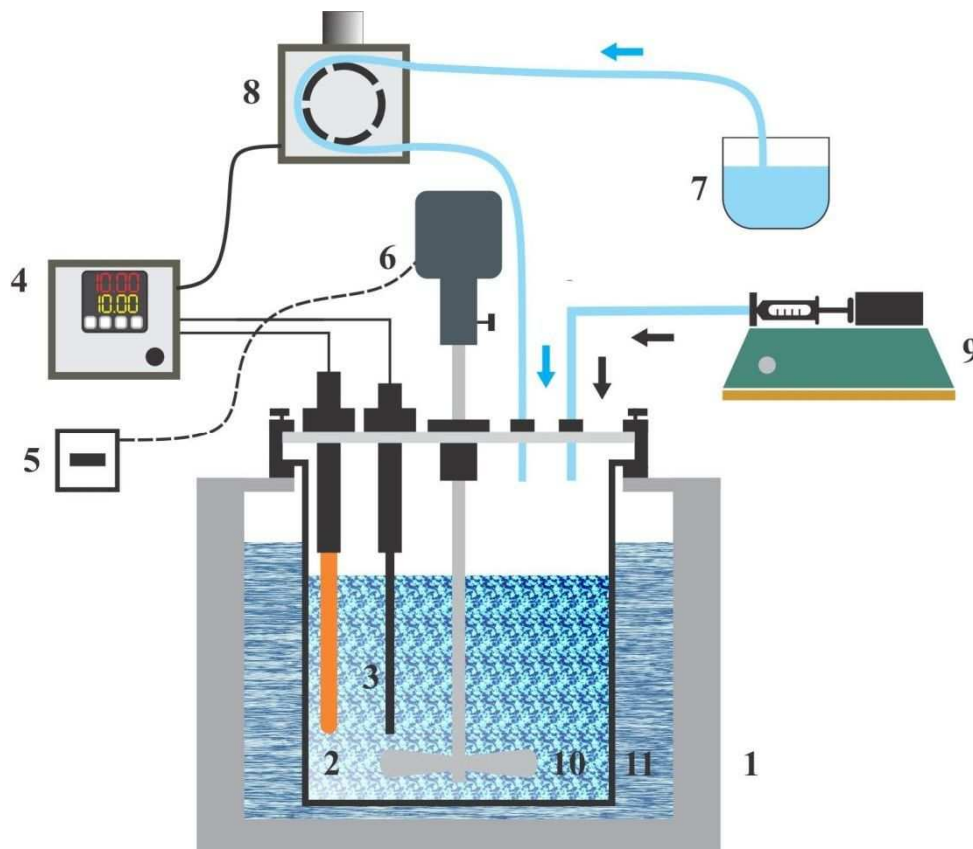


Figura III-6: Esquema del equipo de coprecipitación.

Partes del equipo:

1. Baño termostático.
2. Electrodo de pH.
3. Sonda de temperatura.
4. Controlador de pH.

5. Regulador de velocidad del motor.
6. Motor eléctrico.
7. Depósito de alimentación de reactivo.
8. Bomba peristáltica.
9. Bomba dosificadora de reactivo (Sage Instruments, modelo 341 A).
10. Agitador.
11. Reactor cilíndrico de vidrio con tapa de teflón.

Antes de iniciar la coprecipitación se agregan 300 ml de agua destilada dentro del reactor. La bomba peristáltica, conectada al controlador de pH, regula la alimentación de la solución de las sales de los cationes metálicos al reactor, en función del valor del pH registrado. Inicialmente, se comienza a incorporar la solución precipitante ($\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$) al interior del reactor, incrementándose el valor del pH como resultado del agregado de la solución básica, hasta que alcanza el valor de consigna que se fijó en el controlador de pH. Luego, el controlador de pH acciona la bomba peristáltica, permitiendo el ingreso de la solución de las sales de los cationes metálicos desde el depósito de alimentación, hasta lograr que el pH descienda. Cuando el pH alcanza un valor inferior al de consigna, el controlador de pH corta la alimentación de la bomba peristáltica, interrumpiéndose el agregado de la solución de las sales de los cationes metálicos. Como la incorporación de la solución precipitante es continua, el pH nuevamente se incrementa y se vuelve a repetir el ciclo antes descrito.

Los óxidos mixtos de Mg-Al fueron preparados por descomposición térmica de precursores obtenidos por el método de coprecipitación. Este método permite, en general, obtener precursores con alto grado de homogeneidad y además, variar la relación

R=Mg/Al en un amplio rango. En este trabajo se prepararon precursores cristalinos con relación $R = \text{Mg}/\text{Al} = 5, 2, 1$ y los óxidos simples de Mg y Al.

Para la formación de los hidrocarbonatos de Mg-Al se pusieron en contacto en el reactor una solución acuosa ácida de $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ de concentración $(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+})$ constante e igual a 1,5 M, con una solución acuosa básica del reactivo precipitante $(\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3)$ [6, 7]. En la preparación se cumplieron las siguientes relaciones:

$$\frac{CO_3^{2-}}{Al^{3+}} = 0.5 \quad \text{Ecuación III-2}$$

$$\frac{OH^-}{Mg^{2+} + Al^{3+}} = \frac{3+2R}{1+R} = 2 + x \quad \text{Ecuación III-3}$$

Donde:

$$x = Al/(Al + Mg)$$

R = relación molar Mg/Al

En la Tabla III-2 se detallan las concentraciones de las distintas muestras preparadas. La concentración de iones CO_3^{2-} alcanza para precipitar la mitad de los cationes Al^{3+} , mientras que los OH^- precipitan todos los cationes Mg^{2+} y la mitad restante de los cationes Al^{3+} .

Tabla III-2. Concentración de iones de las soluciones coprecipitantes.

Muestras	R=Mg/Al (teórica)	Solución ácida [Mg+Al=1.5 M]		Solución básica precipitante	
		[Mg ²⁺] (moles/l)	[Al ³⁺] (moles/l)	[CO ₃ ²⁻] (moles/l)	[OH ⁻] (moles/l)
MgO	∞	1.500	0.000	0.000	3.000
Mg ₅ AlO _x	5	1.250	0.250	0.125	3.250
Mg ₂ AlO _x	2	1.000	0.500	0.250	3.500
Mg ₁ AlO _x	1	0.750	0.750	0.375	3.750
Al ₂ O ₃	0	0.000	1.500	0.750	4.500

Los precipitados obtenidos se dejaron envejecer por 2 h a 333-338 K en sus aguas madres a los fines de lograr una estructura cristalina más ordenada mediante un proceso de redisolución de partículas pequeñas y crecimiento de partículas grandes. Posteriormente, los mismos se filtraron al vacío y se lavaron con 900 ml de agua destilada y deionizada a 373 K.

Finalmente, los precipitados se secaron en estufa a 373 K durante 12 h. Los precursores tipo hidrotalcita son sometidos a tratamiento térmico en flujo de N_2 a 673 K (Figura III-7), obteniéndose óxidos mixtos de Mg-Al de diferentes composición.

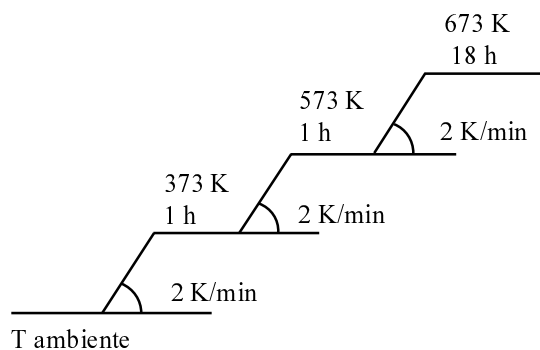


Figura III-7. Rampa del tratamiento térmico de los óxidos

III.3. Estructura de los catalizadores

III.3.1. Estructura de las zeolitas ZnY y NaY

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos cuya estructura tridimensional está construida de unidades tetraédricas de $(Si^{+4}O_4^{-2})$ y $(Al^{+3}O_4^{-2})$. 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 [8].

Al deshidratar las zeolitas queda una estructura porosa uniforme con canales cuyos diámetros varían de 3 a 10 Å [9]. 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 [10,11].

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 [12].

La zeolita Y (Figura III-8) 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 SiO₄ y AlO₄ 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.

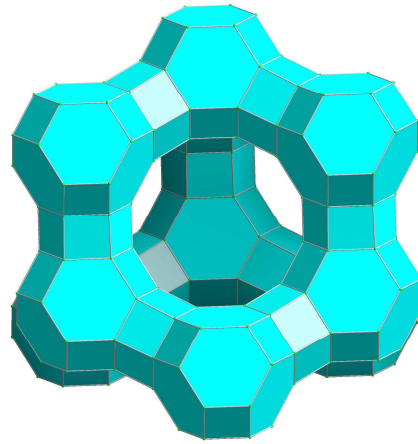


Figura III-8. Estructura de la zeolita Y

III.3.2. Estructura de la zeolita HBEA

La zeolita HBEA presenta dos sistemas de canales tridimensionales con anillos de 12 miembros de dimensiones $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$ y $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ (Figura III-9). La estructura de esta zeolita se muestra en la Figura III-10.

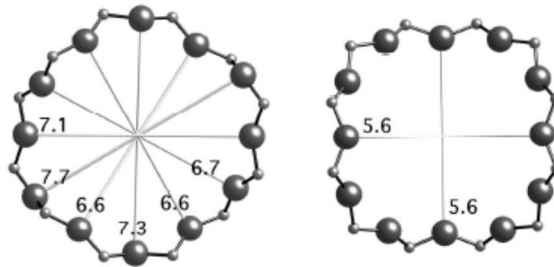


Figura III-9. Poros de 12 miembros de la zeolita HBEA



Figura III-10. Estructura de la zeolita HBEA

III.3.3. Estructura de la zeolita HZSM5

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 $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ [13] (Figura III-11). Por su estructura particular (Figura III-12) 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.

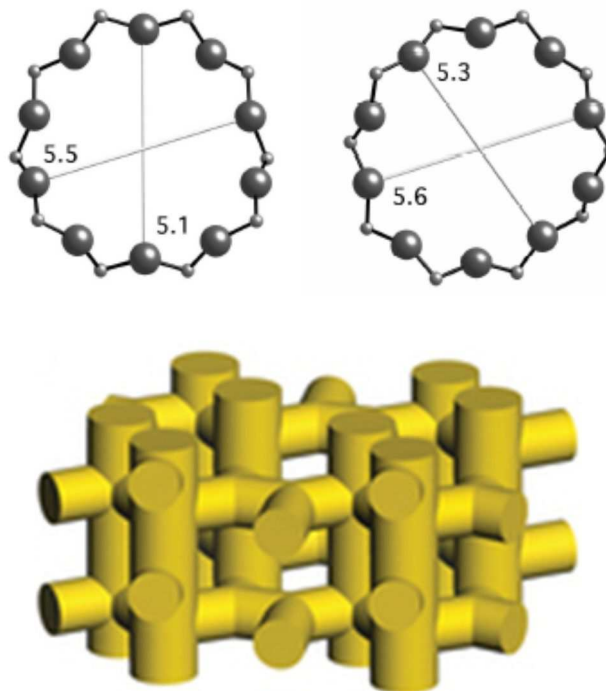


Figura III-12. Estructura de la zeolita HZSM5

III.3.4. Estructura de la zeolita MCM-22

MCM22 (código IZA MWW) es un tamiz molecular que cristaliza en forma de delgadas láminas y tiene una estructura cristalina inusual y única [14, 15]. 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 (Figura III-13) está definido por canales sinusoidales accesibles a través de aperturas de 10 miembros. El otro sistema de poros incluye supercavidades (Figura III-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) [16, 17]. 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 III-15).

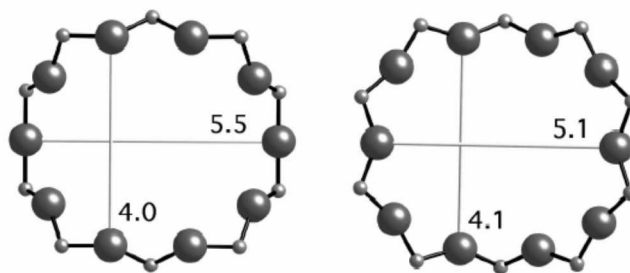


Figura III-13. Aperturas de 10 miembros de los canales sinusoidales de la zeolita MCM22

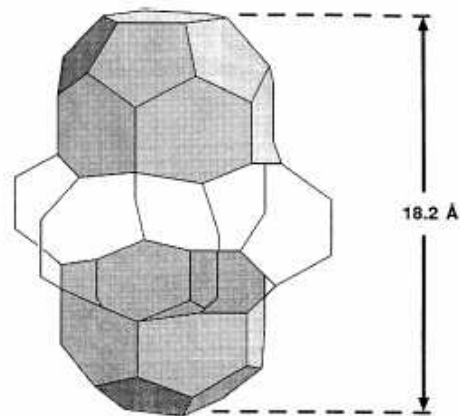


Figura III-14. Supercavidad de la MCM22 con un diámetro interno de 7.1 Å (definido por anillos de 12 miembros) y una altura de 18.2 Å.

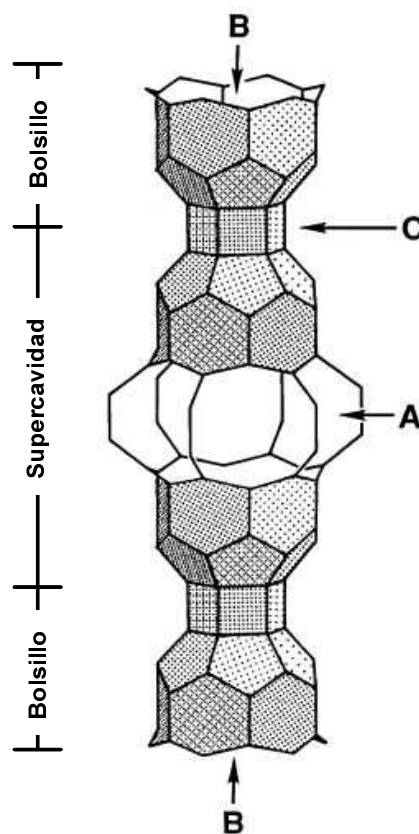


Figura III-15. Ilustración esquemática de 2 capas de MCM22 mostrando las supercavidades (A) con aperturas de miembros y los bolsillos externos (B) unidos a través de dobles anillos de 6 miembros.

III.3.5. Estructura del sólido AlMCM41

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 (figura III-16).

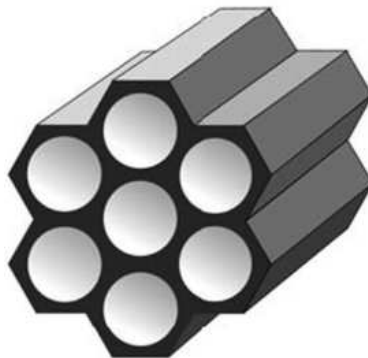


Figura III-16. Estructura AlMCM-41

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 AlMCM41 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.3.6. 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-17.

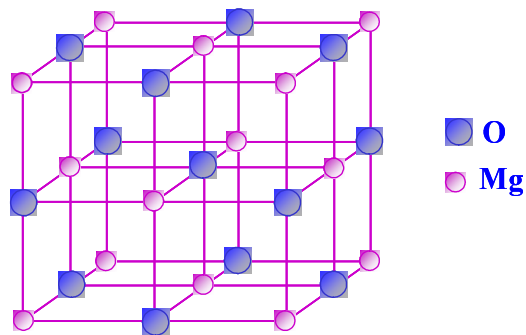


Figura III-17. Estructura del MgO

III.3.7. Estructura de los óxidos mixtos de Mg-Al

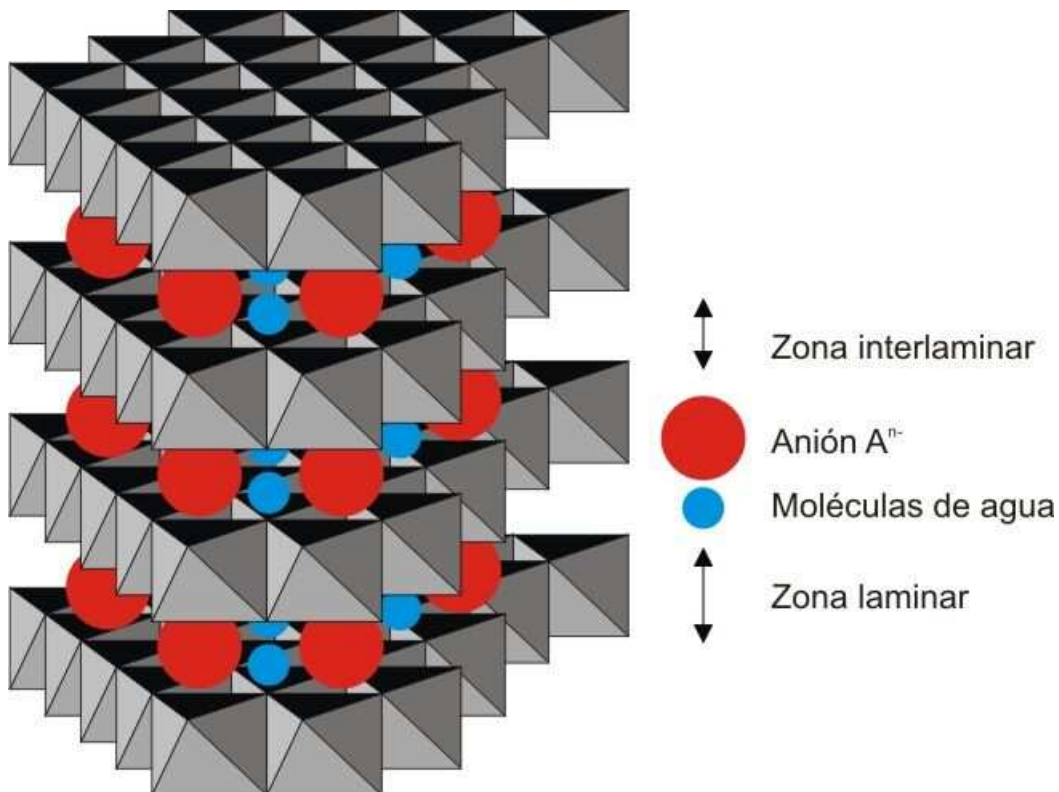
Los óxidos mixtos, en especial los derivados de precursores con estructura tipo hidrotalcita, son ampliamente utilizados como catalizadores debido que los mismos presentan una elevada área superficial, un alto grado de homogeneidad e interacción entre los elementos que los componen, buena estabilidad estructural y propiedades ácido-básicas [18].

Los compuestos tipo hidrotalcita, precursores de los óxidos mixtos, pertenecen a una clase de compuestos denominados hidróxidos dobles laminares, cuya fórmula general es: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A_{x/n})^{n-} \cdot n \cdot H_2O$, donde: M^{2+} : Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; M^{3+} : Al^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} o Ga^{3+} ; A: OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} o SO_4^{2-} ; $x = 2.5$

generalmente [19]. En esta tesis se plantea el uso de óxidos mixtos compuestos por Mg-Al.

Para comprender la estructura de estos compuestos es necesario partir de la estructura de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, donde el Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos OH^- . Estos octaedros, al compartir sus lados, forman láminas bidimensionales. Cuando cationes Mg^{2+} son reemplazados por cationes trivalentes (Al^{3+}), se genera la estructura tipo hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Esta carga neta positiva es compensada por aniones (A^{n-}) que generalmente residen en la zona interlaminar junto con moléculas de agua [18]. Una representación esquemática de la estructura de los compuestos tipo hidrotalcita se presenta en la Figura III-18.

Figura III-18. Estructura de los precursores tipo hidrotalcita.



Las propiedades ácido-básicas de los compuestos tipo hidrotalcita pueden ser controladas variando la composición (relación Mg^{2+}/Al^{3+}). Dichas relaciones serán reflejadas en los óxidos mixtos correspondientes luego del tratamiento de descomposición y estabilización térmica [18, 20]. Debido al alto grado de homogeneidad y proximidad de los elementos Mg^{2+} - Al^{3+} , es esperable que un óxido mixto que contiene Mg^{2+} - Al^{3+} preparado a partir de un compuesto tipo hidrotalcita, tenga propiedades superficiales diferentes de las de los óxidos simples correspondientes.

Este método permite obtener óxidos mixtos de composición homogénea, cuyas propiedades ácido-básicas dependen de la composición química y del procedimiento de preparación del precursor [21].

Como se dijo anteriormente, es esperable que los óxidos mixtos Mg-Al, presenten diferentes propiedades a la de los óxidos simples MgO y Al_2O_3 , debido a que durante el procedimiento de preparación de los precursores existe un íntimo contacto entre los cationes, con formación de una única fase cristalina homogénea. Pese a que, este procedimiento de preparación del precursor no garantiza la existencia de una única fase cristalina en el óxido mixto. La preparación del precursor del óxido mixto por este método sí garantiza que los óxidos mixtos sintetizados presenten propiedades ácido-básicas totalmente diferentes a las propiedades que se obtendrían al realizar mezclas físicas de los óxidos simples.

Los óxidos mixtos Mg-Al fueron obtenidos por descomposición térmica de sus correspondientes precursores y estabilizados durante 18 h a 673 K.

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-19 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

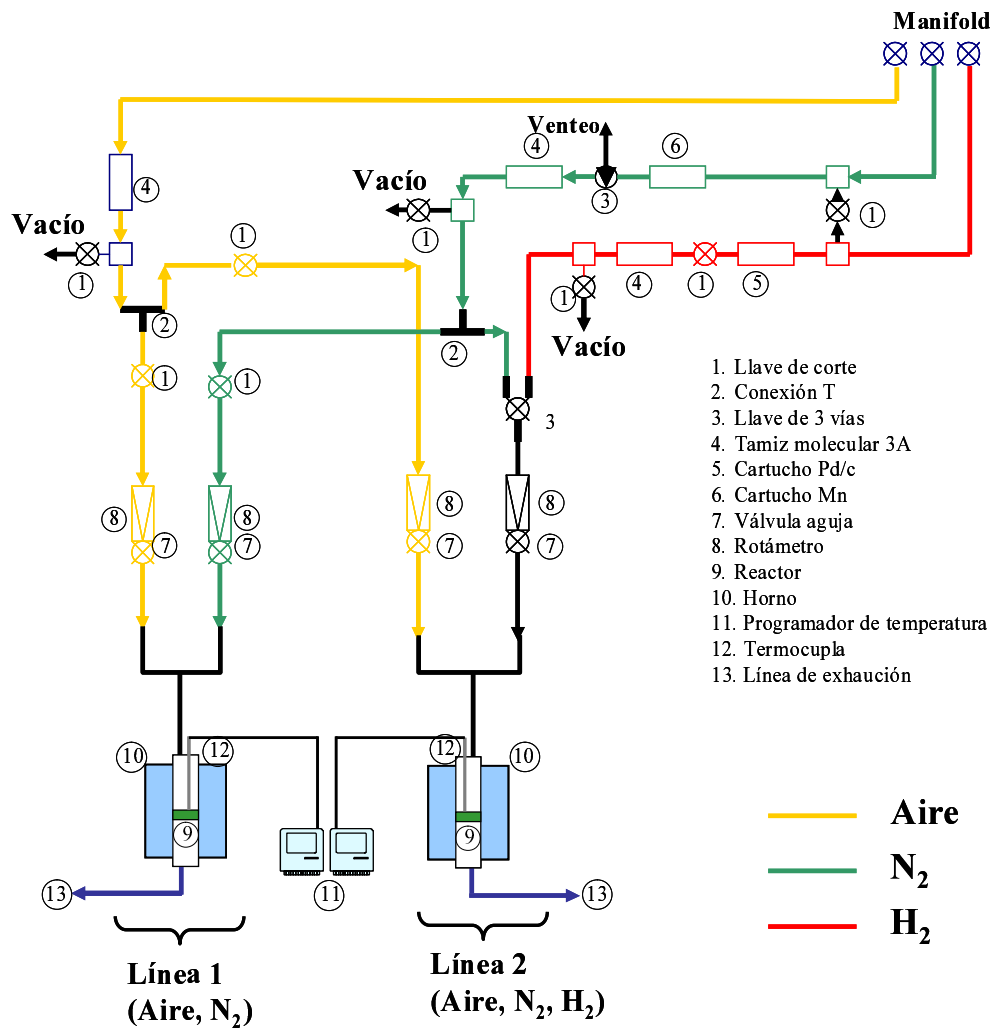


Figura III-19. Equipo de calcinación

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 o 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 halla conectada a un controlador – programador de temperatura (novus 1100) 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^{-1}) 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:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{Ecuación III-4}$$

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 [22].

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 AlMCM41, 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 ZnY donde se adquirió el espectro entre 10 y 60 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 N₂) sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (77 K en el caso del N₂).

La teoría de BET es una generalización de la teoría de Langmuir para adsorción en monocapa y se basa en las siguientes suposiciones [23]:

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:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación III-5}$$

Donde:

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

P_0 : presión de saturación del N_2 a 77 K

V_m : volumen de gas requerido para formar una monocapa

P/P_0 : presión relativa

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

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ecuación III-6}$$

Donde:

E_1 : calor de adsorción

E_2 : 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 (N_2) comprendido entre 0.05 y 0.3. Representando $P/V \cdot (P_0 - P)$ frente a P/P_0 y teniendo en cuenta la Ecuación III-5 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:

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad \text{Ecuación III-7}$$

Conociendo V_m se puede determinar ahora el 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-8:

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_0 \cdot \sigma}{v_m \cdot W} \quad \text{Ecuación III-8}$$

Donde:

S_g : superficie específica (m^2/g)

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

v_m : volumen molar en condiciones normales = 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-9 que permite determinar la superficie específica por el método BET:

$$S_g = \frac{4.35 \cdot V_m}{W} \quad \text{Ecuación III-9}$$

Condiciones experimentales

La determinación de isothermas de adsorción de N_2 a 77 K mediante un método volumétrico se realizó en un sortómetro Autosorb-1 (Quantochrome). 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 [23]:

- 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:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C \cdot (P/P_0)}{1 + C \cdot (P/P_0)} \quad \text{Ecuación III-10}$$

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-10 puede ser linealizada obteniéndose:

$$\frac{P/P_0}{W} = \frac{1}{C \cdot W_m} + \frac{P/P_0}{W_m} \quad \text{Ecuación III-11}$$

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-12) [24] 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

$$t = \left(\frac{13.99}{\log(P_0 / P) + 0.034} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación III-12}$$

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 [25] de adsorción, Dubinin y Radushkevich [23,26] 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:

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \right] \quad \text{Ecuación III-13}$$

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-13 puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\log V = \log V_0 - 2.303 \cdot \left(\frac{R \cdot T}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \cdot \log \left(\frac{P_0}{P} \right)^2 \quad \text{Ecuación III-14}$$

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} .

Método BJH (Barrett, Joyner y Halenda)

Existen numerosas variantes del procedimiento algebraico necesario para deducir la distribución de tamaños de poro en el rango de la mesoporosidad, a partir de la isoterma de adsorción. De entre todos los métodos propuestos en la literatura, el método BJH es el más ampliamente aceptado y utilizado desde que en 1951 Barrett, Joyner y Halenda lo propusieran por primera vez Barrett et al. [27].

El BJH fue planteado para la rama de desorción, para la adsorción hay que introducir correcciones.

El método de BJH usa:

- Datos de la isoterma (P/P_0 y volumen adsorbido)
- La ecuación de Kelvin (Ecuación III-15)
- Un modelo del espesor de la capa adsorbida (t) (Ecuación III-17)

Por lo tanto, midiendo el volumen de gas inyectado/evacuado a varias presiones relativas, se llega a una estimación del volumen de poros en un cierto rango de tamaño.

En el método BJH para determinar la distribución de tamaño de poros se tiene en consideración las siguientes suposiciones:

La ecuación de Kelvin es aplicable en todo el rango de análisis.

La curvatura del menisco es controlada por el tamaño y la forma del poro.

El ángulo de contacto ϕ es cero.

Los poros son rígidos con paredes bien definidas.

La distribución es confinada al rango de los mesoporos.

El llenado y vaciado de los poros no depende de la localización.

La adsorción en las paredes de los poros tiene el mismo mecanismo que el correspondiente a una superficie abierta.

La estimación del radio de poro se realiza por la ecuación de Kelvin, que predice la presión de vapor en equilibrio con el líquido contenido en un capilar cilíndrico. En el caso del Nitrógeno, el poro evacuado retiene una multicapa adsorbida (desorción). El radio de Kelvin (r_k [nm]) está dado por:

$$r_k = -\frac{0.415}{\log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad \text{Ecuación III-15}$$

El radio de poro (r_p) está dado por:

$$r_p = r_k + t \quad \text{Ecuación III-16}$$

Donde t es el espesor del film adsorbido sobre la superficie después de la evacuación.

Un valor semi-empírico del espesor t , se obtiene mediante la ecuación de Halsey.

$$t \text{ [Å]} = 3.54 \left[-\frac{5.00}{\ln(P/P_0)} \right]^{1/3} \quad \text{Ecuación III-17}$$

Basado en las ecuaciones y suposiciones anteriores, BJH proponen su método aplicado a la rama de desorción de las isothermas en el que se asume que a la presión relativa inicial $(P/P_0)_1$ cercana a 1, todos los poros están llenos con líquido. El radio de poro más grande r_{p1} tiene una capa de nitrógeno físicamente adsorbida de espesor t_1 . Dentro de este espesor existe una capilaridad interna con radio r_k del cual ocurre la evaporación cuando P/P_0 disminuye. En la figura III-20 se indican los radios (r_p y r_{kelvin}) y el espesor del film (t).

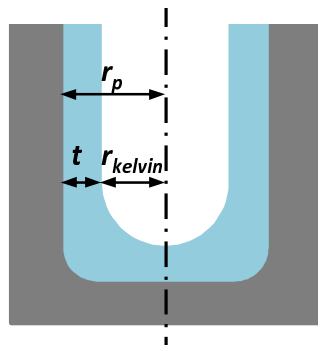


Figura III-20. Partes de un poro

III.5.1.3. Espectroscopia de Absorción Atómica

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica de análisis cuantitativo y cualitativo, basado en la capacidad de absorción de emisión electromagnética de una sustancia. Esta capacidad de absorción es directamente proporcional a la cantidad de átomos que contienen electrones emisores con la misma longitud de onda. Los átomos

del analito, cuyos electrones emiten la misma longitud de onda del haz incidente, son identificados al ser vaporizado el analito que los contiene, por medio de una llama. Un haz de fotones con determinada emisión electromagnética incide sobre el vapor del analito y pasa luego a un detector. Este mecanismo es la base de la absorción atómica de llama. La cantidad de luz absorbida por una solución está asociada por la ley de *Beer-Lambert* mostrada en la ecuación III-18, siendo una función exponencial de la concentración de la sustancia absorbente presente y de la longitud de la trayectoria a través de la muestra. La relación matemática de la ley es la siguiente:

$$A = a \cdot b \cdot c \qquad \text{Ecuación III-18}$$

Donde:

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

b = espesor de la celda.

c = concentración de la muestra o analito.

En sentido estricto la ley de Beer-Lambert es aplicable únicamente a energía radiante monocromática. [28]. La espectroscopia de absorción atómica se basa en hacer pasar por la llama la radiación de una fuente externa de luz que tiene una longitud de onda (λ) asociada a un tipo único de átomo, que emite la línea o las líneas espectrales correspondientes a la energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado. Luego este tipo de radiación emitida por la lámpara monocromática, es absorbido por los átomos que pertenecen al mismo elemento de la lámpara y que vibran con la misma longitud de onda (λ), los cuales han sido expuestos a la llama (Figura III-21).

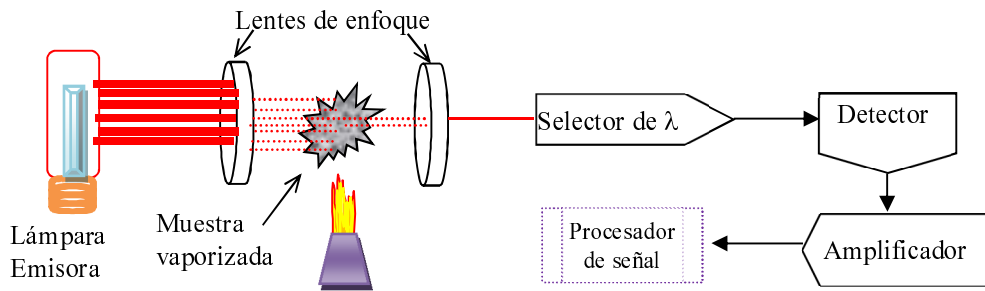


Figura III-21. Equipo de absorción atómica

Los gases de la llama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento investigado de un estado electrónico normal a un estado mayor de excitación. La radiación que no es absorbida pasa al monocromador, el que aísla la línea espectral excitante de la fuente de luz y se envía hacia el detector. La absorción de radiación de la fuente de luz depende de la población del estado normal, la cual es proporcional a la concentración de la solución rociada en la llama. La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento analizado. Para este análisis se debe hacer una curva de calibración con soluciones que contienen concentraciones conocidas del elemento a analizar.

Condiciones experimentales

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

Para el análisis cuantitativo, la muestra sólida se disolvió en una solución de H_2SO_4 concentrado calentada mediante una plancha calefactora a 423 K. Luego se enrasó a un volumen previamente establecido para determinación cuantitativa y cualitativa.

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 CO₂ como adsorbato, mientras que para determinar sitios ácidos se utiliza la molécula de NH₃.

TPD de NH₃

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-22 se muestra el equipo empleado para estas experiencias.

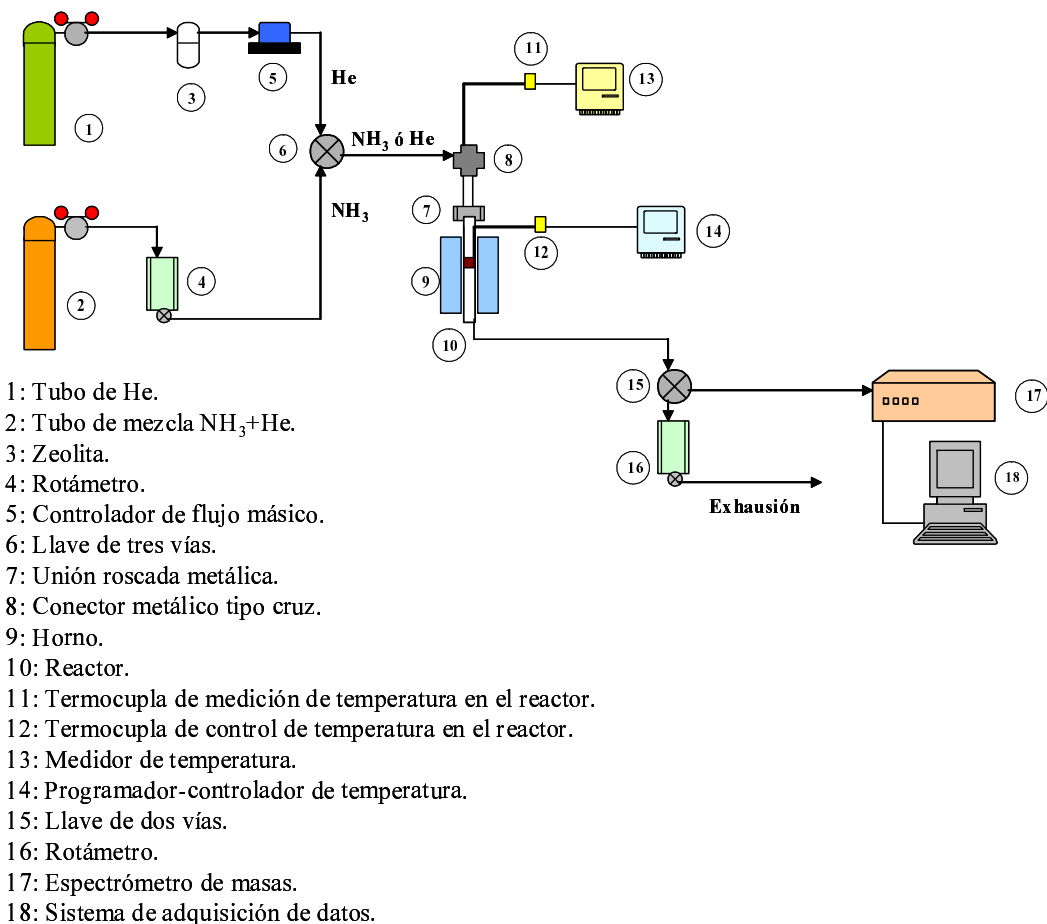


Figura III-22. Equipo de desorción de amoníaco a temperatura programada

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 se muestra en la Figura III-23.

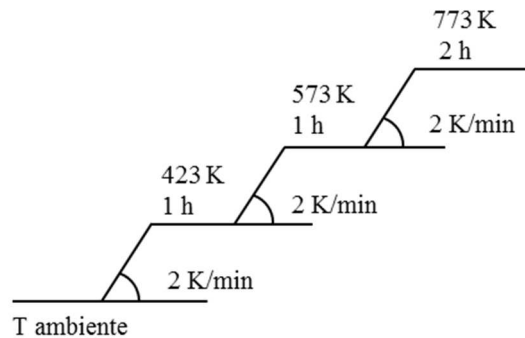


Figura III-23. Rampa de pretratamiento de TPD de NH_3

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 el afluente del reactor fuera enviado 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 usado 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 (N_2 - NH_3)

m/e: 15 (NH_3)

m/e: 16 (NH_3)

m/e: 17 (NH_3 + H_2O)

m/e: 18 (H_2O)

m/e: 28 (N_2)

m/e: 32 (O_2)

m/e: 44 (CO_2)

La adsorción de NH_3 se realizó a 373 K haciendo pasar una mezcla al 1%V NH_3/He (2). El caudal de la mezcla fue de 100 ml min^{-1} , el cual se verificó mediante el rotámetro (4). La adsorción de NH_3 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^{-1}) para eliminar el NH_3 adsorbido físicamente en la superficie hasta lograr nuevamente una constancia en la señal indicadora de amoníaco (señal del fragmento de relación m/e: 16).

iii. Desorción de NH_3 a temperatura programada

La desorción del NH_3 se realizó haciendo pasar He por el reactor (60 ml min^{-1}) y aumentando la temperatura desde 373 K (temperatura de adsorción y barrido) hasta 773 K ó 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-24).

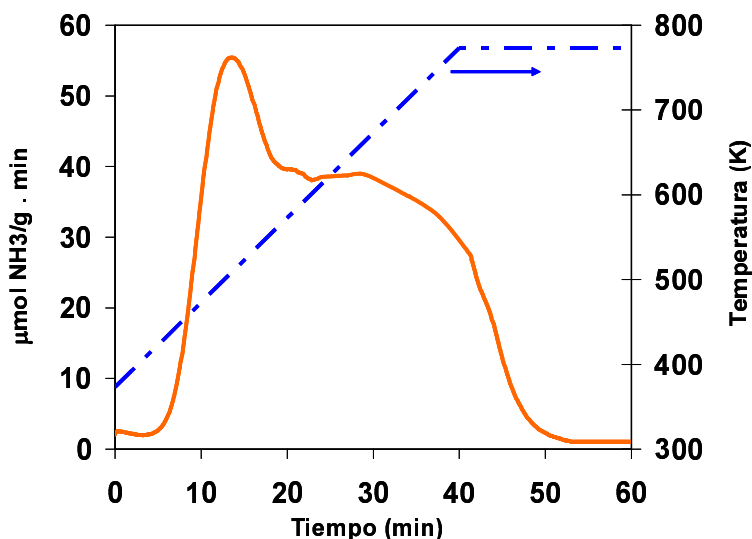


Figura III-24. Perfil de desorción de amoníaco para HY

La velocidad de desorción de NH_3 expresada en $\mu\text{mol NH}_3/\text{g} \cdot \text{min}$, se calculó mediante la Ecuación III-19:

$$r_{\text{desNH}_3} = \frac{I_{\text{NH}_3} \cdot f}{W} \quad \text{Ecuación III-19}$$

Donde,

r_{desNH_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 determinar previamente el factor de calibración (Ecuación III-20), 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).

$$f = \frac{0.0101 - 0}{I_1 - I_2} \cdot F_{\text{total}} \cdot 10^6 \quad \text{Ecuación III-20}$$

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 de conversión 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 (C_{NH_3}) y esto nos permite cuantificar la cantidad de sitios ácidos.

Para obtener la densidad de sitios ácidos (n_a) se utilizó la ecuación III-21:

$$n_a(\mu\text{mol}/\text{m}^2) = \frac{C_{\text{NH}_3}(\mu\text{mol}/\text{g})}{S_g(\text{m}^2/\text{g})} \quad \text{Ecuación III-21}$$

donde S_g es la superficie específica del catalizador.

III.5.2.2. Desorción de CO_2 a Temperatura Programada (TPD- CO_2)

Esta técnica fue utilizada para determinar la cantidad de sitios básicos totales presentes en la superficie de los catalizados, así como también cuantificar los sitios de distinta naturaleza y fuerza. El procedimiento consiste en adsorber CO_2 sobre la superficie del sólido y posteriormente desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura, registrándose al mismo tiempo la cantidad de gas desorbido.

Descripción del equipo de TPD de CO_2

El equipo utilizado para realizar las experiencias de TPD de CO_2 se muestra en la Figura III-25, donde se indican las distintas partes que lo componen. El mismo consta de un reactor de cuarzo de flujo pasante, donde se carga el catalizador a ensayar. La temperatura del lecho del catalizador es controlada a través de una termocupla acoplada a un controlador de temperatura, que registra la temperatura del sistema. El reactor se acopla a una llave de tres vías, la que permite la admisión de N_2 o de la mezcla 3 % CO_2/N_2 según corresponda. La salida del mismo se conecta a través de una llave de tres vías, a la exhaustión durante el pretratamiento de la muestra, o al metanador mientras se realiza el ensayo de TPD. El metanador consiste en un reactor de flujo cargado con catalizador Ni/Kieselghur, al cual se hace ingresar la corriente de salida del reactor de TPD y en el cual el CO_2 desorbido de la muestra reacciona con H_2 , transformándose en metano. El metano formado es detectado por un detector de ionización de llama (FID) de un cromatógrafo SRI 310C, el cual envía la señal al sistema de registro. El empleo de un

detector FID garantiza niveles de detección muy superiores a los alcanzados con detectores de conductividad térmica, habitualmente empleados en la detección de CO_2 .

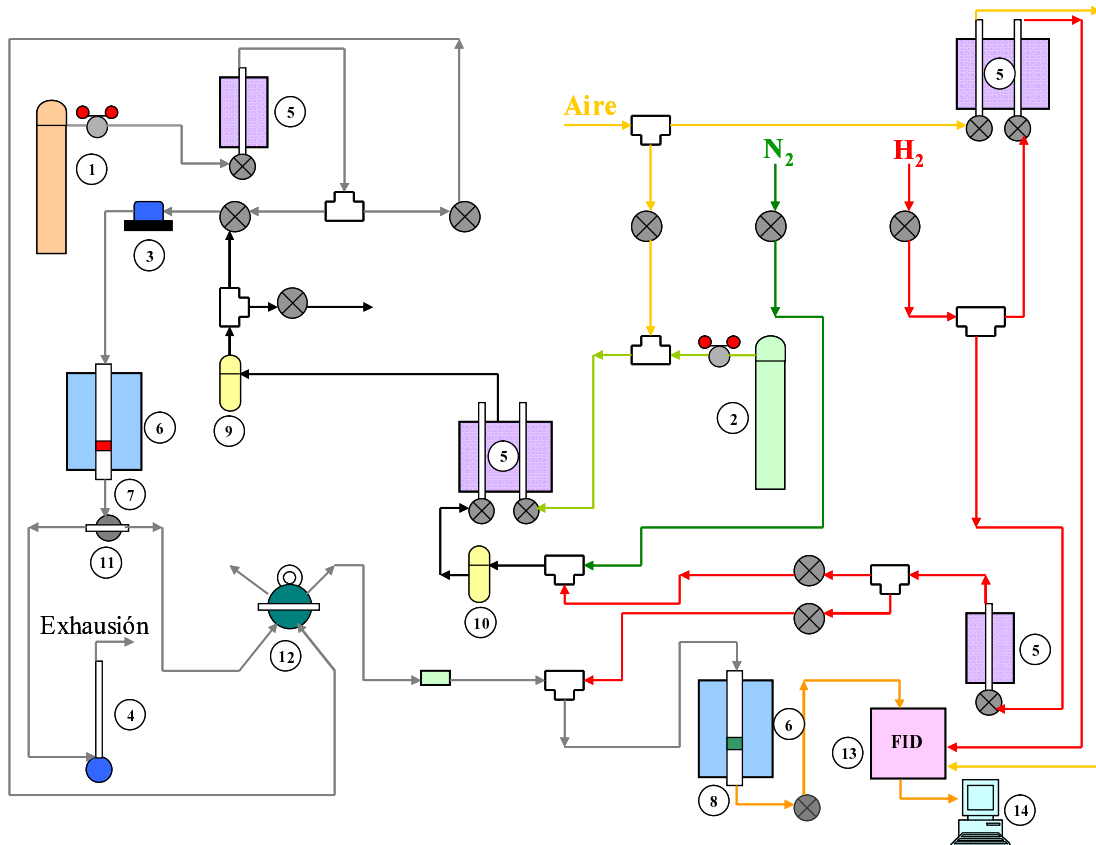


Figura III-25. Esquema del equipo de desorción a temperatura programada (TPD)

Partes del equipo:

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 exhaución
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

Descripción experimental de la técnica de TPD de CO₂

El procedimiento utilizado para realizar las experiencias de TPD de CO₂ consta de las siguientes etapas:

- i. Etapa de pretratamiento de la muestra a analizar**
- ii. Etapa de adsorción de CO₂ a temperatura ambiente**
- iii. Etapa de desorción de CO₂ a temperatura programada**

i. Etapa de pretratamiento de la muestra a analizar

Las muestras de catalizadores a analizar fueron previamente pretratadas térmicamente bajo atmósfera de nitrógeno, a los fines de desorber de la superficie las impurezas adsorbidas que la misma puede tener.

Para tal fin, 50 mg de la muestra fueron calentados desde temperatura ambiente a razón de 10 K/min hasta la temperatura de calcinación de la misma, manteniéndola luego a dicha temperatura durante 1 h. El caudal de nitrógeno utilizado fue de 60 ml/min. Finalizado el pretratamiento térmico, la muestra se enfrió a temperatura ambiente con circulación de nitrógeno.

ii. Etapa de adsorción de CO₂ a temperatura ambiente

Finalizada la etapa de pretratamiento, se procedió a realizar la adsorción de CO₂ a temperatura ambiente. La misma se llevó a cabo, alimentando al reactor con una mezcla de 3% V de CO₂/N₂, bajo un caudal de 60 ml/min durante 5 min, lográndose la saturación de la superficie del catalizador.

Posteriormente se hizo circular nitrógeno por el reactor a un caudal de 60 ml/min, con el objeto de eliminar el CO₂ que haya quedado débilmente adsorbido o en excedente en la fase gas.

iii. Etapa de desorción de CO₂ a temperatura programada

Para realizar dicha etapa, la muestra fue calentada desde temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación de la misma, con una rampa de velocidad de calentamiento de 10 K/min, utilizando un caudal de nitrógeno de 60 ml min⁻¹. El CO₂ desorbido fue convertido en metano en el reactor del metanador y analizado por el detector FID. Durante la desorción de CO₂ se registró la evolución de la temperatura y la señal del FID en función del tiempo.

Las condiciones de operación del metanador y del detector FID fueron las siguientes:

- Temperatura en el reactor metanador: 673 K
- Caudal de hidrógeno en el reactor metanador: 50 ml min⁻¹
- Caudal de aire en el detector FID: 250 ml min⁻¹
- Caudal de hidrógeno en el detector FID: 25 ml min⁻¹
- Temperatura del detector: 658 K
- Sensibilidad del detector: media

Determinación experimental del factor de calibración

El factor de calibración se determinó realizando experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO) sobre distintas masas de una muestra de carbón (Carbón activado purificado de carozo de durazno, marca Carbonac GA-160, $S_g = 900 \text{ m}^2/\text{g}$). De esta manera, un número de moles conocido de carbón fue oxidado a CO_2 en el reactor (7, en la Figura III-25) y convertido en metano en el reactor metanador (8), el cual fue analizado en el detector FID.

De dichas experiencias para cada masa de carbón oxidado, se obtuvieron una señal de metano. Luego, por integración de dichas señales se hallaron las correspondientes áreas bajo el perfil de oxidación. Utilizando los datos de las áreas bajo la curva y teniendo en cuenta el número moles de carbón utilizado en cada experiencia, se construyó la curva de calibrado (Figura III-26). La pendiente de la recta, que mejor ajusta los puntos experimentales, es el factor de proporcionalidad entre el área del pico obtenido en el TPO y los correspondientes moles de carbón oxidado. De esta manera, el factor de calibración (f_{CO_2}) expresado en ($\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V}\cdot\text{min}$) se obtiene como la inversa de la pendiente de dicha recta (Ecuación III-22). El valor obtenido para f_{CO_2} fue de $10^{-5} \mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V}\cdot\text{min}$.

$$f_{\text{CO}_2} (\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V}\cdot\text{min}) = \frac{W_c \cdot \text{PM}_c \cdot 10^3}{A_{\text{TPO}}} \quad \text{Ecuación III-22}$$

Donde:

W_c : masa de carbón oxidado (mg)

PM_c : peso molecular del carbón (mg/mmol)

A_{TPO} : área del pico de TPO ($\mu\text{V}\cdot\text{min}$)

10^3 : factor de conversión entre mmol y μmol

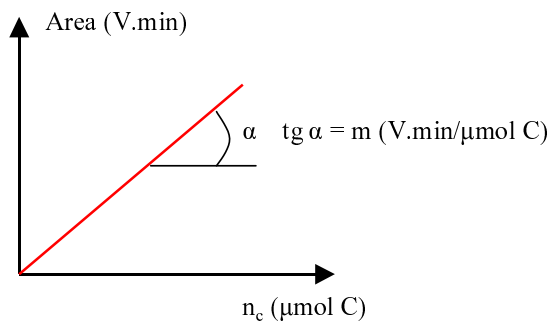


Figura III-26. Curva de calibrado para el detector FID.

Determinación de la densidad de los sitios básicos

A través de este procedimiento se realiza una titulación de los sitios básicos presentes sobre la superficie del catalizador utilizándose CO_2 como agente titulante, donde se produce una reacción química entre el adsorbato y adsorbente, de manera que cada molécula de CO_2 reacciona con un único sitio básico de la superficie. Por tal motivo, el número de moles de CO_2 irreversiblemente adsorbidos sobre el catalizador determinado por esta técnica, es una medida del número de moles de sitios básicos.

Se graficó la señal del detector FID en función del tiempo durante la experiencia de TPD de CO_2 , construyéndose así el perfil de TPD de CO_2 : intensidad de señal en μV vs tiempo en minutos. Por integración de dicho perfil se obtuvo el área bajo la curva, a partir de la cual se calculó la concentración de sitios básicos en $\mu\text{mol/g}$ por medio de la ecuación III-23:

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{A \cdot f_{\text{CO}_2}}{W} \quad \text{Ecuación III-23}$$

donde:

C_{CO_2} : concentración de CO_2 ($\mu\text{mol/g}$).

A: área bajo la curva del perfil de TPD de CO_2 ($\mu\text{V} \cdot \text{min}$).

f_{CO_2} : factor de calibración ($1 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V} \cdot \text{min}$).

W: masa del catalizador (g).

Para obtener la densidad de sitios básicos (n_b) se utilizó la ecuación III-24:

$$n_b (\mu\text{mol}/\text{m}^2) = \frac{c_{\text{CO}_2} (\mu\text{mol}/\text{g})}{S_g (\text{m}^2/\text{g})} \quad \text{Ecuación III-24}$$

donde S_g es la superficie específica del catalizador.

Para evaluar la contribución de cada tipo de sitio al número de sitios básicos totales superficiales presentes en el catalizador, se expresó el perfil de TPD de CO_2 como velocidad de desorción vs. temperatura de desorción. La velocidad de desorción (r_{CO_2}) se calculó por medio de la ecuación III-25:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{S \cdot f_{\text{CO}_2}}{W} \quad \text{Ecuación III-25}$$

donde:

r_{CO_2} : velocidad de desorción de CO_2 ($\mu\text{mol}/\text{min.g}$).

S: señal obtenida de detector FID durante el TPD de CO_2 (μV).

f_{CO_2} : factor de calibración ($10^{-5} \mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V.min}$).

W: masa del catalizador (g).

Por deconvolución de la curva de velocidad de desorción de CO_2 obtenida anteriormente, fue posible conocer la contribución de sitios de diferentes tipo y fuerza, teniendo en cuenta que cuanto mayor sea la temperatura de desorción de la especie de CO_2 , más fuertemente básico será el sitio superficial sobre el que está adsorbida.

III.5.2.3. Espectroscopia 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 μm), infrarrojo medio ($\lambda = 2.5$ a 15.15 μm) e infrarrojo lejano ($\lambda = 15.15$ a 200 μm), 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 dé 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 interaccionar 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.

III.5.2.3.1. Espectroscopia 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 interaccionando así con los sitios ácidos [29, 30]. 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.

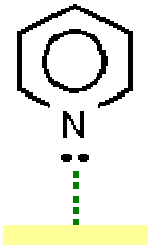
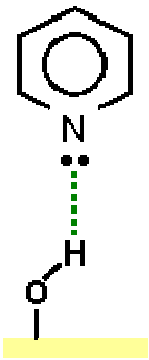
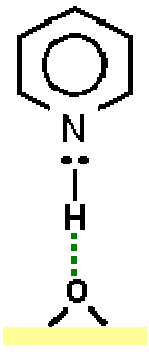
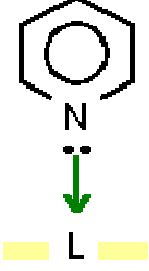
En el espectro IR de piridina, la zona entre los 3000 y 4000 cm^{-1} (región del estiramiento de los grupos OH) nos brinda información acerca de qué tipos de sitios OH presentes en el sólido retuvieron a las moléculas de piridina y con qué fuerza, mientras que la región comprendida entre los 1400 y 1700 cm^{-1} provee información acerca del tipo de sitios ácidos (Lewis o Brønsted) 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 Brønsted, 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-3 se muestran los valores correspondientes a estas vibraciones según el tipo de interacción entre la piridina y el sólido.

Tabla III-3 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 Brønsted)		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 1700-1400 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 Brønsted (banda a 1540 cm^{-1} debida al ion piridinio) [31,32]. 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-27) 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 μL de piridina, se deja alcanzar el equilibrio esperando unos 15 minutos 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, se obtuvieron los espectros utilizando un espectrómetro IR con transformada de Fourier Shimadzu FTIR Prestige-21.

III.5.2.3.2. Espectroscopia IR empleando CO_2 como molécula sonda

Para determinar la naturaleza química de las especies de CO_2 quimisorbidas y consecuentemente la presencia de sitios básicos superficiales en la superficie del catalizador, se empleó la técnica de Espectroscopia Infrarroja (IR) de CO_2 previamente adsorbido a temperatura ambiente y evacuación secuencial a temperaturas crecientes.

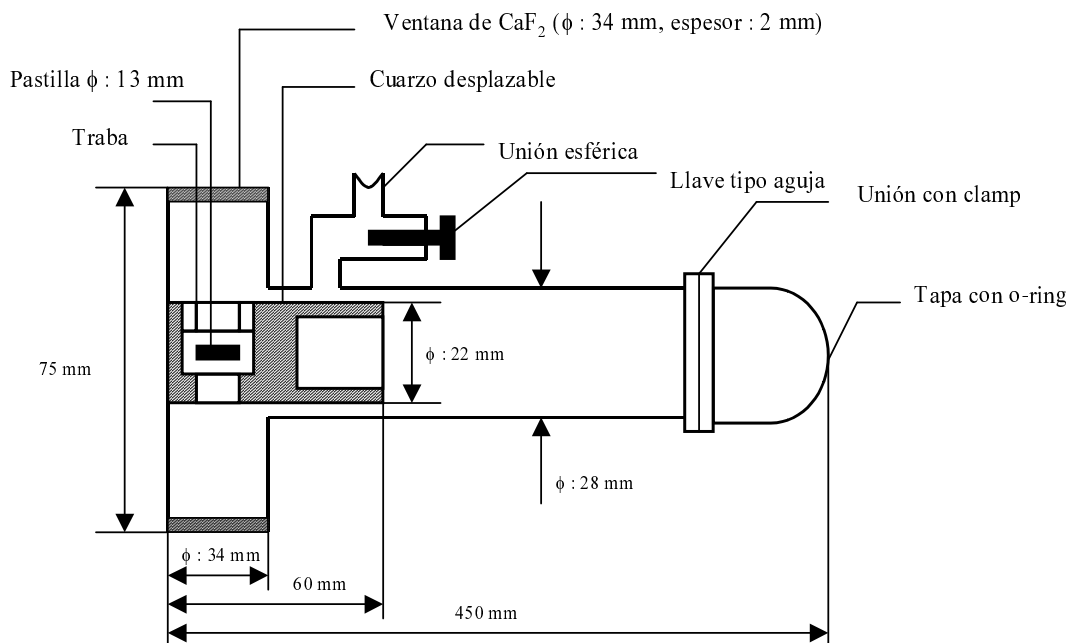


Figura III-27. Celda empleada en la espectroscopia IR de piridina
Fundamentos de la basicidad superficial y de la Espectroscopia IR de CO₂

Se define la fuerza básica de un sólido en términos de su habilidad para convertir a un ácido, adsorbido en la superficie del sólido, en la correspondiente base conjugada [33]. Si la conversión involucra la transferencia de un protón a la superficie desde la especie adsorbida, el sitio básico superficial es del tipo Brønsted, mientras que si la superficie dona un par de electrones para ser compartido con la especie adsorbida, el sitio básico superficial es del tipo Lewis.

Los catalizadores sólidos básicos presentan en sus superficies sitios básicos de diferentes naturaleza química y fuerza. Por medio de la técnica de espectroscopia IR es posible identificar el tipo de sitio básico presente, utilizándose como molécula sonda CO₂ [34]. El CO₂ actúa como ácido de Lewis (aceptor de electrones) sobre ciertos aniones (O²⁻) ó grupos superficiales (O⁻), formando especies carbonato y bicarbonato. Estas especies son identificadas en base a los diferentes modos de vibración posibles de la molécula de CO₂ adsorbida sobre los sitios básicos superficiales.

Al menos tres tipos de especies de CO_2 adsorbidas pueden ser detectadas por IR [35,36,37] sobre óxidos básicos comúnmente empleados como catalizadores. En el caso de los óxidos que contienen MgO, estas especies son:

- 1. Carbonato unidentado:** su formación requiere la presencia de aniones (O^{2-}) superficiales aislados (sitios básicos fuertes), es decir aniones de baja coordinación, como aquéllos presentes en esquinas y aristas de un cristal. El carbonato unidentado exhibe un estiramiento O-C-O simétrico a $1360\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ y un estiramiento O-C-O asimétrico a $1510\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$.
- 2. Carbonato bidentado:** su formación requiere la presencia de pares ácido de Lewis-base de Brønsted ($\text{M}^{n+}\text{-O}^{2-}$), donde M^{n+} es un catión metálico. El oxígeno del par $\text{M}^{n+}\text{-O}^{2-}$, es menos básico que el oxígeno que participa en la formación de la especie carbonato unidentado. El carbonato bidentado exhibe un estiramiento O-C-O simétrico a $1320\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ y un estiramiento O-C-O asimétrico a $1610\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$.
- 3. Bicarbonato:** su formación requiere la presencia de grupos OH superficiales (sitios básicos débiles) y exhibe un modo de flexión C-OH a 1220 cm^{-1} , como así también bandas de estiramiento O-C-O simétrica y asimétrica a 1480 y 1650 cm^{-1} , respectivamente.

En todas estas especies, la interacción de la molécula de CO_2 se produce con los aniones que contienen un oxígeno (O^{2-} u OH^-) y la estequiometría de la adsorción es siempre 1 molécula de CO_2 / átomo de oxígeno superficial. El orden de fuerza básica para estas especies de oxígeno superficiales sería: aniones $\text{O}^{2-} > \text{O}^{2-}$ en pares $\text{M}^{n+}\text{-O}^{2-} >$ grupos OH^- [38]. En la Figura III-28 se esquematizan las especies de adsorción características formadas por interacción del CO_2 con los sitios básicos superficiales sobre un sólido básico del tipo MgO.

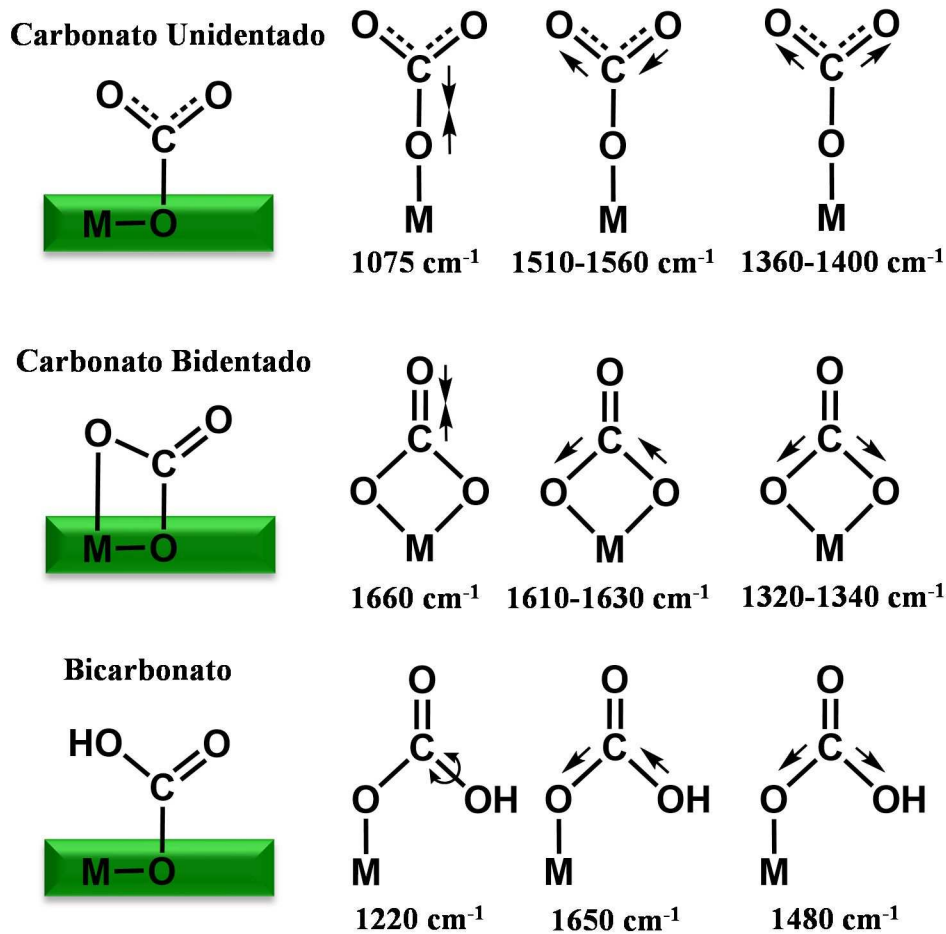


Figura III – 28. Especies superficiales de adsorción de CO_2 sobre un sólido básico del tipo MgO .

Descripción del equipo de IR de CO_2

La celda utilizada para realizar la caracterización de los sitios básicos superficiales de los catalizadores, por IR de CO_2 adsorbido, es similar a la utilizada en IR de piridina (Figura III-27).

Esta celda permite realizar evacuaciones, calentamientos, adsorción de CO_2 y las mediciones espectroscópicas, evitando el contacto de la muestra con el aire.

Las operaciones de calentamiento, adsorción de CO_2 y evacuación, se realizan en un equipo diseñado para estos fines. El mismo tiene la ventaja de que permite conectar y

desconectar la celda de IR, a través de la unión lateral de la celda, manteniendo la muestra completamente aislada.

Descripción experimental de la técnica de IR de CO₂

El procedimiento utilizado para realizar las experiencias de IR de CO₂ consta de las siguientes etapas:

a) Pretratamiento térmico en vacío

Los catalizadores fueron pretratados durante 5 horas en vacío a la temperatura a las cuales fueron calcinados, a los fines de eliminar H₂O y CO₂ adsorbidos en su superficie. Para tal fin se preparó la pastilla del catalizador a analizar conteniendo entre 10-20 mg (exactamente pesados), por compresión en prensa a una presión de 5 ton/cm². Dicha pastilla se colocó dentro del porta muestra de cuarzo desplazable, el cual se introdujo finalmente en la celda de IR, y se ubicó en una posición adecuada para realizar el pretratamiento.

Luego se colocó la celda de IR dentro del horno y se conectó la misma a un sistema de vacío/admisión de CO₂ para comenzar el pretratamiento, de acuerdo con la programación de temperatura deseada, en vacío.

Una vez que se alcanzó la temperatura deseada, se dejó la muestra a esa temperatura y en vacío de $1 \cdot 10^{-5}$ torr durante 5 h.

Luego se procedió a enfriar la celda de IR, aún conectada al sistema de vacío/admisión de CO₂, hasta temperatura ambiente.

b) Etapas de admisión, adsorción y evacuación de CO₂ a temperaturas crecientes

Cuando la celda de IR alcanzó temperatura ambiente, se procedió a efectuar el espectro IR de forma similar al de piridina. Finalizada la toma del espectro IR de referencia de la muestra (matriz), se procedió a la admisión de CO₂ y posteriores evacuaciones a temperaturas crecientes.

Para la quimisorción de CO₂ sobre la muestra a temperatura ambiente se admitió 40 torr de CO₂ (medida en el manómetro capacitivo de presión) en la celda de IR. Luego de la admisión de CO₂ se deja alcanzar el equilibrio esperando unos 20 minutos, tiempo en el que transcurre la estabilización del sistema. Luego se realizó vacío ($1 \cdot 10^{-5}$ torr) a temperatura ambiente durante 20 min, y se registró el espectro de IR a esa temperatura que corresponde a adsorción y evacuación de CO₂ a temperatura ambiente.

Posteriormente se procedió a efectuar un calentamiento en vacío ($1 \cdot 10^{-5}$ torr) hasta 373 K, dejando el sistema en dichas condiciones durante 20 min. Se registró el espectro de IR. Se repitió el mismo procedimiento con evacuaciones sucesivas a 473 K y 573 K.

Los espectros de las especies de CO₂ que permanecen adsorbidas en la superficie del sólido después de evacuaciones sucesivas a temperatura ambiente, 373, 473 y 573 K, se obtuvieron sustrayendo de los espectros anteriores el espectro de la matriz y normalizando las absorbancias por gramo de catalizador. Posteriormente sobre dichos espectros se identificaron las distintas especies de CO₂ remanentes en la superficie del catalizador a las distintas temperaturas de evacuación.

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

Técnica de oxidación a temperatura programada (TPO)

La 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 CO₂ en una corriente de O₂ diluido a temperatura programada.

Parte experimental de la técnica de TPO

El procedimiento para la realización de esta oxidación consiste en colocar aproximadamente 50 mg del catalizador utilizado en reacción, el cual fue estabilizado a la temperatura de reacción durante 30 minutos para desorber los reactivos y productos débilmente adsorbidos. Un vez estabilizados se hace pasar una corriente de O₂ diluida 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 CO₂, el cual debe ser transformado en metano para poder ser cuantificado mediante un detector de ionización de llama (FID) como se mencionó en el ítem III.5.2.2. (TPD de CO₂).

A partir de la señal obtenida se construye una gráfica de velocidad de quemado de carbón ($\mu\text{mol/g min}$) en función del tiempo (min) utilizando el factor de calibración mencionado en la técnica de de TPD de CO₂.

La ecuación para obtener el % de Carbón es la siguiente:

$$\%C = A_{TPO} PM_C 1.10^{-6} \times 100 \quad \text{Ecuación III-26}$$

donde:

A_{TPO} : área bajo la curva del perfil de TPO ($\mu\text{mol/g}$)

PM_C : peso molecular del carbón (g/mol)

1.10^{-6} : factor de conversión de μmol a mol

III.7. Experiencias de actividad catalítica

III.7.1. Descripción del equipo de reacción

La reacción de alquilación de m-cresol (Merck, > 99%) con metanol (Merk, 99.8%) en fase gas se llevó a cabo en el equipo de reacción mostrado en la Figura III-29, 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 (7) con la cual se selecciona el gas que pasará por el reactor según se requiera (aire o N_2). Para el tratamiento termico se utiliza flujo de aire (caudal de aire: 80 ml min^{-1}), y durante la reacción se emplea flujo de N_2 (en condiciones estándares el caudal de N_2 empleado es de 100 ml min^{-1}). El caudal de cada gas se controla mediante su respectivo controlador de flujo másico (marca MKS).

La solución de m-cresol y metanol se alimenta mediante una bomba de jeringa marca Cole-Parmer, serie 74900. Durante la reacción, la alimentación llega al reactor (11) 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 el deoxo (5) y zeolita (6) de manera de eliminar la humedad y oxígeno 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 (11) 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 novus 1200).

Los productos a la salida del reactor se envían mediante cañerías de acero inoxidable calefaccionadas hacia una válvula de 6 vías (13) y de ahí son conducidos hacia el cromatógrafo de gases (UNICAM 610) 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.

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.

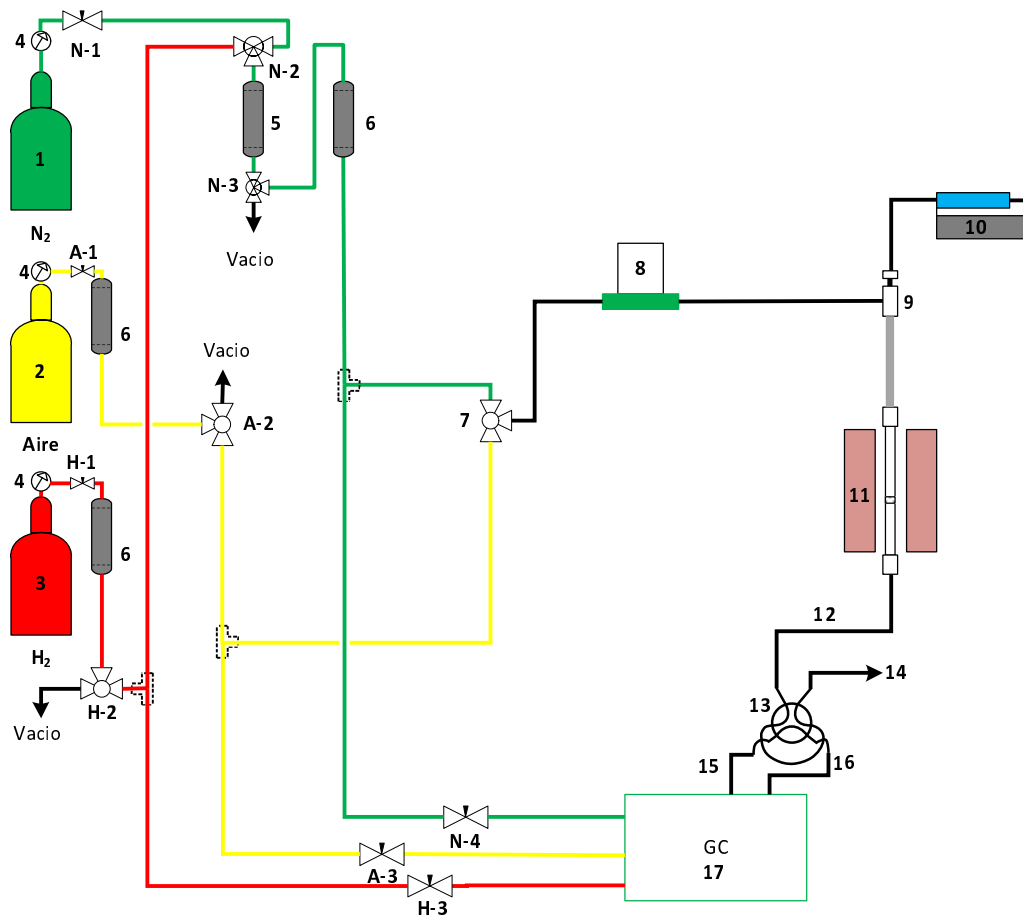


Figura III-29. Esquema del equipo de ensayo de actividad catalítica.

- 1- Tubo de Nitrógeno.
- 2- Tubo de Aire.
- 3- Tubo de Hidrógeno.
- 4- Regulador de presión.
- 5- Deoxo para eliminar el oxígeno del tubo de nitrógeno.
- 6- Zeolita para retener humedad de los gases.
- 7- Llave de tres vías.
- 8- Controlador de flujo másico.
- 9- Inyector.
- 10- Bomba de jeringa para la inyección de la alimentación.

- 11- Horno y reactor (con control de temperatura).
- 12- Línea de salida del reactor.
- 13- Válvula de seis vías.
- 14- Exhaución.
- 15- Entrada de carrier (N₂).
- 16- Salida de carrier (N₂).
- 17- Cromatógrafo de gases.

IV.7.2. Identificación de productos y obtención de los factores de respuesta cromatográficos

III.7.2.1. Identificación de productos

Para el análisis cromatográfico se identificaron los compuestos químicos inyectando los patrones de cada especie para determinar el tiempo de retención y así identificarlos en las experiencias catalíticas.

A manera de ejemplo, en la Figura III-30 se muestra un cromatograma típico. 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 μm; se empleó un detector de ionización por llama y se utilizó una programación de temperatura en el horno.

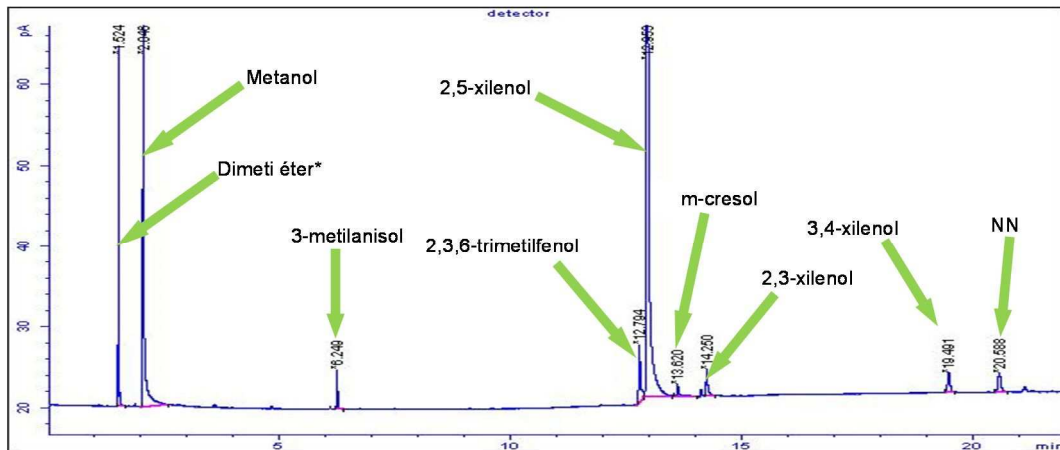


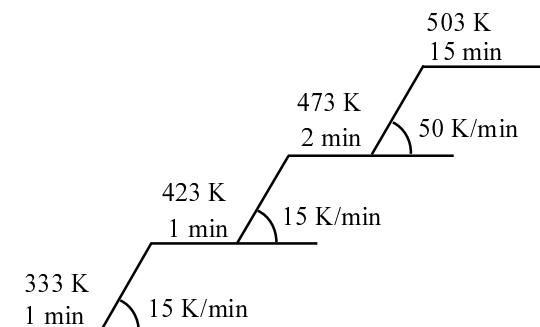
Figura III – 30. Separación cromatográfica de los compuestos involucrados en la reacción de alquilación de m-cresol

A continuación se detalla las condiciones cromatográficas elegido para realizar la separación y cuantificación de productos:

Horno:

Temperatura inicial: 333 K

Rampas de temperaturas:



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⁻¹

Flujo total: 154.4 ml min⁻¹

Tipo de gas: Nitrógeno

Detector (FID):

Temperatura: 523 K

Flujo de Hidrógeno: 40 ml min⁻¹

Flujo de aire: 450 ml min⁻¹

Modo: flujo constante de gas auxiliar

Flujo de gas auxiliar: 30 ml min⁻¹

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

Flujo carrier: 1.5 ml min⁻¹

En la Tabla III-4, se muestran los tiempos de retención para cada componente empleando el método cromatográfico descrito anteriormente.

Tabla III-4. Tiempos de retención para los distintos componentes

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

III.7.2.2. 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 cromatográfica 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 III-31 se ejemplifica cómo se realizó el cálculo del factor para m-cresol.

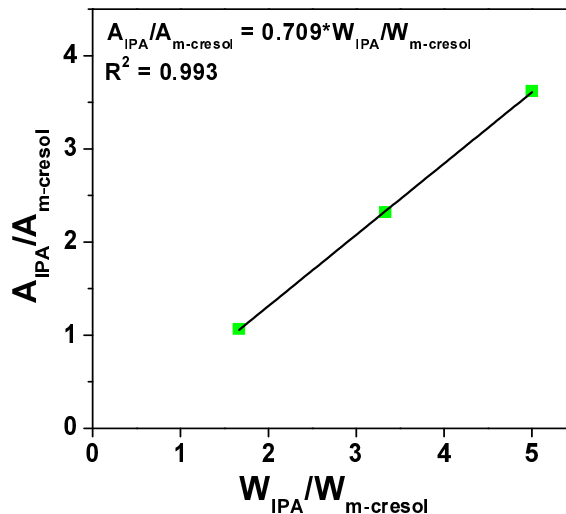


Figura III-31. Cálculo del factor de respuesta cromatográfico de m-cresol

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

$$f_{m-cresol} = \frac{f_{IPA}}{\text{pendiente}} = \frac{0.53}{0.709} = 0.747$$

En la Tabla III-5 se dan los factores de respuestas obtenidos para los distintos compuestos de interés.

Tabla III-5. Factores de respuesta cromatográficos

Metanol		3-metilanisol		<i>o</i>-cresol	
$W_{IPA}/W_{\text{metanol}}$	$A_{IPA}/A_{\text{metanol}}$	$W_{IPA}/W_{3\text{ MA}}$	$A_{IPA}/A_{3\text{ MA}}$	$W_{IPA}/W_{\text{o-cresol}}$	$A_{IPA}/A_{\text{o-cresol}}$
1.875	0.2356	1.6670	1.0951	1.6670	1.0200
3.750	0.4236	3.3341	2.1203	3.3341	1.9461
5.625	0.6953	5.0020	2.9563	5.0020	2.6880
$f_{\text{metanol}} = 0.227$		$f_{3\text{-metilanisol}} = 0.659$		$f_{\text{o-cresol}} = 1.048$	

<i>m</i>-cresol		<i>p</i>-cresol		3,4-xilenol	
$W_{IPA}/W_{\text{m-cres}}$	$A_{IPA}/A_{\text{m-cres}}$	$W_{IPA}/W_{\text{p-cresol}}$	$A_{IPA}/A_{\text{p-cresol}}$	$W_{IPA}/W_{3,4\text{xil}}$	$A_{IPA}/A_{3,4\text{xil}}$
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
$f_{\text{m-cresol}} = 0.747$		$f_{\text{p-cresol}} = 0.813$		$f_{3,4\text{-xilenol}} = 0.635$	

2,3,6-trimetilfenol		2,3-xilenol		2,5-xilenol	
$W_{IPA}/W_{2,3,6\text{tmf}}$	$A_{IPA}/A_{2,3,6\text{tmf}}$	$W_{IPA}/W_{2,3\text{xil}}$	$A_{IPA}/A_{2,3\text{xil}}$	$W_{IPA}/W_{2,5\text{xil}}$	$A_{IPA}/A_{2,5\text{xil}}$
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
$f_{2,3,6\text{-trimetilfenol}} = 0.958$		$f_{2,3\text{-xilenol}} = 0.757$		$f_{2,5\text{-xilenol}} = 0.856$	

III.8. Referencias del Capítulo III

- [1] A.L.Santos Marques, J.L. Fontes Monteiro, H.O. Pastore, *Micropor. Mesopor. Mater.* 32 (1999) 131.
- [2] 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.
- [3] A. Corma, J. Martínez-Triguero, *J. Catal.* 165 (1997) 102.
- [4] J. Edler, J.W. White, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1226.
- [5] G. Borekov (1976) *Scientific Basis of Catalyst Preparation*. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Volume 1, 223-250. Elsevier, Amsterdam.
- [6] J. Di Cosimo, C. Apesteguía, M. Ginés, E. Iglesia, *J. Catal.* 190 (2000) 261.
- [7] J. Di Cosimo, V. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499.
- [8] R.M. Barrer (1985) *Hydrothermal Chemistry of Zeolite*; Department of Chemistry, Imperial College of Science and Technology, London.
- [9] R.J. Zenith, F.B. Rivera, G.P. Bosch, S.I. Schifter, *Rev. Ins. Mex. Pet.* Vol. XIII, No. 3 (1981) 42.
- [10] S.M. Csicsery, *Zeolites* 4 (1982) 202.
- [11] S.J. Rane, C.V.V. Satyanara, D.K. Chakrabarty, *Appl. Catal.* 69 (1991) 71.
- [12] W.D. Breck, (1974) *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons Inc., Cap. 3 USA.
- [13] 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.
- [14] M.E Leonowicz, J.A. Lawton, S.L.Lawton, M.K. Rubin, *Science* 264 (1994) 1910.
- [15] G.L. Kennedy, S.L.Lawton, M.K. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 11000.
- [16] S.L.Lawton, M.E Leonowicz, R.D, Partridge, P. Chu, M.K. Rubin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 23 (1998) 109.
- [17] J. Rigoreau, S. Laforge, N.S. Gnep, M. Guisnet, *J. Catal.* 236 (2005) 45.
- [18] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [19] V. Constantino, T. Pinnavaia, *J. Inorg. Chem.* 34 (1995) 34.
- [20] D. Tichit, M. Lhouty, A. Guida, B. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, B. Bartalina, E. Garrone, *J. Catal.* 151 (1995) 1995.
- [21] V. Díez, C. Apesteguía, J. Di Cosimo, *J. Catal.* 215 (2003) 220.

- [22] M. Faraldos-C. Goberna (Eds.) Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Editorial CSIC, Madrid (2002).
- [23] S.J. Gergg, K.S.W. Sing (1982) Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, N.Y. (1982).
- [24] J.H. De Boer, B.G. Linsen, Th.J. Osinga, J. Catal. 4 (1965) 643.
- [25] M. Polanyi, Verh. Dtsch Phys. Ges. 16 (1914) 1012
- [26] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, Proc. Acad. Sci. USSR 55 (1947) 331.
- [27] Elliott P. Barrett, Leslie G. Joyner, Paul P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- [28] Libro *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasma*. Editores Broekaert, J. A.; Wiley-VCH: New York. 2005 p. 1-432.
- [29] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, J. Chem. Soc., Faraday. Trans. 92 (1996) 1404.
- [30] J. Lercher, C. Grundling, G. Eder-Mirth, Catal. Today. 27 (1996) 353.
- [31] M.R. Basila, T.R Kantner, K.H. Rhee, J. Phys. Chem 68 (1964) 319
- [32] E.P. Parry, J. Catal. 2 (1963) 371.
- [33] K. Tanabe (1970) Solid Acids and Bases, Kodansha-Academic Press, Tokyo, New York.
- [34] J. C. Lavalley, Catal. Today 27 (1996) 377.
- [35] C. Morterra, G. Ghiotti, F. Boccuzzi, S. Coluccia, J. Catal. 51 (1978) 299.
- [36] R. Philipp, K. Fujimoto, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9035.
- [37] T. Kanno, M. Kobayashi, M. Misono, Y. Ono (Eds) (1994) Acid-Base Catalyts, vol. II, Kodansha/Elsevier, Tokyo.
- [38] V. Díez, C. Apesteguía, J. Di Cosimo, Cat. Today 63 (2000) 53.

CAPÍTULO IV

**SELECCIÓN Y
CARACTERIZACIÓN DE LOS
CATALIZADORES ÁCIDOS**

CAPÍTULO IV: SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES ÁCIDOS

IV.1. Selección inicial y caracterización de los catalizadores	IV-1
IV.2. Caracterización de los catalizadores	IV-2
IV.2.1. Estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas	IV-2
IV.2.1.1. Propiedades fisicoquímicas	IV-2
IV.2.1.1.1. Propiedades fisicoquímicas de la zeolita ZnY	IV-2
IV.2.1.2. Difracción de Rayos X	IV-2
IV.2.1.2.1. DRX de la zeolita ZnY	IV-2
IV.2.1.2.2. DRX de la zeolita HMCM22	IV-3
IV.2.1.2.3. DRX de AlMCM41	IV-7
IV.2.1.2. Isotermas de adsorción	IV-8
IV.2.2. Caracterización de la acidez	IV-14
IV.2.2.1. Densidad y fuerza de sitios ácidos: TPD de NH ₃	IV-14
IV.2.2.2. Naturaleza de los sitios ácidos: IR de piridina	IV-17
IV.3. Conclusiones del Capítulo IV	IV-27
IV.4. Referencias del capítulo IV	IV-28

CAPÍTULO IV: SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES ÁCIDOS

IV.1. Selección inicial y caracterización de los catalizadores

Para evaluar el comportamiento de los catalizadores ácidos en la reacción de alquilación de m-cresol, se eligió una serie de sólidos con propiedades ácidas bien diferenciadas. Se utilizaron catalizadores conteniendo solamente sitios ácidos de Lewis, 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.

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

Catalizadores zeolíticos:

- ZnY
- HBEA
- HMCM22
- HZSM5

Catalizadores no zeolíticos:

- AIMCM41

IV.2. Caracterización de los catalizadores

IV.2.1. Estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas

IV.2.1.1. Propiedades fisicoquímicas

IV.2.1.1.1. Propiedades fisicoquímicas de la zeolita ZnY

Luego de realizar los tres intercambios como se explicó en el capítulo III, se determinó el contenido de Na^+ y Zn^{2+} en la muestra por absorción atómica para calcular el grado de intercambio. Los valores obtenidos se presentan en la tabla IV-1.

Tabla IV-1. Composición química de los catalizadores y área superficial

Catalizador	Na⁺ (% peso)	Zn²⁺ (% peso)	Grado de Intercambio de Na (%)	Átomo Zn/átomo de Na	S_{BET} (m²/g)
NaY	6.85	-	-	-	700
ZnY	0.43	9.24	93.7	0.506	612

Se logró un intercambio de Na^+ por Zn^{2+} prácticamente completo reemplazando un catión Zn^{2+} cada dos cationes Na^+ según se observa en la tabla IV-1. Además se presenta en la tabla los resultados de área superficial específica de la muestra comercial NaY antes del intercambio y de la muestra intercambiada, pudiéndose apreciar que la superficie no se afectó considerablemente con los intercambios y tratamientos térmicos.

IV.2.1.2. Difracción de Rayos X

La estructura cristalina de las muestras empleadas se analizó por Difracción de Rayos X (DRX).

IV.2.1.2.1. DRX de la zeolita ZnY

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 IV-1) permite afirmar que el intercambio no altera la estructura cristalina de los materiales manteniendo una elevada cristalinidad (Tabla IV-2).

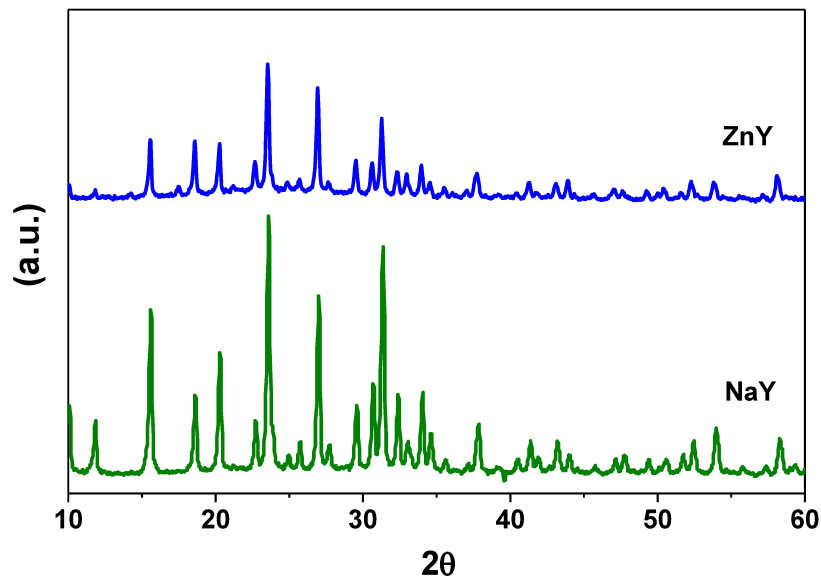


Figura IV-1. Espectro de difracción de rayos X de ZnY

Tabla IV-2. Cristalinidad obtenida de los espectros de DRX

Muestra	Cristalinidad (%)
ZnY	80.4
NaY	84.5

IV.2.1.1.2. DRX de la zeolita HMCM22

La estructura cristalina tanto del precursor (muestra sin calcinar) como de la zeolita HMCM22 (calcificada) se analizó por (DRX). En la Figura IV-2 se muestran los difractogramas obtenidos que concuerdan con lo informado en bibliografía [1, 2].

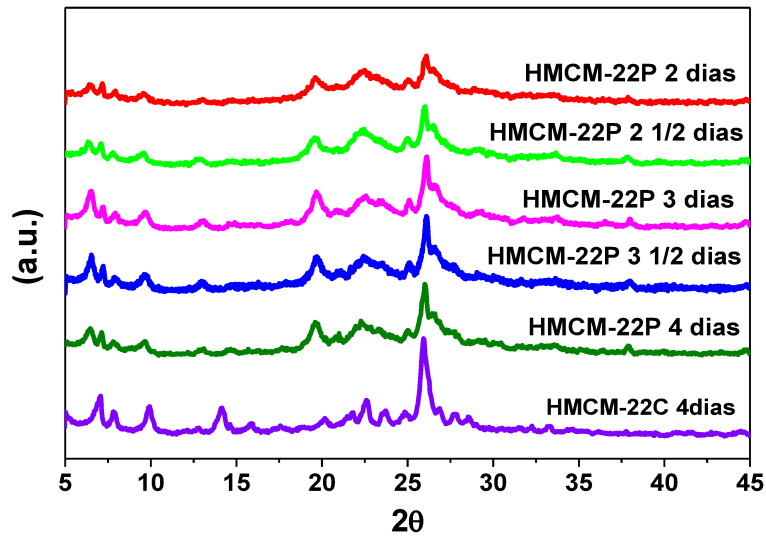


Figura IV-2. Espectro de difracción de rayos X para la zeolita HMCM22 y su precursor. HMCM-22P: precursor; HMCM-22C: calcinada.

En la Figura IV-2, se puede observar el seguimiento con los días de tratamiento hidrotermal de la síntesis realizado con agitación, como se explicó en el capítulo III. Este método se escogió debido a que, según la bibliografía, el método agitado contribuye a que se formen cristales pequeños y el método estático formaría cristales de mayor tamaño en la estructura [3, 4] El tiempo de síntesis con agitación varía entre 7 y 10 días según lo informado en distintos trabajos [3, 5]. Sin embargo, el tiempo depende de varios factores tales como temperatura o velocidad de agitación, aunque este último parámetro no es usualmente informado. Tiempos menores implican un menor grado de cristalinidad, mientras que mayores tiempos pueden provocar la aparición de otras fases como MFI. En la gráfica se observa que a partir de los 3 días ya se ha formado el precursor y la cristalinidad no aumenta por lo se elige 4 días como tiempo de hidrotratamiento del material.

Al comparar los difractogramas del precursor (HMCM-22P) y de la zeolita HMCM-22 calcinada (HMCM-22C) (Figura IV-2) se puede ver como algunas

reflexiones del precursor desaparecen y otras aumentan en intensidad luego del tratamiento térmico de descomposición del agente director de estructura (template). Una reflexión característica observada es la (002) a 6.5° la cual luego del tratamiento térmico en aire desaparece. Otro índice observado característico de la MCM-22 es a 26° correspondiente a (310), el cual aumenta su intensidad luego del tratamiento térmico.

Según trabajo previos [6, 7], existe una transición de 2D \rightarrow 3D durante el tratamiento térmico. Por lo cual el precursor presenta una estructura laminar antes de la descomposición y al transcurrir el calentamiento la condensación de los grupos silenoles evoluciona originando la estructura 3D representada en la Figura IV-3 [8].

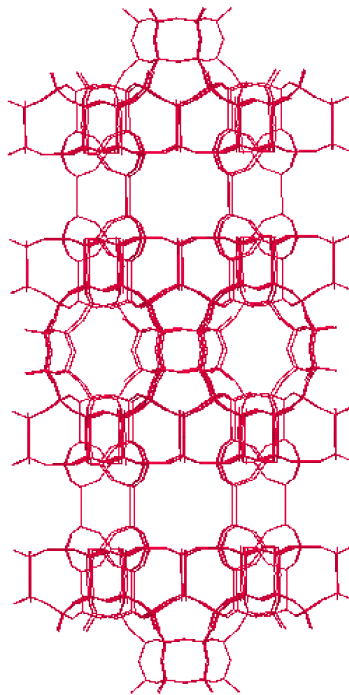


Figura IV-3. Formación de la estructura de la zeolita HMCM22
partir de su precursor laminar

Morfología de los cristales de HMCM22

La morfología de los cristales de la zeolita HMCM-22 se analizó por microscopía electrónica de barrido (Figura IV-4), empleando un microscopio electrónico Marca JEOL, modelo JSM-35 C, con un sistema de adquisición de imágenes digitales. La zeolita HMCM-22 presenta cristales similares a discos delgados de espesor menor a $1\ \mu\text{m}$ y 1 y $2\ \mu\text{m}$ de diámetro como se puede apreciar en la Figura IV-4. El mismo tipo de morfología fue observado en otros trabajos en muestras de HMCM22 con relación Si/Al = 15 presentando diámetros de 0.5 y $2\ \mu\text{m}$ [3, 9].

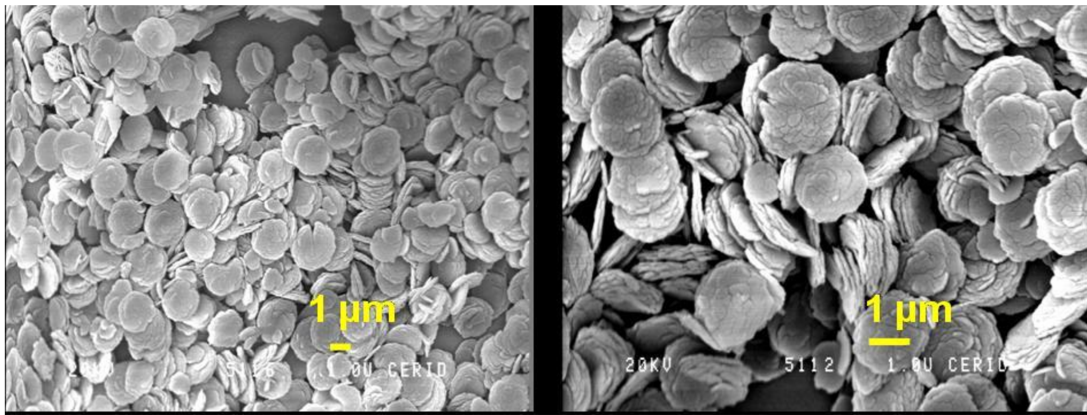


Figura IV-4. Microfotografías electrónicas de barrido de la zeolita HMCM22

Santos Marques et al. [4] mediante microfotografía SEM han corroborado que la morfología de los cristales formados mediante el método estático de hidrotatamiento presentan diferencia con los discos delgados que se obtienen en la síntesis con agitación, produciéndose una aglomeración de los discos delgados formando esferas o cilindros, mientras que Güray et al. [3] encontraron que mediante la agitación se reduce la aglomeración de los discos, notando además un aumento en la velocidad de cristalización respecto a las obtenidas con el método estático.

IV.2.1.1.2. DRX de AIMCM41

En la Figura IV-5 se muestra el difractograma de rayos X obtenido para AIMCM41.

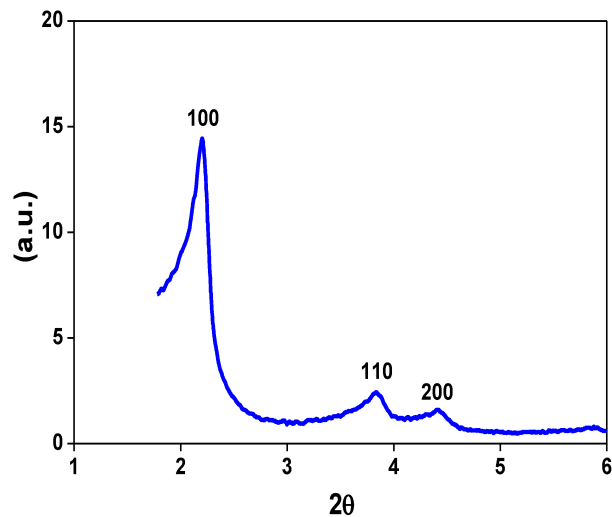


Figura IV-5. DRX de la muestra AIMCM41

Se puede observar en el difractograma de rayos X sus reflexiones características, teniendo las siguientes reflexiones, una de alta intensidad 100 a 2.14° y dos menores a 3.7° (110) y a 4.3° (200), confirmando la estructura hexagonal típica de este sólido mesoporoso. La buena definición de los picos correspondientes a los índices 110 y 200 está relacionada con la elevada cristalinidad del sólido [10].

A elevadas temperaturas y elevados tiempos de cristalización, la formación de la estructura hexagonal se ve favorecida. Sin embargo, Cheng et al. [11] observaron que a temperaturas mayores a 373 K y tiempos prolongados de síntesis conducen a un cambio en la fase de MCM41 a MCM50 para finalmente formar una fase amorfa. En la muestra obtenida no se observó la presencia de la fase MCM50. El espesor de pared del sólido AIMCM41 se calculó teniendo en cuenta la distancia entre los planos intracristalinos mediante la Ley de Bragg con los datos de DRX y mediante la isoterma de fisisorción de N_2 se obtuvo el diámetro de poros.

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-1 [12]:

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

Según la Figura IV-6, se deduce que al valor obtenido de la celda a_0 se le resta el diámetro de poro obteniéndose el espesor de la pared.

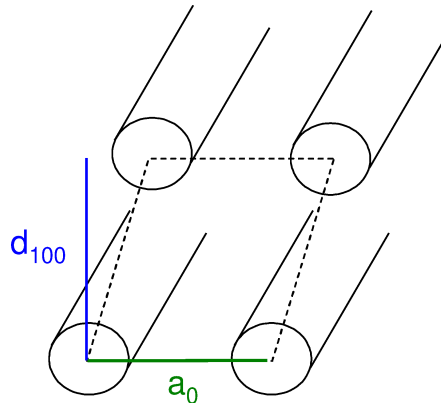


Figura IV-6. Relación entre a_0 (celda unitaria) y d_{100} para AIMCM41

Los valores obtenidos para un diámetro de poro de 30.2 \AA (determinado a partir de la isoterma de adsorción de N_2 e informado en la Tabla IV-5) son:

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

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

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

El espesor de pared obtenido fue bueno y semejante a lo obtenido por Blin et al. [13] en similares condiciones de síntesis. Sin embargo, se han reportado [14, 15] menores espesores de pared (entre 10 y 12 \AA) lo que hace que este sólido sea menos estable ante la presencia de vapor a altas temperaturas.

IV.2.1.2. Isotermas de adsorción

La fisorción de N_2 a 77 K y a bajas presiones relativas es una técnica importante para la caracterización de sólidos microporosos [16] 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 [17].

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 HZSM5 y HMCM22. 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-2) 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 .

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

donde t está expresado en Å .

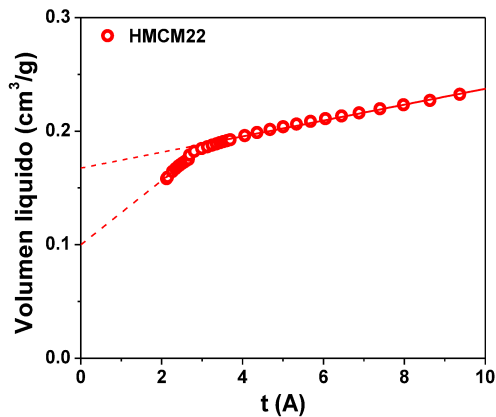


Figura IV-7. Método t -plot para HMCM22.

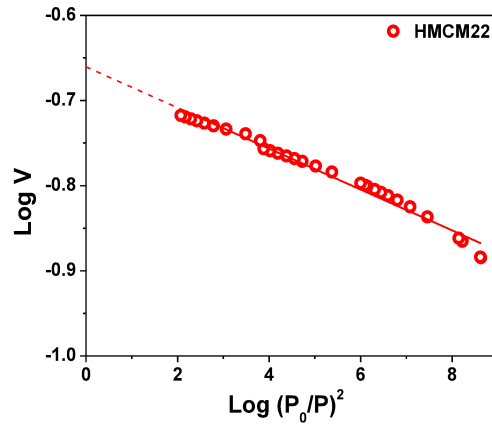


Figura IV-8. Método de Dubinin-Radushkevich para HMCM22.

El volumen de microporos calculado para ambas zeolitas fue de 0.169 ml/g para HMCM22 (Figuras IV-7) y 0.155 ml/g para HZSM5.

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 HMCM22 y HZSM5, podemos concluir que las superficies externas fueron 68 y 73 m²/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) [18] mediante la forma linealizada de la Ecuación IV-3 propuesta por los autores:

$$\log V = \log V_0 - 2.303 \cdot \left(\frac{R \cdot T}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \cdot \log \left(\frac{P_0}{P} \right)^2 \quad \text{Ecuación IV-3}$$

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, lo cual se puede apreciar en la figura IV-8.

Ambos métodos de cálculo de microporo revelan que el volumen de la HMCM22 es mayor al de la HZSM5, tabla IV-3.

En la HMCM22 el método de t -plot indica 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 [19]. El primer rango lineal en la Figura IV-8, 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 [20].

En la Tabla IV-3 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 HMCM22 y HZSM5.

Tabla IV-3. Volumen de microporos y superficie específica obtenidos

a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K.

Muestra	$V_{\text{microporos}}$ (t-plot), ml/g	$V_{\text{ultramicroporos}}$ (t-plot), ml/g	$V_{\text{microporos}}$ (D-R), ml/g	S_{BET} m^2/g	S_{externa} m^2/g	$S_{\text{microporos}}$ m^2/g
MCM22	0.169	0.10	0.21	400	68	332
HZSM5	0.155	-	0.18	350	73	277

El volumen de microporos para la zeolita HMCM22 resultó levemente mayor al obtenido para HZSM5. Sin embargo, en el caso de la zeolita 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 isoterma correspondiente del sólido mesoporoso AIMCM41 (Figura IV-9) corresponde al Tipo IV de acuerdo a la clasificación de BDDT [21] 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.

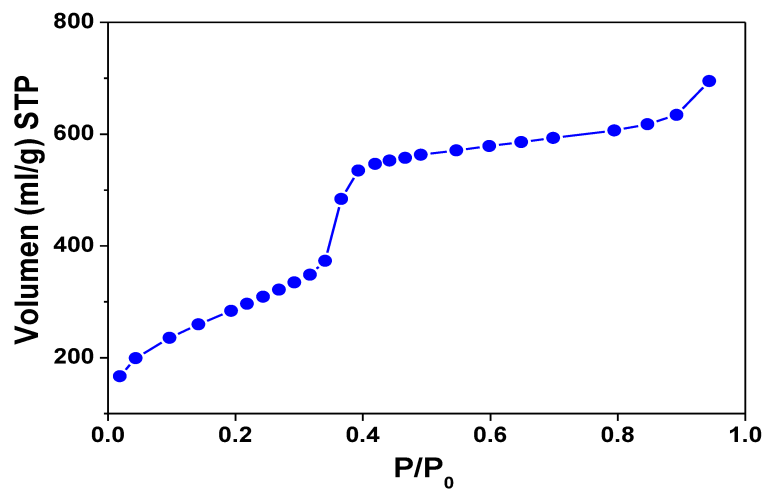


Figura IV-9. Isotherma de adsorción de N₂ sobre AIMCM41.

Se determinó también la distribución de tamaño de poros para el sólido mesoporoso AIMCM41. Según se observa en la Figura IV-10, 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 [22, 23].

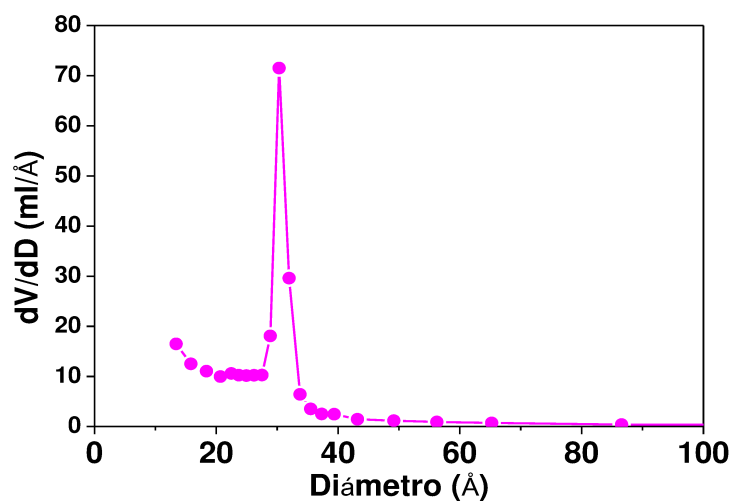


Figura IV-10. Distribución de tamaño de poros de la muestra AIMCM41

Las superficies específicas, determinadas por el método de BET a partir de las isotermas de fisisorción de N_2 , los tamaños medios de poros, el contenido de sodio determinado por espectroscopia de absorción atómica, la relación Si/Al y % de Zn para los diferentes catalizadores, se informan en la Tabla IV-4.

Tabla IV-4. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

Catalizador	S_g (m^2/g)	Diámetro de poro	Si/Al	Zn	Na
		\bar{d}_p (Å)		(% peso)	(% peso)
ZnY	612	7.4 x 7.4	2.4	9.3	0.4
HBEA	560	6.6 x 6.7; 5.6 x 5.6	12.5	-	0.03
AIMCM41	925	30.2*	18.0	-	-
HMCM22	400	4.0 x 5.5 ; 4.1 x 5.1	14	-	-
HZSM5	350	5.1 x 5.5; 5.3 x 5.6	20.0	-	0.43

* valores determinados a partir de las isotermas de N_2 a 77 K

Las áreas superficiales de todos los catalizadores (Tabla IV-4) fueron siempre

mayores a 350 m²/g, siendo la muestra AlMCM41 la que presentó mayor área (925 m²/g).

De acuerdo a los resultados informados en la Tabla IV-4, las muestras con menor tamaño de poro fueron las zeolitas HZSM5 y HMCM22.

Finalmente, la relación Si/Al para todas las muestras se mantuvo entre 12.5 y 20, a excepción de las zeolitas ZnY, la cual presentó mayor contenido de Al en su estructura (relación Si/Al = 2.4).

IV.2.2. Caracterización de la acidez

IV.2.2.1. Densidad y fuerza de sitios ácidos: TPD de NH₃

La densidad y fuerza de sitios ácidos se cuantificó por desorción de NH₃ a temperatura programada. En la Figura IV-11 se muestran los perfiles de desorción obtenidos para los diferentes catalizadores. La densidad de sitios ácidos se obtuvo por deconvolución e integración del área debajo de las curvas de TPD. La densidad de sitios de fuerza débil y media se determinó a partir del área a temperaturas menores a 573 K, mientras que la correspondiente a los sitios fuertes se determinó por el área a temperaturas mayores a 573 K.

Las zeolitas HBEA y ZnY mostraron en la desorción de NH₃ un pico asimétrico a bajas temperaturas. Además, la HBEA presenta un segundo pico a mayor temperatura. En el caso de la zeolita ZnY se puede observar además del pico asimétrico con un máximo a 529 K, un hombro a mayores temperaturas (aproximadamente 600 K) y una banda ancha de desorción que se extiende hasta 990 K. Esta banda ancha a elevadas temperaturas de desorción pone de manifiesto la presencia de sitios ácidos fuertes. El pico asimétrico presentado por la zeolita HBEA en la Figura IV-11 coincide con lo informado por Miyamoto et al. [24] quienes estudiaron la acidez de varias muestras de

zeolita HBEA con distintas relación Si/Al mediante esta técnica. El sólido mesoporoso AIMCM41 presenta un pico a bajas temperaturas, resultando un perfil de desorción similar a lo encontrado en bibliografía [25].

El perfil de desorción de la zeolita HMCM22 consta de dos picos bien diferenciados: uno con máximo a 510 K y el segundo, más ancho, con un máximo a 660 K. De la deconvolución de los dos picos se observó que el área del segundo pico, que corresponde a aquellos sitios de mayor fuerza ácida, es un 64% de la densidad total de sitios, 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 NH_3 realizadas para MCM22. Se han observado 2 y 3 picos [5, 26, 27] 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) [5]. La ubicación de los dos picos de desorción atribuidos al amoníaco informada en bibliografía coincide en general con los resultados presentados la Figura IV-11. A manera de ejemplo, Zhu et al. [26, 27] 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).

El perfil de TPD de la zeolita HZSM5 presenta un pico a aproximadamente 503 K y otro a 700 K. Estos resultados coinciden con lo informado en bibliografía por varios autores [28-30].

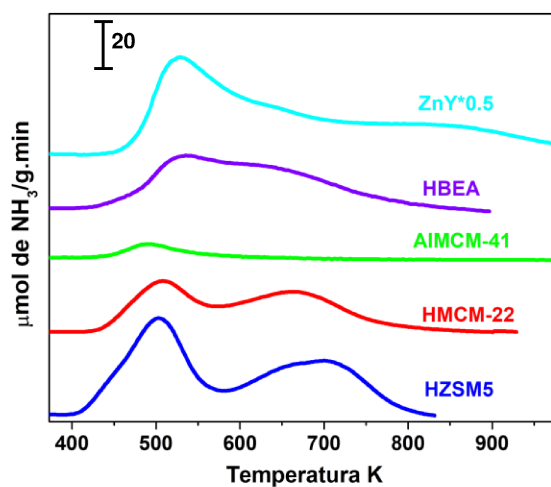


Figura IV-11. Perfiles de desorción de NH₃ a temperatura programada
Velocidad de calentamiento: 10 K/min

Por deconvolución e integración de los perfiles de desorción de la Figura IV-11, se obtuvieron las densidades de sitios ácidos para cada muestra. Los resultados se expresaron como $\mu\text{moles/g}$ o $\mu\text{moles/m}^2$ de NH₃ desorbido y se informan en la Tabla IV-5. La zeolita ZnY presenta la mayor densidad de sitios ácidos tanto por área superficial ($2.92 \mu\text{mol/m}^2$) como por g de muestra ($1787 \mu\text{mol/g}$), debido a la menor relación Si/Al que presenta. Los μmoles de NH₃ desorbidos por m^2 para las zeolitas HBEA, HMCM22 y HZSM5 fueron similares y próximos a la unidad, como así también la densidad de sitios ácidos por g. El sólido mesoporoso AIMCM41 es el que presenta una menor densidad de sitios ácidos.

Tabla IV-5. Propiedades ácidas de los catalizadores

Catalizador	TPD de NH ₃			
	μmol/g		μmol/m ²	
	T < 573 K	T > 573 K	Densidad Total	Densidad Total
ZnY	965	822	1787	2.92
HBEA	90	342	432	0.77
AlMCM-41	135	-	135	0.14
HMCM-22	169	301	470	1.18
HZSM5	204	271	475	1.36

Dado que el amoníaco se adsorbe inespecíficamente sobre sitios ácidos de Lewis y Brønsted no se puede distinguir a qué tipo de sitio corresponde cada pico de desorción. Para poder distinguir correctamente entre sitios ácidos de naturaleza Lewis y Brønsted se requiere alguna otra técnica de caracterización tal como ensayos IR empleando piridina como molécula sonda, la cual se presenta a continuación.

IV.2.2.2. 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 [31]. 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 y se grafica la zona correspondiente a la banda de estiramiento de los grupos OH (Figura IV-12) para ZnY, HBEA, AIMCM41, HMCM22 y HZSM5.

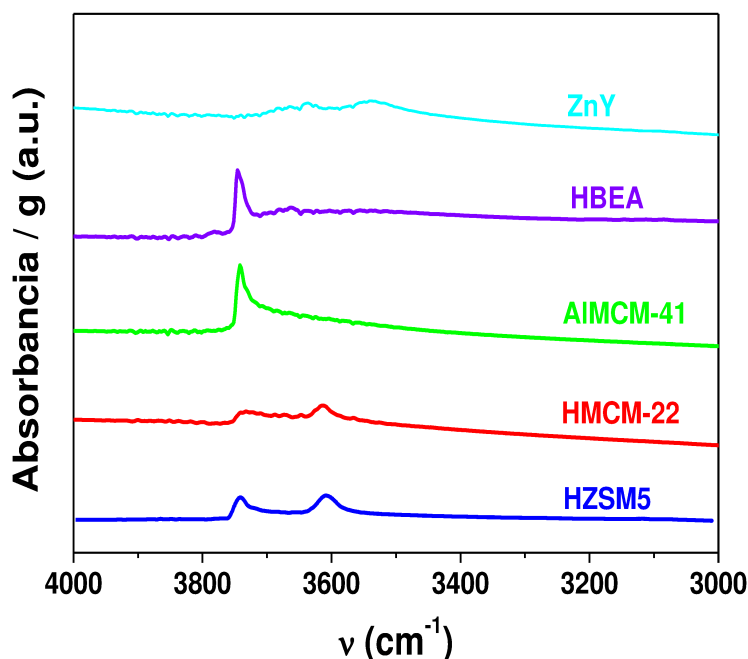


Figura IV-12. Espectros IR para los catalizadores en la región de los grupos OH

En la Figura IV-12 se observa que la zeolita ZnY no presenta grupos OH en su superficie. Todas las muestras zeolíticas, excepto la ZnY, 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 [32]. Los espectros obtenidos para las zeolitas HMCM22 y HZSM5 presentan además otra banda bien definida (Figura IV-12) a $3610\text{-}3620\text{ cm}^{-1}$ que ha sido asignada a los grupos hidroxilos puentes Si-OH-Al [33-36].

Respecto del HMCM22, Corma et al. [5] han seguido mediante mediciones de 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. En nuestro caso, el espectro de la matriz para la zeolita HMCM22 no revela la banda correspondiente a grupos OH debido a la presencia de Al extrared. 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 a esta temperatura por 15 h.

En general, el número de onda de la vibración no está relacionado con la fuerza ácida del grupo hidroxilo [37]. Puede obtenerse mayor información de la fuerza relativa de los sitios ácidos de Brønsted 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-13 y IV-14 se presentan los espectros obtenidos sobre las muestras de la Tabla IV-5.

El espectro obtenido luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuar a 423 K nos permite identificar sobre qué sitios se ha adsorbido en mayor medida las moléculas de piridina. 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.

En la HBEA la desorción a 423 K elimina solo parcialmente la piridina adsorbida sobre la superficie del sólido, según se observa en el espectro obtenido luego de adsorber piridina y evacuarla a 423 K (figura IV-13). La señal a 3740 cm^{-1} es de menor intensidad que en el espectro de la matriz indicando que sobre estos grupos OH 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 la proporción de estos sitios que retuvieron la piridina luego de la evacuación a 423 K. En el caso del sólido mesoporoso AlMCM41, se observa que la piridina adsorbida a temperatura ambiente es casi totalmente eliminada de la superficie del sólido luego de evacuar a 423 K, reflejando la menor fuerza ácida de los grupos OH superficial de este catalizador.

Finalmente, en la Figura IV-14 se muestran los espectros IR obtenidos para la muestras HZSM5 y HMCM22. Los espectros correspondientes a ambas zeolitas muestran que la evacuación a 423 K no remueve la piridina adsorbida sobre los grupos OH puente ($3610\text{-}3620\text{ cm}^{-1}$), lo que refleja la fuerte adsorción de las moléculas de piridina sobre los mismos. 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.

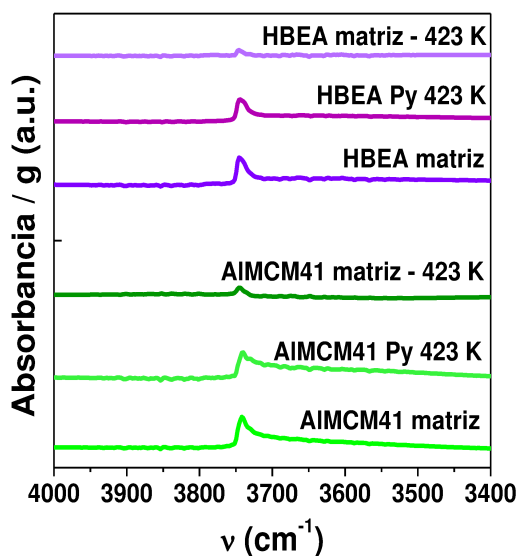


Figura IV-13. FT-IR en la zona de los grupos OH para ZnY, HBEA y AIMCM41.

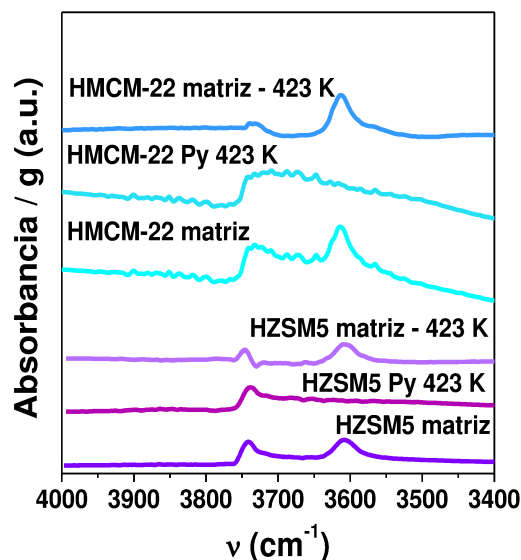


Figura IV-14. FT-IR en la zona de los grupos OH para HMCM-22 y HZSM5.

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 y Brønsted. Sobre las zeolitas, el ion piridinio (piridina adsorbida en sitios ácido de Brønsted) muestra bandas de absorción a 1540 cm⁻¹, 1480 a 1500 y 1640 cm⁻¹ [31, 38]. Piridina coordinativamente enlazada sobre sitios ácidos de Lewis da lugar a bandas características en 1440-1460 cm⁻¹, 1480-1500 cm⁻¹ y 1600 cm⁻¹. La banda a 1600 cm⁻¹ es la más sensible, la cual se corre a frecuencia más alta con el incremento de la fuerza de los sitios ácidos [32]. A modo de ejemplo se presentan los IR de piridina para dos zeolitas (ZnY y HBEA). En la Figura IV-15 se presentan los espectros de IR

para la zeolita ZnY 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).

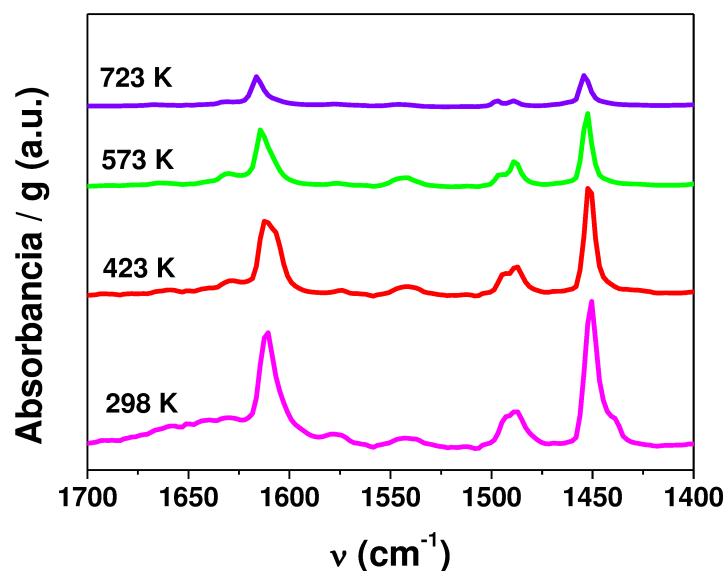


Figura IV-15. Espectros IR de piridina adsorbida sobre ZnY a temperatura ambiente y evacuada a 298, 423, 573 y 723 K

En el espectro obtenido al evacuar la piridina a temperatura ambiente, puede observarse un pico a 1455 cm^{-1} , que corresponde a sitios Lewis generados por el catión Zn^{+2} [39, 40]. Además se aprecia que la banda atribuida a la interacción de la piridina con sitios ácidos de Brønsted (1540 cm^{-1}), que podrían ser generados por la incorporación de un catión bivalente, es prácticamente despreciable. Esto es coincidente con la ausencia de bandas correspondientes al estiramiento de los grupos hidroxilos en la Figura IV-12. Al aumentar la temperatura de evacuación, la piridina se va desorbiendo gradualmente de los sitios ácidos.

En la Figura IV-16 se presentan los espectros para la zeolita HBEA los cuales coinciden con lo informado por Kiricsi et al. [41] y Marques et al. [42].

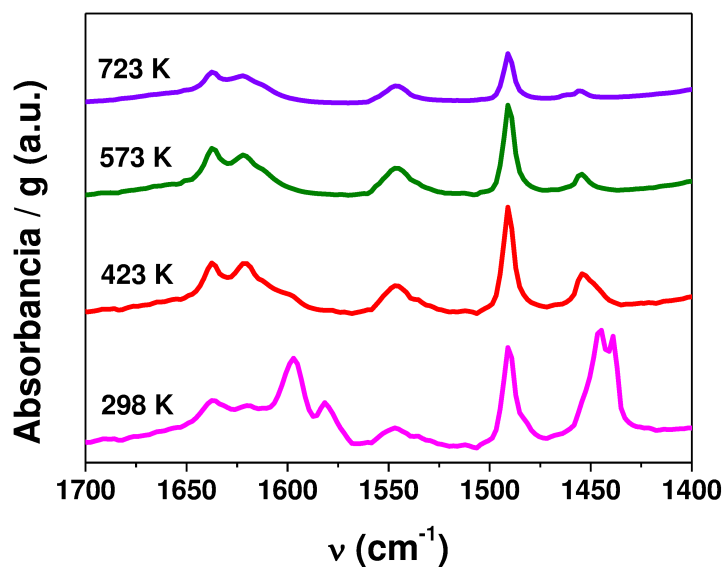


Figura IV-16. Espectros IR de piridina adsorbida sobre HBEA a temperatura ambiente y evacuada a 298, 423, 573 y 723 K

Puede observarse la presencia de piridina fisisorbida a 298 K (1438 cm^{-1}), sobre sitios Lewis (1445 cm^{-1} y 1620 cm^{-1}) y sobre sitios Brønsted (1545 cm^{-1} y 1635 cm^{-1}). En los espectros realizados a diferentes temperaturas de evacuación, se puede observar que los sitios tanto Brønsted como Lewis son fuertes ya que las señales permanecen aún luego de evacuar a 723 K.

Debido a que luego de evacuar a temperatura ambiente la piridina adsorbida se observa la presencia de grandes cantidades de piridina fisisorbida, se decidió realizar la comparación de los distintos catalizadores luego de evacuar a 423 K (Figura IV-17).

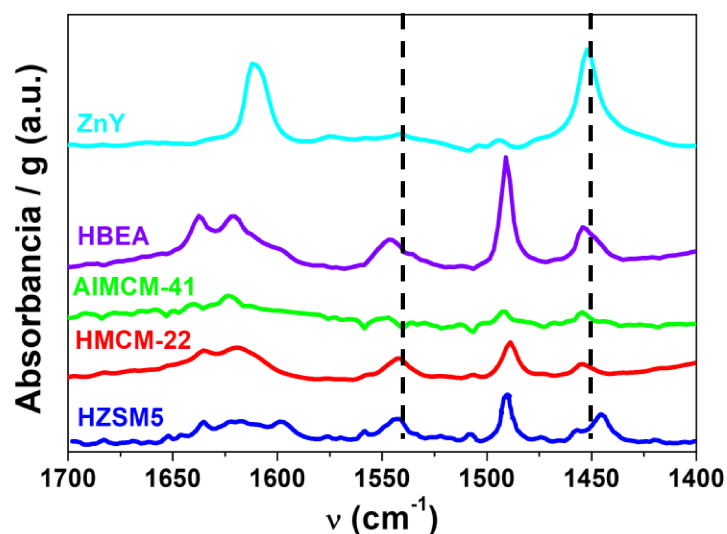


Figura IV-17. Espectros IR de piridina adsorbida a 298 K y evacuada a 423 K por 0.5 h.

En la zeolita ZnY las principales bandas que se observan son a 1455 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} , que corresponden a sitios Lewis. Con respecto a la muestra de AIMCM41 puede observarse que el tamaño 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. Las bandas a 1617 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} reflejan la adsorción de la piridina en sitio ácidos Lewis asociado con átomo de Al tricoordinado [43]. Se puede observar una pequeña cantidad de sitios Brønsted en la banda a 1540 cm^{-1} y 1635 cm^{-1} . Los espectros de la zeolitas HBEA, HZSM5 y HMCM22, revelan la presencia de ambos sitios, Lewis (1455 cm^{-1} y 1620 cm^{-1}) y Brønsted (1540 cm^{-1} y 1635 cm^{-1}). En el espectro correspondiente a la zeolita HZSM5 puede observarse un desdoblamiento de la señal a $1540\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ que podría 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 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 HMCM22 se puede apreciar una mayor intensidad en la banda correspondiente a sitios Brønsted (1540 cm^{-1}) comparada con la banda característica de sitios Lewis indicando una mayor concentración de este tipo de sitios en este material.

Por integración de las bandas correspondientes a sitios Lewis ($1460 - 1445\text{ cm}^{-1}$) y sitios Brønsted ($1550 - 1540\text{ cm}^{-1}$) se obtuvieron las densidades de ambos tipos de sitios cuyos valores se informan en la Tabla IV-6.

Tabla IV-6. IR de piridina evacuada a 423 K - Sitios Lewis y Brønsted

Catalizador	IR de piridina		
	Sitios Brønsted(B)	Sitios Lewis(L)	L/B
	Area/g	Area/g	
ZnY	37	1200	32
HBEA	387	309	0.8
AlMCM41	15	55	3.7
HMCM-22	560	176	0.3
HZSM5	337	341	1.0

Se puede observar que la zeolita ZnY presenta principalmente sitios ácidos de Lewis con una relación L/B de 32. La HBEA y HZSM5 presentan similar relación de sitios Lewis y Brønsted con una relación L/B cercana a 1. En la AlMCM41 predominan los sitios ácidos Lewis ($L/B=3.7$) y por último la HMCM22 presentó principalmente sitios Brønsted con una relación $L/B=0.3$.

En las Figuras IV-18 y IV-19 se muestra la evolución de la cantidad de piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Brønsted y Lewis, por integración de las bandas a 1540 cm^{-1} y $1440-1460\text{ cm}^{-1}$ luego de la evacuación a distintas temperaturas se obtiene la cantidad de piridina que permanece adsorbida.

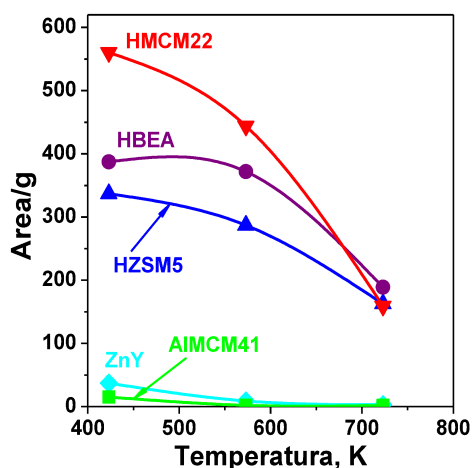


Figura IV-18. IR de piridina adsorbida: evolución de sitios Brønsted en función de la temperatura de evacuación.

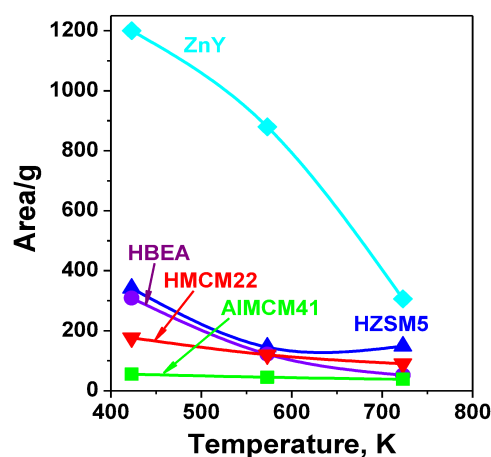


Figura IV-19. IR de piridina adsorbida: evolución de sitios Lewis en función de la temperatura de evacuación.

Las zeolitas HZSM5, HBEA y HMCM22 poseen sitios ácidos de Brønsted fuertes que retienen importante cantidad de piridina aún después de evacuar a 723 K como se muestra en la Figura IV-18. La Figura IV-19 revela la presencia de importante cantidad de sitios Lewis en la zeolita ZnY y éstos conservan piridina adsorbida luego de la evacuación a la mayor temperatura empleada en las experiencias (723 K), indicando que una parte importante de los mismos son de elevada fuerza. Estos resultados concuerdan con los encontrados utilizando TPD de NH_3 donde se observó la desorción de amoníaco a temperaturas mayores a 800 K. La cantidad de piridina adsorbida sobre AIMCM41 luego de evacuar a 423 K es claramente menor que en el caso de las zeolitas, lo cual coincide con los resultados obtenidos por TPD de NH_3 y refleja la acidez moderada a débil del sólido mesoporoso. La misma observación fue realizada por otros autores [43]. Además, como puede observarse en las Figuras IV-18 y IV-19, toda la piridina adsorbida sobre este sólido mesoporoso fue prácticamente eliminada luego de evacuar a 723 K.

IV.3. Conclusiones del Capítulo IV

En la zeolita ZnY preparada a partir de intercambio iónico de la zeolita comercial NaY se logró un intercambio prácticamente total del sodio por el catión de zinc sin sufrir modificaciones en la estructura cristalina ni en la superficie específica. Se sintetizó HMCM22 utilizando agitación con resultados de cristalinidad, textura y morfología similares a los informados previamente. En la síntesis de AlMCM-41 la estructura hexagonal ordenada fue comprobada mediante DRX.

De la caracterización de acidez de los materiales se puede concluir que: i) la zeolita ZnY posee mayor densidad de sitios ácidos superficiales (1787 μmol de NH_3/g) cuya naturaleza es esencialmente Lewis y una importante cantidad de los sitios son de elevada fuerza, reteniendo piridina aún después de evacuar a 723 K. ii) las zeolitas HBEA, HMCM22 y HZSM5 presentaron similares densidades de sitios ácidos (entre 430 – 475 μmol de NH_3/g) de naturaleza Lewis (L) y Brønsted (B) aunque con diferente concentración. La relación L/B encontrada en HMCM22 fue de 0.3, esta relación fue de 1 y 0.8 en la HZSM5 y HBEA respectivamente. iii) AlMCM-41 tiene muy baja densidad de sitios ácidos de naturaleza media-débil (135 μmol de NH_3/g) los cuales son en su mayoría de naturaleza Lewis.

IV.4. Referencias del capítulo IV

- [1] J. Aguilar, S.B.C. Pergher, C. Detoni, A. Corma, F.V. Melo, E. Sastre, *Catal. Today* 133–135 (2008) 667–672.
- [2] 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.
- [3] I. Güray, J. Warzywoda, N. Baç, A. Sacco Jr, *Micropor. Mesopor. Mater.* 31 (1999) 241.
- [4] A. L. Santos Marques, J. L. Fontes Monteiro, H. O. Pastore, *Micropor. Mater.* 32 (1999) 131.
- [5] A. Corma, C. Corell, V. Fornés, W. Kolodziejwski, J. Perez-Pariente, *Zeolites* 15 (1995) 576.
- [6] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin, *Science* 264 (1994) 1910.
- [7] R. Millini, G. Perego, W.O. Parker Jr., G. Bellussi, L. Carluccio, *Micropor. Mesopor. Mater.* 4 (1995) 221.
- [8] U. Díaz, V. Fornés, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.* 90 (2006) 73.
- [9] S.B.C. Pergher, A. Corma, V. Fornés, *Quim. Nova* 26 N° 6 (2003) 795.
- [10] C.Y. Chen, S.O. Xiao, M.E. Davis, *Micropor. Mater.* 4 (1995) 20.
- [11] C.F. Cheng, D.H. Park, J. Klinowski, *J.Chem Faraday Trans* 93 (1) (1997) 193.
- [12] J.L. Blin, O. Otjacques, G. Herrier, B-L. Su, *Internac. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 75.
- [13] J.L. Blin, G. Herrier, C. Otjacques, B-L Su, *Stu. Surf. Catal.* 128, K.K. Unger et al. (Editors) 2000, 269.
- [14] S. Hitz, R. Prins, *J. Catal.* 168 (1997) 194.
- [15] T.R. Gaydhankar, U.S. Taralkar, R.K. Jha, P.N. Joshi, R. Kumar, *Catal. Comm.* 6 (2005) 361.
- [16] E. Falabella Sousa-Aguilar, A. Liebsch, B.C. Chaves, A. Costa, *Micropor. Mesopor. Mater.* 25 (1998) 185.
- [17] J.H. De Boer, B.G. Linsen, Th.J. Osinga, *J.Catal.* 4 (1965) 643.
- [18] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *Proc. Acad. Sci. USSR* 55 (1947) 331.
- [19] M. Brotas de Carvalho, A.P. Carvalho, F.R. Ribeiro, A. Florentino, N.S. Gnep, M. Guisnet, *Zeolites* 14 (1994) 217.

- [20] D. Meloni, S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, E. Rombi, V. Solinas, *Appl. Catal. A:Gen* 215 (2001) 55.
- [21] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723.
- [22] J.S. Beck Mobil Oil Corp. US 5,057,296 (1991).
- [23] 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 (1992) 10834.
- [24] Y. Miyamoto, N. Katada, M. Niwa, *Micropor. Mesopor. Mater.* 40 (2000) 271.
- [25] 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.
- [26] Z. Zhu, Q. Chenb, W. Zhub, D. Kong, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater* 88 (2006) 16.
- [27] Z. Zhu, Q. Chenb, W. Zhub, D. Kong, C. Li, *Catal. Today* 93–95 (2004) 321.
- [28] A. Corma, V. Fornés, V. Melo, *Zeolites* 7 (1987) 559.
- [29] R. López-Fonseca, A. Aranzabal, P. Steltenpohl, J.I. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, *Catal. Today* 62 (2000) 367.
- [30] C. Costa, I.P. Dzikh, J. M. Lopes, F. Lemos, F. Ramoa Ribeiro, *J. Molec. Catal. A:Chem.* 154 (2000) 193.
- [31] E.P. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371.
- [32] G. Busca, *Catal. Today* 41 (1998) 191.
- [33] P.A. Jacobs, R. von Ballmoos, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3050.
- [34] M.T. Aronson, R.J. Gorte, W.E. Farneth, *J. Catal.* 105 (1987) 455.
- [35] A. Corma, C. Corell, V. Fornés, W. Kolodziejwski, J. Perez-Pariente, *Zeolites* 15 (1995) 576.
- [36] D. Meloni, S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, E. Rombi, V. Solinas, *Appl. Catal. A:Gen* 215 (2001) 55.
- [37] J.A. Lercher, Ch. Gründlig, G. Eder-Mirth, *Catal. Today* 27 (1996) 353.
- [38] H. Knözinger, *Adv. Catal.* 25 (1976) 184-271.
- [39] Penzien, J., Abraham, A., van Bokhoven, J., Jentys, A., Müller, T., Sievers, C., Lercher, J. J., *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4116.
- [40] Padró, C.L., Rey, E.A., González Peña, L.F. Apesteguía C.R., *Micropor. Mesopor. Mater.* 143 (2011) 236.

[41] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzucoci, W.O. Parker, R. Millini, C. Perego, G. Bellusi, J. Phys. Chem 98 (1994) 4627.

[42] J.P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J.C. Bordado, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, M. Guisnet, Micropor. Mesopor. Mater. 60 (2003) 251.

[43] A. Sakthivel, S.E. Dapurkar, N.M. Gupta, S.K. Kulshreshtha, P. Selvam, Micropor. Mesopor. Mater. 65 (2003) 177.

CAPÍTULO V

RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA ACIDA

CAPÍTULO V: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA SOBRE CATALIZADORES ÁCIDOS

V.1. Puesta en marcha de la reacción	V-1
V.1.1. Ensayos de reacción homogénea	V-1
V.1.2. Reproducibilidad	V-1
V.2. Definición de conversión, selectividades y rendimientos.....	V-2
V.3. Ensayos catalíticos en condiciones estándares	V-4
V.4. Comparación de los catalizadores a igual conversión	V-10
V.5. Ensayos variando el tiempo de contacto.....	V-14
V.5.1. Discusión sobre la selectividad hacia 2,5-xilenol.....	V-19
V.6. Determinación del esquema de reacción a 523 K	V-21
V.6.1. Formación de los productos de reacción primarios	V-21
V.6.2. Formación de los productos de reacción secundarios	V-22
V.6.3. Reacciones del m-cresol	V-23
V.6.4. Formación de productos a partir de Metanol.....	V-25
V.6.5. Formación de productos a partir de 3-MA	V-26
V.6.5.1. Resultados alimentando 3-metilanisol.....	V-27
V.6.5.2. Resultados alimentando metanol:3-metilanisol.....	V-30
V.6.5.3. Resultados alimentando 3-metilanisol:m-cresol.....	V-32
V.6.5.4. Resultados alimentando metanol:2,5-xilenol	V-36
V.6.6. Esquema de reacción	V-38
V.7. Estudio del efecto de la temperatura de reacción	V-40
V.8. Desactivación.....	V-44
V.8.1. Comparación de la desactivación a igual conversión inicial	V-44
V.8.2. Relación entre la desactivación y el tiempo de contacto sobre ZnY	V-48
V.9. Conclusiones del capítulo V	V-50
V.10. Referencias del capítulo V.....	V-53

CAPÍTULO V: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

SOBRE CATALIZADORES ÁCIDOS

V.1. Puesta en marcha de la reacción

V.1.1. Ensayos de reacción homogénea

Como primer paso, previo a la búsqueda y selección de catalizadores para la alquilación de m-cresol con metanol, se ensayó dicha reacción en fase homogénea. Con el objetivo de observar si existe reacción no catalizada, se realizaron experiencias utilizando el equipo de reacción descrito en el capítulo III, colocando 200 mg de material inerte (cuarzo) en el reactor. La reacción homogénea fue estudiada a distintas temperaturas de la siguiente manera: se calentó el reactor hasta la temperatura deseada (473 K, 523 K, 573 K y 673 K) y se comenzó a alimentar una solución de relación molar (metanol:m-cresol = 5) con una velocidad de inyección de 0.34 ml h⁻¹ y un caudal de N₂ de 100 ml min⁻¹, condiciones similares a las que se utilizaron para evaluar los catalizadores. No se observó formación de productos de la reacción de metilación de m-cresol 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.

V.1.2. Reproducibilidad

El estudio de reproducibilidad se realizó utilizando 200 mg de HBEA a 523 K y con un tiempo de contacto de $W/F_{m-cresol}^0 = 181 \text{ g h mol}^{-1}$ de m-cresol alimentado.

En la Figura V-1-A y V-1-B se muestran, respectivamente, las conversiones de m-cresol y las selectividades hacia los distintos productos en función del tiempo de reacción para dos experiencias realizadas con el mismo tipo de catalizador y en

idénticas condiciones, utilizando catalizador nuevo en cada caso. Como puede observarse, existe buena concordancia entre los resultados de ambas experiencias, lo que permite afirmar que existe una muy buena reproducibilidad en los resultados catalíticos obtenidos con nuestro equipo de reacción.

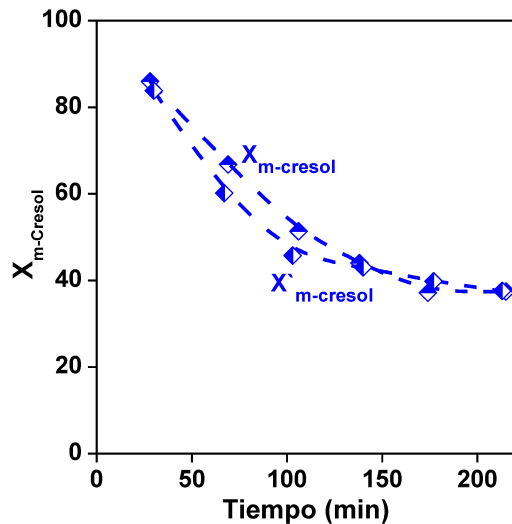


Figura V-1-A. Conversión de m-cresol en función del tiempo de reacción para 2 corridas de HBEA [523 K, $P_T = 1$ atm, $W/F_{m-cresol}^0 = 181$ g h mol⁻¹, metanol/m-cresol = 5].

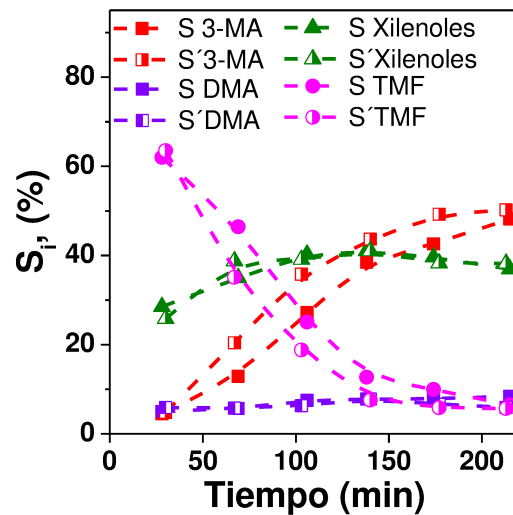


Figura V-1-B. Selectividades en función del tiempo de reacción para 2 corridas HBEA [523 K, $P_T = 1$ atm, $W/F_{m-cresol}^0 = 181$ g h mol⁻¹, metanol/m-cresol = 5].

V.2. Definición de conversión, selectividades y rendimientos

La conversión de m-cresol ($X_{m-cresol}$, mol de m-cresol convertido/mol de m-cresol alimentado) se calculó según la Ecuación V-1.

$$X_{m-cresol} = \frac{\sum Y_i}{(\sum Y_i + Y_{m-cresol})} \quad \text{Ecuación V-1}$$

donde Y_i es la fracción molar de productos formados partiendo de m-cresol y $Y_{m-cresol}$ es la fracción molar de m-cresol a la salida del reactor.

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 III. La relación entre las áreas cromatográficas y la conversión de m-cresol está dada por la Ecuación V-2.

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

donde la sumatoria se extiende a todos los productos de reacción provenientes del m-cresol siendo,

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

f_i : factor de respuesta cromatográfico del producto i [área g⁻¹]

PM_i : peso molecular del producto i [g mol⁻¹]

$A_{m-cresol}^{salida}$: área del pico cromatográfico obtenido para m-cresol [unidades de área]

$f_{m-cresol}$: factor cromatográfico del m-cresol [área g⁻¹]

$PM_{m-cresol}$: peso molecular del m-cresol [g mol⁻¹]

Para el cálculo de la conversión del metanol ($X_{metanol}$) se determinó mediante un blanco realizado con la alimentación sin catalizador (Ecuación V-3).

$$X_{metanol} = \left[\frac{Y_{metanol}^0 - Y_{metanol}}{Y_{metanol}^0} \right] \quad \text{Ecuación V-3}$$

donde, $Y_{metanol}^0$ es la fracción molar de metanol al inicio (blanco) y $Y_{metanol}$ es a la salida del reactor.

La selectividad hacia los distintos productos provenientes del m-cresol (S_i , fracción molar de producto i /fracción molar de m-cresol reaccionado) se definió según la Ecuación V-4.

$$S_i(\%) = [Y_i \cdot 100 / \sum Y_i] \quad \text{Ecuación V-4}$$

El cálculo práctico de las selectividades se realizó teniendo en cuenta las áreas cromatográficas y los factores de respuestas (Ecuación V-5)

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

donde,

S_i : Selectividad del producto i

El rendimiento hacia los distintos productos (η_i , fracción molar de producto i /fracción molar de m-cresol alimentado) se definió según la Ecuación V-6:

$$\eta_i = S_i \cdot X_{m-cresol} \quad \text{Ecuación V-6}$$

V.3. 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: 523 K
- Presión total: 1 atm
- $W/F_{m-cresol}^0 = 181 \text{ g h mol}^{-1}$ de m-cresol alimentado
- Solución de alimentación de composición molar metanol / m-cresol = 5
- Relación $N_2/(m-cresol+metanol) = 37$.

En la Figura V-2-A, a modo de ejemplo se muestran los resultados de la conversión de m-cresol ($X_{m-cresol}$), metanol ($X_{metanol}$) y la selectividades (S_i) hacia los distintos productos de la reacción estudiada sobre ZnY, a una temperatura de 523 K en función del tiempo de reacción. Se observa que tanto la conversión de m-cresol como la conversión de metanol disminuyen con el tiempo de reacción demostrando la existencia de desactivación, probablemente debida a la deposición de carbón sobre la superficie activa del catalizador.

Los productos formados a partir del m-cresol fueron 3-metilanisol (3-MA) proveniente de la alquilación del oxígeno del grupo (OH) (O-alquilación), xilenoles (2,5-xilenol, 2,3-xilenol y 3,4-xilenol), provenientes de la C-alquilación y productos de alquilación sucesiva (trimetilados). Entre los trimetilados se formaron los trimetilfenoles (TMF, provenientes de la C-alquilación de los xilenoles) y dimetilanisoles (DMA, provenientes de la O-alquilación de los xilenoles ó la C-alquilación del 3-MA que es producto de la O-alquilación).

En cuanto a las selectividades, se observa que la selectividad inicial hacia los xilenoles fue elevada ($S_{xilenoles}^0 = 64 \%$) incrementándose levemente hasta 68 % a las 3 h de reacción, mientras que la selectividad a 3-metilanisol (3-MA) aumento de 3 % inicial a 21 % hacia el final, a expensas de los dimetilanisoles (DMA) y trimetilfenoles (TMF), los cuales disminuyen durante la reacción con la disminución de la conversión, probablemente debido a que son productos secundarios de la alquilación de m-cresol. La relación C/O-alquilación, es decir, el cociente de selectividades hacia productos de C-alquilación y productos de O-alquilación, fue de 5 al inicio y disminuyó a 2.5 al final de la reacción. En la Figura V-2-B, se grafica en detalle las selectividades de los tres isómeros de xilenoles formados en reacción, de los cuales 2,5-xilenol y 2,3-xilenol son

formados por el ataque del electrófilo en posición *orto*-, y el 3,4-xilenol es debido al ataque en posición *para*-.

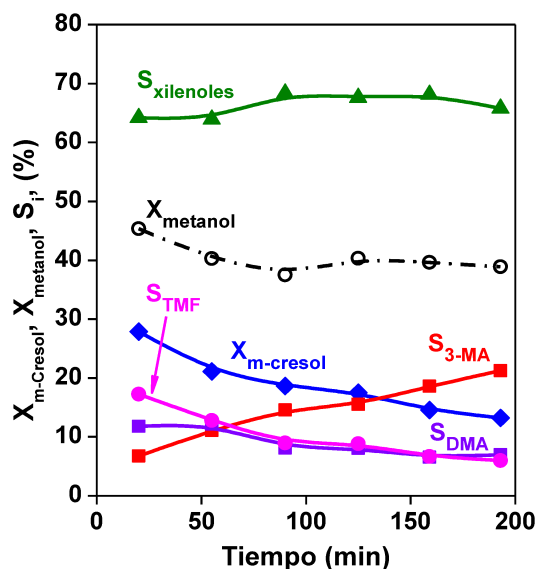


Figura V-2-A. Conversión de m-cresol, metanol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre ZnY [523 K, $P_T = 1$ atm, $W/F_{m-cresol}^0 = 181$ g h mol⁻¹, metanol/m-cresol = 5].

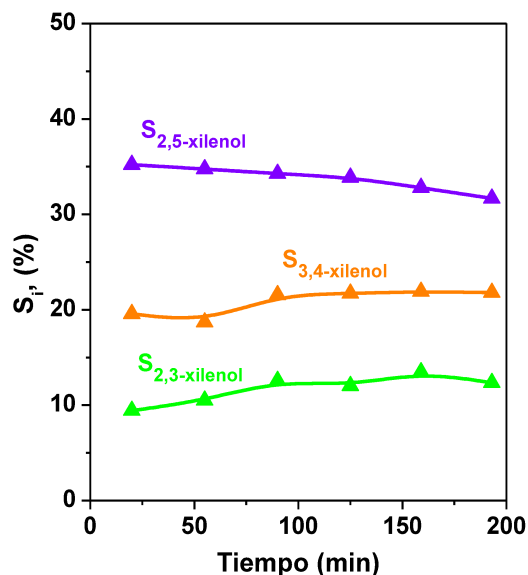


Figura V-2-B. Selectividades de xilenoles en función del tiempo de reacción sobre ZnY [523 K, $P_T = 1$ atm, $W/F_{m-cresol}^0 = 181$ g h mol⁻¹, metanol/m-cresol = 5].

Entre los xilenoles, el que se formó en forma mayoritaria sobre este catalizador fue 2,5-xilenol con una relación 2,5/(3,4 + 2,3), siendo 1.2 al inicio y 0.94 al final manteniendo una relación *orto/para*- entre los xilenoles de 2. Por otra parte, cabe mencionar que no se observa la formación del 3,5 xilenol ya que el mismo se formaría por un ataque del agente alquilante en posición *meta*- y el grupo OH del m-cresol favorece la alquilación en las posiciones *orto* y *para*.

Los resultados de conversión y selectividades sobre AlMCM-41 son graficados en las Figuras V-3-A y B.

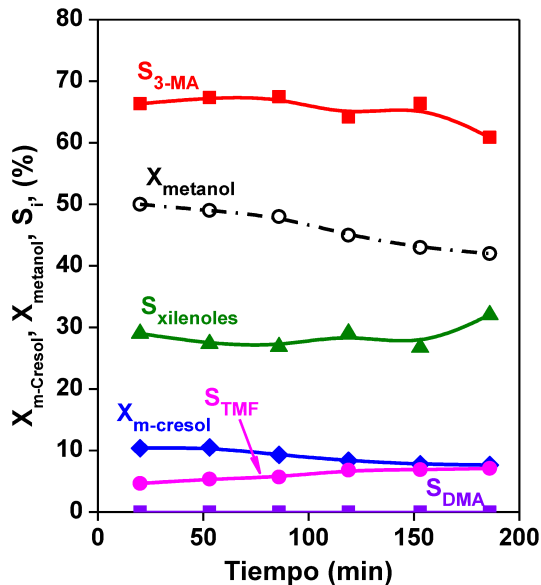


Figura V-3-A. Conversión de m-cresol, metanol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre AIMCM-41 [523 K, $P_T = 1$ atm, $W/F_{m-cresol}^0 = 181$ g h mol⁻¹, metanol/m-cresol=5].

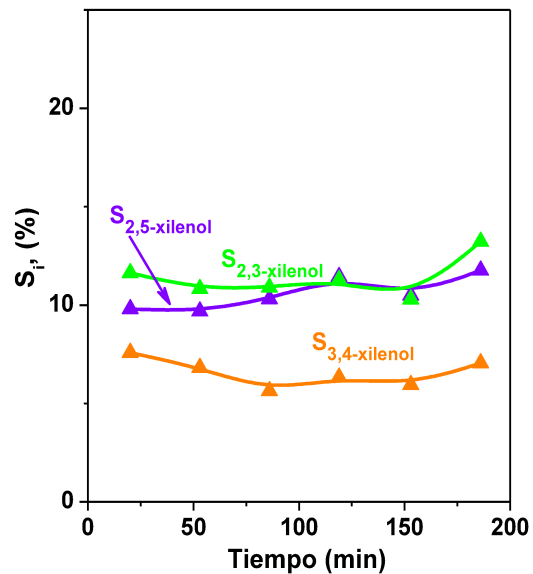


Figura V-3-B. Selectividades de xilenoles en función del tiempo de reacción sobre AIMCM-41 [523 K, $P_T = 1$ atm, $W/F_{m-cresol}^0 = 181$ g h mol⁻¹, metanol/m-cresol = 5].

En la Figura V-3-A se puede observar que la conversión de m-cresol disminuye levemente, notándose poca desactivación. A diferencia de lo observado sobre la zeolita ZnY, sobre este catalizador se formó preferencialmente 3-MA, con una selectividad de 66% al inicio que disminuye a 62% al final. La formación de xilenoles fue menor manteniéndose en 30% aproximadamente. Entre los trimetilados, se forman principalmente trimetilfenoles (TMF) con una selectividad próxima a 10 % mientras que la formación de DMA fue despreciable. En la Figura V-3-B se puede observar la distribución de los xilenoles formados. Sobre este catalizador las selectividades al 2,5- y 2,3-xilenol fueron similares en el orden de 10 %, siendo algo superiores a la del 3,4-xilenol.

Debido a la desactivación observada en el catalizador en la Figura V-2-A y Figura V-3-A los resultados iniciales de la reacción sobre el catalizador fresco, son

obtenidos por extrapolación a tiempo cero ($t = 0$) de las curvas de conversión y de selectividades.

Las conversiones de m-cresol y metanol, a tiempo cero y luego de 3 horas de reacción obtenidos a 523 K, a iguales tiempo de contacto ($W/F_{m-cresol}^0 = 181 \text{ g h mol}^{-1}$) son incluidas en la tabla V – 1.

Tabla V – 1. Resultados catalíticos de la alquilación de m-cresol a igual tiempo de contacto [523 K, m-cresol : metanol = 5, $W/F_{m-cresol}^0 = 181 \text{ g h mol}^{-1}$]

Catalizador	$X_{m-cresol} (\%)$		$X_{Metanol} (\%)$		Selectividad a $t = 0$			
	t=0h	t=3h	t=0h	t=3h	3-MA	Xil	TMF	DMA
HBEA	99	38	81	47	0	37	58	5
HZSM5	10	1	56	51	32	68	0	0
ZnY	33	13	46	39	3	64	20	13
HMCM22	15	2	63	31	11	84	5	0
AIMCM-41	10	8	50	40	66	30	4	0

La zeolita HBEA, fue más activa en la reacción que el resto de los catalizadores empleados, alcanzando un 99 % de conversión de m-cresol al inicio de la reacción. Las zeolitas HBEA, HZSM5 y HMCM-22 presentan densidad de sitios ácidos similares y poseen sitios ácidos de Lewis y Brønsted aunque en diferentes relaciones. Sin embargo sobre HZSM5 y HMCM22 se obtuvieron valores de conversión de m-cresol notablemente inferiores (10 y 15%, respectivamente). Estos resultados pueden deberse a restricciones difusivas dentro de los poros de ambas zeolitas. En forma similar, se ha informado la presencia de control difusivo intracristalino en ambos catalizadores en la alquilación de fenol con metanol [1, 2]. ZnY que posee sitios fuertes de naturaleza Lewis [3] presentó moderada actividad con una conversión de m-cresol inicial de 33 % mientras que AIMCM-41, que posee acidez media débil, pese a no tener restricciones

difusionales, fue poco activa ($X_{m-cresol}^0 = 10\%$), la conversión de m-cresol luego de 3 horas de reacción disminuyó sobre todos los catalizadores ensayados indicando que desactivan probablemente debido a formación de residuos carbonosos sobre el catalizador. Sobre AIMCM-41 la desactivación fue considerablemente menor.

La alquilación de m-cresol con metanol ha sido muy poco estudiada y sólo en dos trabajos se han empleado a modo de comparación catalizadores ácidos. En condiciones similares de reacción (523 K), Cavani et al. [4] encontraron que la forma protónica de la zeolita HY fue muy activa alcanzando un 80 % de conversión. También se ha informado en la bibliografía [5] que otros catalizadores ácidos, tal como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, son activos por debajo de 673 K, aunque se observa desactivación.

La conversión de metanol al inicio fue alta sobre todos los sólidos ensayados, variando entre 81 % (HBEA) y 46 % (ZnY) indicando que todos los catalizadores son capaces de activar el metanol en estas condiciones y si bien se observó una disminución en el tiempo, la misma fue menor que la observada en la conversión de m-cresol. Es importante destacar aquí que el metanol es alimentado en una relación 5/1 con respecto al m-cresol por lo que los elevados valores de conversión encontrados demuestran que el metanol participa también en reacciones paralelas tales como la formación de dimetiléter (DME) e hidrocarburos livianos, los cuales fueron observados en las experiencias realizadas con todos los catalizadores.

En cuanto a las selectividades se puede apreciar que la zeolita HBEA presenta una alta formación de productos trimetilados, 58 % TMF y 5 % DMA, debido a la elevada conversión de m-cresol alcanzada, lo cual favorece la formación de productos secundarios. Una selectividad elevada a trimetilados fue informada sobre la zeolita HY a igual temperatura, ya que la misma presentó también una elevada conversión de m-cresol [4]. Sobre las zeolitas HZSM5 y ZnY, se observó una alta selectividad hacia los

xilenoles (68 y 64 %, respectivamente), mientras que el mayor valor de selectividad a xilenoles se obtuvo sobre HMCM-22 (84 %). Contrariamente, sobre Al-MCM-41 se obtuvo la mayor selectividad al producto de O-alquilación (3-MA), que fue de 66 %.

V.4. Comparación de los catalizadores a igual conversión

Debido a que los catalizadores a igual tiempo de contacto presentan conversiones de m-cresol muy diferentes, se realizaron experiencias adicionales variando el tiempo de contacto para comparar de manera más rigurosa las selectividades a un mismo nivel de conversión. En la tabla V – 2, se comparan las selectividades a t=0 (sobre catalizadores frescos) obtenidas a 523 K para una conversión inicial de 20 %.

Tabla V – 2. Resultados catalíticos de la alquilación de m-cresol para $X_{m-cresol}^0 = 20\%$ [523 K, m-cresol : metanol = 5].

Catalizador	Selectividad (%)					
	3MA	DMA	2,5-Xilenol	2,3-Xilenol	3,4-Xilenol	TMF
	t=0 min					
HBEA	28	7	21	15	15	14
HZSM5	22	2	54	9	8	5
ZnY	7	4	43	13	20	13
HMCM-22	7	0	40	32	18	3
AlMCM-41	56	2	12	14	11	5

Puede observarse un comportamiento marcadamente diferente en la distribución de productos de los distintos catalizadores. Sobre las zeolitas la selectividad a los productos de O-alquilación fue menor que a los productos de C-alquilación, especialmente sobre ZnY y HMCM22 sobre los cuales la selectividad a 3MA fue de 7% sobre ambos y solo 4% de DMA sobre la ZnY mientras que no se formó DMA

sobre HMCM22. En cambio, el producto principal y mayoritario formado sobre Al-MCM41 fue 3MA con una selectividad del 56%.

Se calculó la relación C/O-alquilación como la relación entre la suma de las selectividades iniciales a xilenoles y TMF y la suma de las selectividades iniciales a 3MA y DMA. Esta relación se graficó en la Figura V-4 para una conversión inicial de m-cresol de 20%.

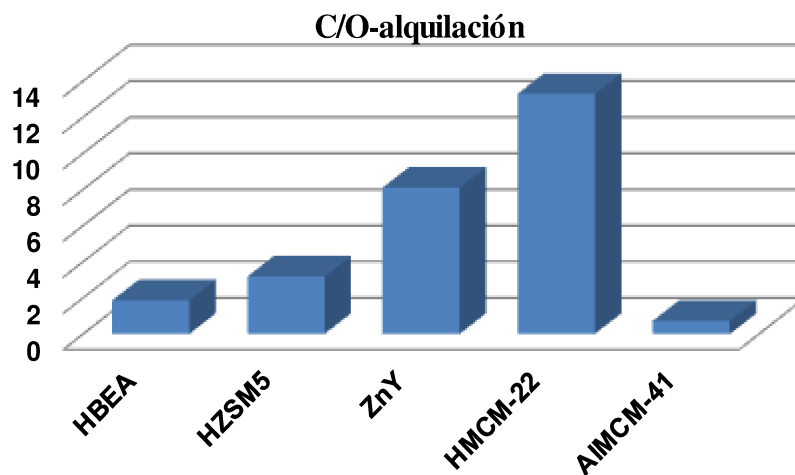


Figura V-4. Relación C/O-alquilación para $X_{m-cresol}^0 = 20\%$ [523 K, m-cresol : metanol = 5].

En Al-MCM-41, que posee sitios ácidos débiles, se obtuvo el menor valor de esta relación de C/O-alquilación (0.72), seguido por las zeolitas HBEA y HZSM5 (1.85 y 3.16, respectivamente). ZnY que posee sitios Lewis fuertes, formó principalmente productos de ataque al anillo aromático con una relación C/O-alquilación de 8.1. Un comportamiento similar ha sido observado en un trabajo anterior, los sitios ácidos de Lewis presentes en $ZnAl_2O_4$ fueron selectivos hacia la C-alquilación de m-cresol usando isopropanol como agente alquilante para producir timol (2-isopropil-5-metilfenol) [6]. La mayor selectividad a la C-alquilación se obtuvo sobre HMCM-22 con una relación C/O-alquilación de 13.3. HMCM-22 posee sitios ácidos fuertes de

naturaleza Lewis y Brønsted con una relación B/L de 3. Estos resultados permiten concluir que los sitios ácidos fuertes, ya sean de naturaleza Lewis (ZnY) o Brønsted (HMCM22) promueven preferentemente la alquilación en el anillo aromático. Similarmente, se ha informado en trabajos anteriores que, utilizando catalizadores tanto ácidos como básicos es posible lograr selectividades muy altas al producto de O-alquilación, cuando los sitios del catalizador son débiles ya sean ácidos o básicos, mientras que la formación de productos C-alkilados son obtenidos sobre sitios ácidos fuertes [7].

Acerca de la distribución de productos primarios de la C-alquilación (xilenoles), es importante comentar que no se observó sobre ningún catalizador la formación del isómero que se obtendría a partir del ataque en la posición meta-, el 3,5-xilenol. Los otros isómeros productos de la sustitución en las posiciones orto- y para- 2,3-, 2,5- y 3,4-xilenol se formaron en una distribución muy cercana a las estadísticas (orto-/para= 2) sobre la zeolita HBEA y el sólido mesoporoso AlMCM-41. Sin embargo, sobre las zeolitas HZSM5, ZnY y HMCM-22 la distribución de isómeros fue marcadamente distinta a la estadística observándose una formación preferencial de uno de los productos de orto-alquilación, el 2,5-xilenol con relaciones orto-/para- de 7.9, 2.8 y 4, respectivamente. En particular sobre HZSM5 la selectividad a este producto (2,5-xilenol) fue del 54 % como se observa en la tabla V-2.

En bibliografía se dispone de poca información sobre que sucede con esta relación sobre catalizadores ácidos. Se ha informado que, sobre la zeolita HY se obtuvo una relación *orto/para*-C-metilación cercana a la estadística, tanto en fase líquida como gas (2.5 y 2.6) [4].

En la tabla V – 3, se compararon las selectividades de tres catalizadores a un mayor nivel de conversión. Se eligieron HBEA, HZSM5 y ZnY para realizar la comparación a 40 % de conversión de m-cresol.

Tabla V – 3. Resultados catalíticos de la alquilación de m-cresol para $X_{m-cresol}^0 = 40\%$ [523 K, m-cresol : metanol = 5]

Catalizador	Selectividad (%)					
	3MA	DMA	2,5-Xilenol	2,3-Xilenol	3,4-Xilenol	TMF
	t=0 min					
HBEA	17	8	17	15	12	31
HZSM5	17	3	55	3	19	3
ZnY	4	2	47	10	16	21

Como se esperaba, el aumento en la conversión produce un aumento en la selectividad a los productos secundarios, principalmente los trimetilfenoles, que sobre la zeolita HBEA se duplicó, mientras que sobre la ZnY aumentó de 13 a 21%. Sin embargo no se observó un incremento en la formación de productos trimetilados sobre la zeolita HZSM5. Esto puede deberse a una limitación difusional en los pequeños canales de este material. En la alquilación de fenol con metanol sobre este catalizador prácticamente no se forman los productos dimetilados, lo cual ha sido atribuido a la presencia de control difusivo intracristalino [1, 2, 8]. Por otra parte es importante remarcar que se observa un leve aumento en la relación C/O-alquilación en las tres zeolitas, obteniéndose valores de la relación C/O de 3 y 4 para las zeolitas HBEA y HZSM5 respectivamente, mientras que este valor ascendió a 15.7 en la zeolita ZnY. Este incremento puede ser originado por una reacción secundaria de formación de xilenoles a partir del 3-MA, la cual ha sido informado por otros autores [9]. En forma similar, en la alquilación de fenol con metanol, se ha observado que el anisol formado

por alquilación en el OH del fenol, puede reaccionar en una etapa consecutiva para obtener productos de C-alquilación, cresoles en este caso [10]. Acerca de la distribución de los xilenoles formados, no existe una variación con respecto a lo observado para un 20% de conversión. De esta manera se mantiene la distribución estadística en la zeolita HBEA, mientras que ZnY y HZSM5 se formaron selectivamente 2,5-xilenol (47% y 55%, respectivamente).

V.5. Ensayos variando el tiempo de contacto

Se estudió el efecto del tiempo de contacto sobre la distribución de productos utilizando ZnY, AlMCM-41, HBEA y HZSM5. Debido a la desactivación de los catalizadores, para obtener cada punto sobre el catalizador fresco se calcularon los rendimientos iniciales por extrapolación a tiempo cero de las curvas de rendimiento en función del tiempo de reacción para cada tiempo de contacto. Se muestran en las Figuras V – 5, V – 6, V – 7, y V – 8 los rendimientos hacia los distintos productos a $t = 0$ (η_i^0) y los correspondientes valores de conversión de m-cresol.

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 ese tiempo de contacto. La tangente inicial de cada curva de rendimiento nos proporciona por lo tanto la velocidad inicial de formación de producto, a tiempo de contacto tendiendo a cero. De esta manera 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 o terciario).

Para las cuatro muestras ensayadas se observa que las curvas de rendimiento en función del tiempo de contacto del 3-metilanol y xilenoles 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 los trimetilados (TMF y DMA) indica que estos productos son secundarios.

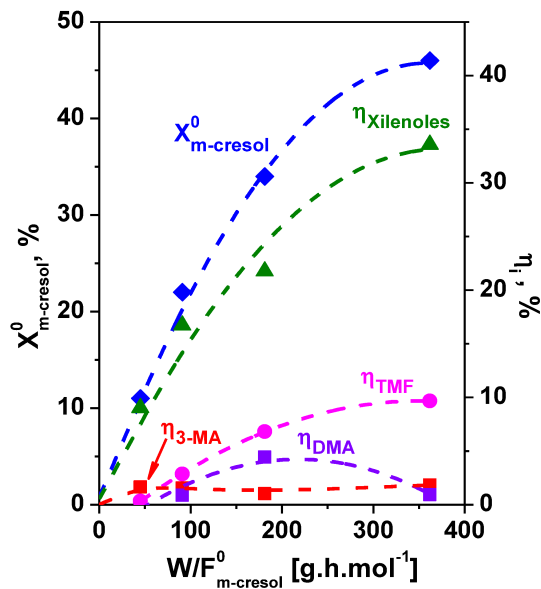


Figura V-5-A. Rendimientos y conversión de m-cresol en función del tiempo de contacto para ZnY [523 K, P_T = 1 atm, metanol/m-cresol = 5].

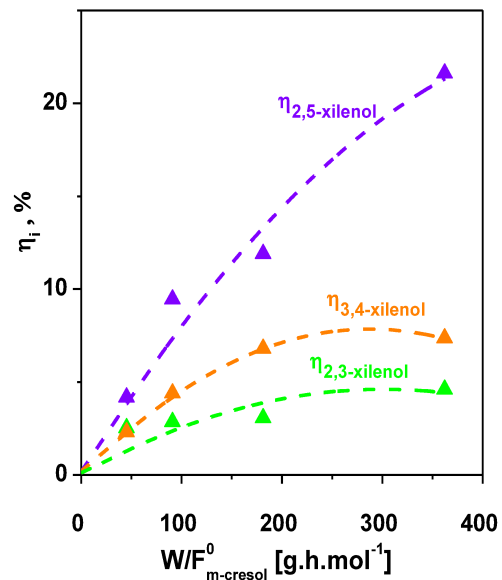


Figura V-5-B. Rendimientos de xilenoles para ZnY en función del tiempo de contacto [523 K, P_T = 1 atm, metanol/m-cresol = 5].

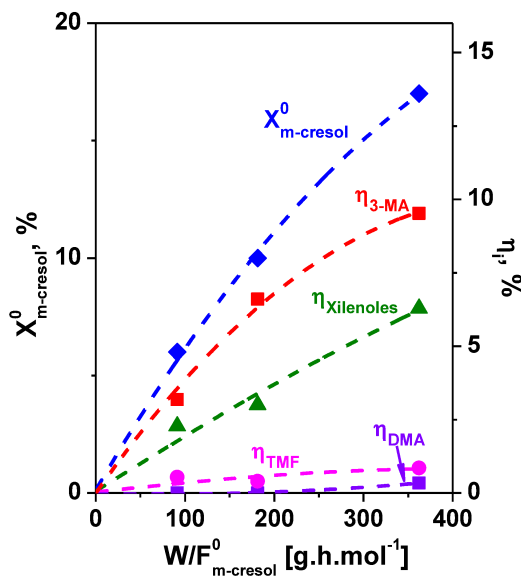


Figura V-6-A. Rendimientos y conversión de m-cresol en función del tiempo de contacto para AIMCM-41 [523 K, $P_T = 1$ atm, metanol/m-cresol = 5].

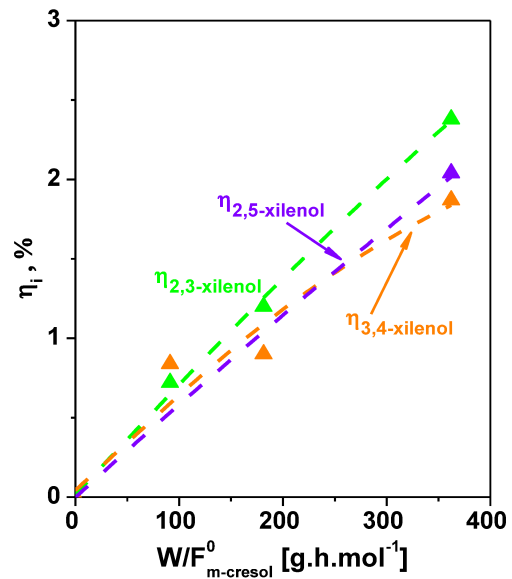


Figura V-6-B. Rendimientos de xilenoles en función del tiempo de contacto para AIMCM-41 [523 K, $P_T = 1$ atm, metanol/m-cresol = 5].

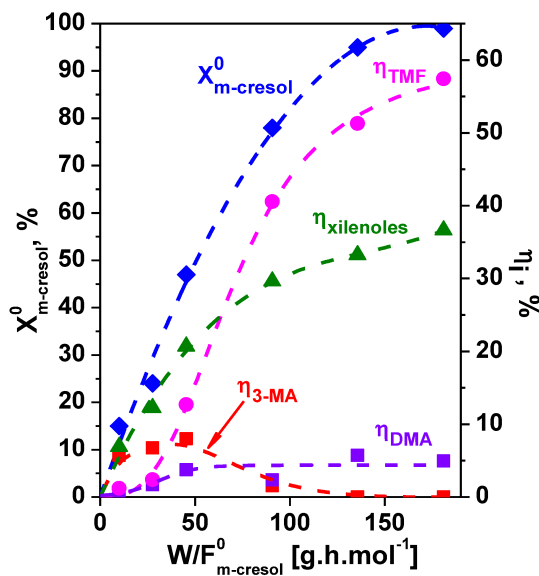


Figura V-7-A. Rendimientos y conversión de m-cresol en función del tiempo de contacto para HBEA [523 K, $P_T = 1$ atm, metanol/m-cresol = 5].

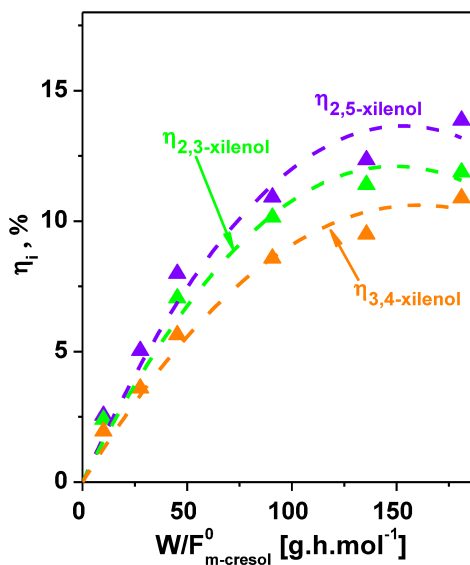


Figura V-7-B. Rendimientos de xilenoles en función del tiempo de contacto para HBEA [523 K, $P_T = 1$ atm, metanol/m-cresol = 5].

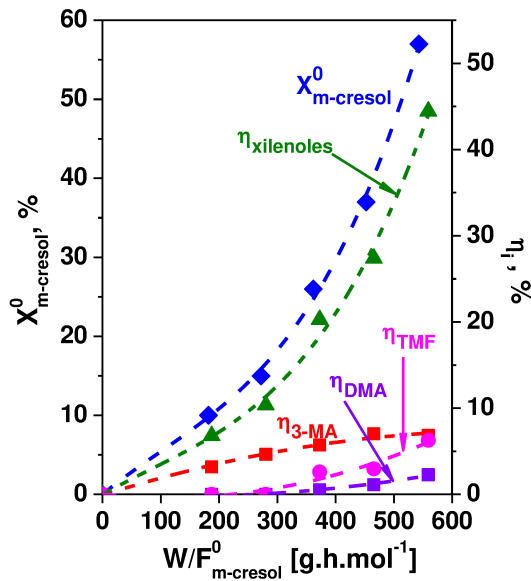


Figura V-8-A. Rendimientos y conversión de m-cresol en función del tiempo de contacto para HZSM5 [523 K, $P_T = 1$ atm, metanol/m-cresol = 5].

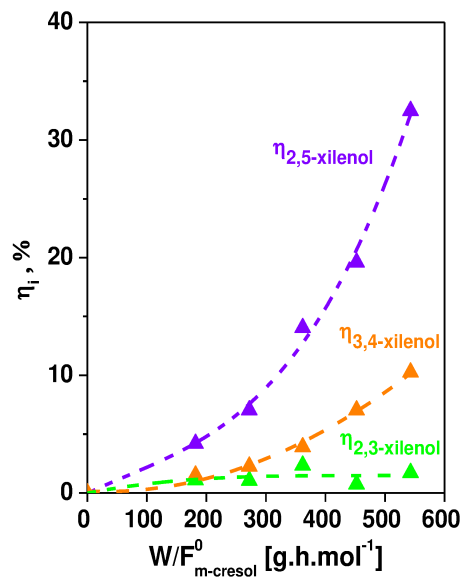


Figura V-8-B. Rendimientos de xilenoles en función del tiempo de contacto para HZSM5 [523 K, $P_T = 1$ atm, metanol/m-cresol = 5].

En las curvas correspondientes a las zeolitas ZnY, HBEA y HZSM5 se puede observar que el rendimiento de 3-metilanisol (η_{3-MA}^0) llega a un máximo y luego desciende evidenciando que es un producto intermediario a partir del cual son formados otros productos (secundarios). En el caso de la AIMCM-41 no se observó un máximo en el η_{3-MA}^0 en el rango de tiempo de contacto estudiado llegando a 9.5 % para un tiempo de contacto de 362 g h mol⁻¹. El η_{3-MA}^0 máximo en ZnY fue de 1.78 %, en HBEA 7.4 %, y en HZSM5 el máximo fue 5.

Para discernir en que reacciones interviene el 3-MA se realizaron experiencias adicionales que se discuten más adelante en el ítem V.6.5.

En la Figuras V – 5 – B, V – 6 – B, V – 7 – B, y V – 8 – B se presentan los rendimientos de los isómeros de xilenoles en función del tiempo de contacto. La distribución estadística observada se mantuvo para los tiempos de contacto ensayados

tanto HBEA como para AIMCM-41. También se mantuvo el comportamiento especial observado sobre las zeolitas ZnY y más especialmente sobre HZSM5 donde la formación preferencial del isómero 2,5-xilenol se mantuvo aún a altos tiempos de contacto lográndose para este producto un rendimiento de 32 y 20 % respectivamente, para un 57 y 37 % de conversión de m-cresol.

A continuación en la tabla V-4 se muestran las velocidades iniciales para la conversión de m-cresol, de O-alquilación (formación de producto primario 3-MA) y de C-alquilación (formación de xilenoles) calculados a partir de la tangente de la conversión y los rendimientos de los productos cuando el tiempo de contacto tiende a cero.

Tabla V – 4. Velocidades iniciales para $W/F_{m-cresol}^0 \rightarrow 0$ [523 K, m-cresol : metanol = 5]

Catalizador	$r_{m-cresol}^0$ [mmol g ⁻¹ h ⁻¹]	$r_{O-alquilación}^0$ [mmol g ⁻¹ h ⁻¹]	$r_{C-alquilación}^0$ [mmol g ⁻¹ h ⁻¹]	$\left[\frac{r_{C-alquilación}^0}{r_{O-alquilación}^0} \right]$
HBEA	11.5	5.69	5.30	0.93
HZSM5	0.66	0.22	0.43	1.94
ZnY	2.43	0.56	2.15	3.85
AIMCM-41	0.67	0.43	0.18	0.41

Se puede observar que la velocidad de reacción de m-cresol sobre HBEA fue claramente más elevada que el resto (11.5 mmol g⁻¹ h⁻¹), luego en orden de reactividad siguieron ZnY (2.43 mmol g⁻¹ h⁻¹), HZSM5 y AIMCM41 (0.66 y 0.67 mmol g⁻¹ h⁻¹ respectivamente). En el caso de formación de productos de C-alquilación y O-alquilación puede observarse que la C-alquilación es aproximadamente 4 y 2 veces más rápida que la O-alquilación (relación $r_{C-alquilación}^0/r_{O-alquilación}^0 = 4$ y 2) en la ZnY y HZSM5, respectivamente. Mientras que en AIMCM41 ambas velocidades son

similares. Esto demuestra que los sitios ácidos fuertes promueven la formación de productos de C-alkilación.

V.5.1. Discusión sobre la selectividad hacia 2,5-xilenol

Sobre los catalizadores ZnY y HZSM5, entre los 3 isómeros que se puede obtener por la alquilación en posiciones *orto*- y *para*- se formó preferencialmente el 2,5-xilenol y esta elevada selectividad se mantuvo en el rango de tiempo de contactos estudiados. Se analiza en este ítem las posibles razones por las cuales se favorece la formación de dicho compuesto. Un factor a considerar es la geometría del 2,5-xilenol. De los tres isómeros posibles, es el isómero más simétrico lo que lo hace ser el más estable y es también el menos voluminoso. En la Figura V – 9 se comparan las dimensiones relativas de los isómeros: 2,5-xilenol, 2,3-xilenol y 3,4-xilenol. Además, el ataque en *orto*- en la posición 2,5- presenta menos impedimentos estéricos que en la posición 2,3- por lo cual, se favorecería su formación sobre sitios activos que se hallen confinados en estrechos poros de materiales zeolíticos.

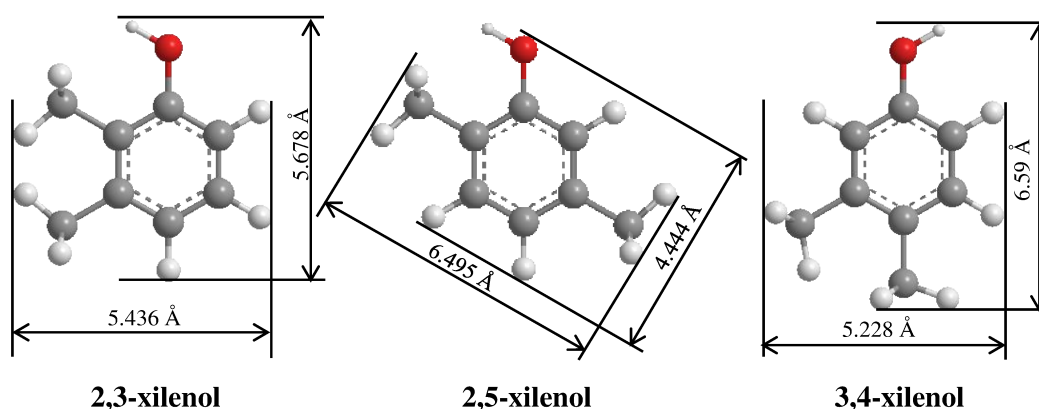


Figura V-9. Tamaño de 2,3-, 2,5- y 3,4-xilenol.

La alta selectividad al 2,5-xilenol sobre HZSM5 claramente puede ser explicada debido a la selectividad de forma. La distribución de los productos puede ser modificada debido a la facilidad o dificultad de la difusión del mismo en el interior del sólido. El isómero 2,5-xilenol presenta el menor diámetro cinético por lo que dicho isómero difundiría más fácilmente que el 2,3- y 3,4-xilenol dentro de los pequeños canales de la HZSM5. La zeolita HZSM5 (Figura V – 10) tiene un sistema de canales tridimensionales con abertura elíptica de 5.1 x 5.5 Å interconectados en zig-zag por canales con sección transversal aproximadamente circular de 5.3 x 5.6 Å sin jaulas que en algunos casos provoca selectividad de forma. En dichos canales la difusión de los otros xilenoles se vería muy limitada.

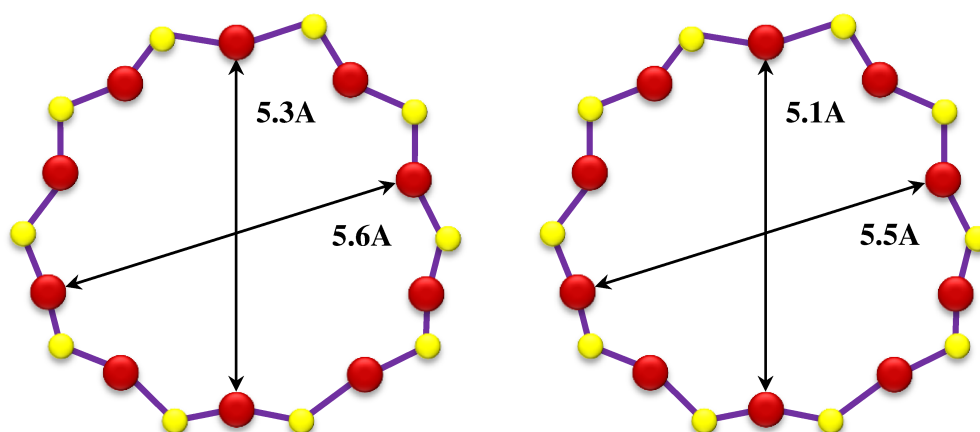


Figura V-10. Dimensiones de los canales de la zeolita HZSM5.

La zeolita NaY presenta un sistema de poros tridimensional, en el cual 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. Si bien las dimensiones de los canales de la zeolita ZnY posibilitan la formación de compuestos más voluminosos (incluso se observa la

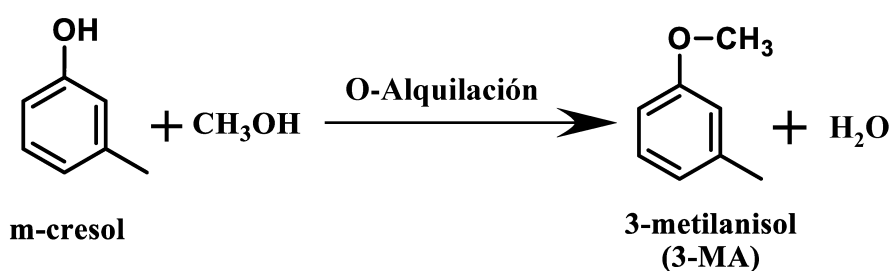
formación de trimetilados en una cantidad apreciable), el ataque en la posición 2,5- puede ser explicado por la adsorción del m-cresol a través del grupo hidroxilo sobre sitios Lewis (como los que posee este catalizador) formando una especie tipo fenolato [11], lo que favorece la alquilación en posición *orto*- y presenta menores impedimentos estéricos que la alquilación en la posición 2,3-.

V.6. Determinación del esquema de reacción a 523 K

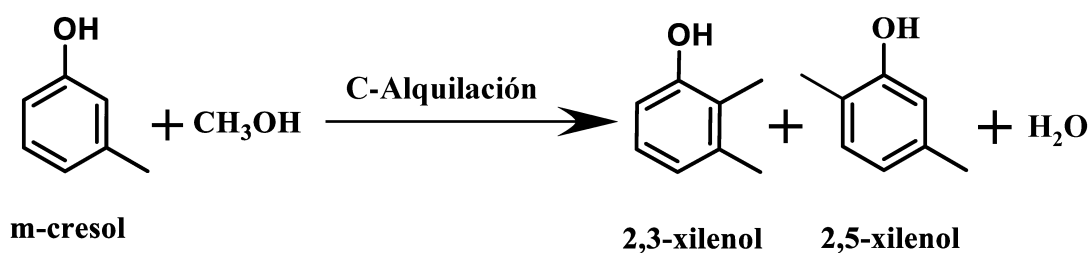
V.6.1. Formación de los productos de reacción primarios

Según lo observado en el estudio realizado a distintos tiempos de contacto, los productos primarios de reacción fueron 3-metilanol (3-MA), 2,3-xilenol, 2,5-xilenol y 3,4-xilenol, los cuales se forman a partir de los mismos reactivos (m-cresol y metanol) según la Reacciones 1, 2 y 3 respectivamente.

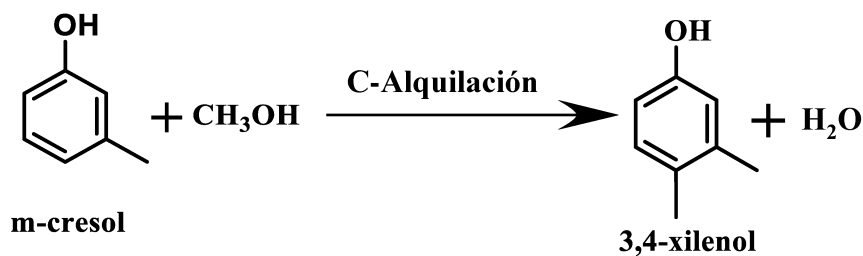
Reacción 1: formación de 3-metilanol (O-alquilación)



Reacción 2: formación de 2,3-xilenol y 2,5-xilenol (*orto*-C-alquilación)



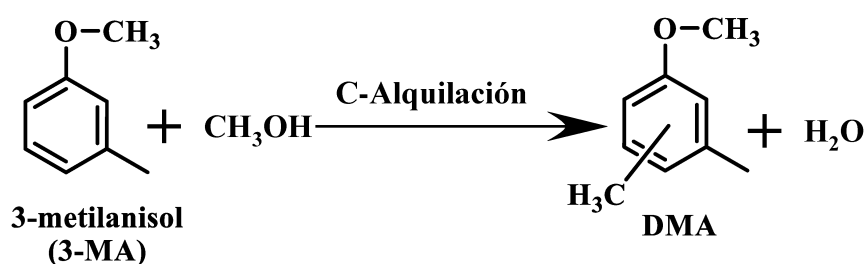
Reacción 3: formación de 3,4-xilenol (*para*-C-alquilación)



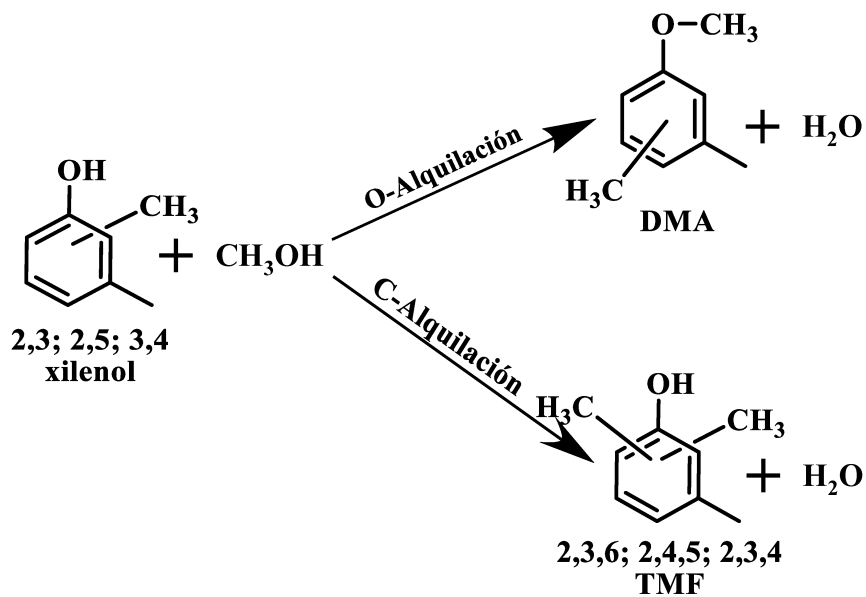
V.6.2. Formación de los productos de reacción secundarios

Como se mencionó anteriormente los productos secundarios en la alquilación de m-cresol con metanol fueron trimetilfenoles (TMF) y dimetilanoles (DMA), según las reacciones 4 y 5. Los DMA se formaron en todos los casos en pequeña cantidad aún a elevados tiempos de contacto, mientras que los TMF se formaron en cantidades apreciables al incrementar la conversión de m-cresol llegando a obtenerse un rendimiento mayor al 55% sobre la zeolita HBEA (Figura V-7-A).

Reacción 4: formación de DMA por C-alquilación de 3-MA



Reacción 5: formación de TMF y DMA a partir de xilenoles



V.6.3. Reacciones del m-cresol

Se realizaron experiencias alimentando m-cresol a tiempos de contacto en los cuales la conversión en la reacción con metanol fue de 20%, siendo 362 g h mol^{-1} sobre HZSM5 y 91 g h mol^{-1} sobre ZnY. En las Figuras V – 11 y V – 12, se muestran la conversión de m-cresol y las selectividades de los productos de reacción. Los únicos productos de reacción observados fueron los isómeros o y p-cresol.

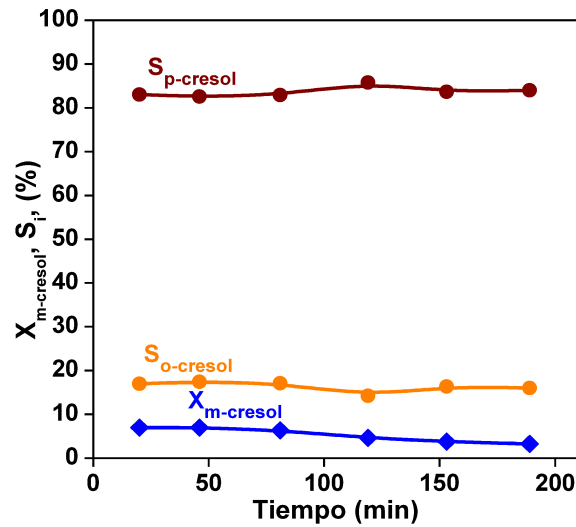


Figura V-11. Conversión de m-cresol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HZSM5

[523 K, Alimentación: m-cresol, $P_{total} = 1 \text{ atm}$, $W/F_{m-cresol}^0 = 362 \text{ g h mol}^{-1}$].

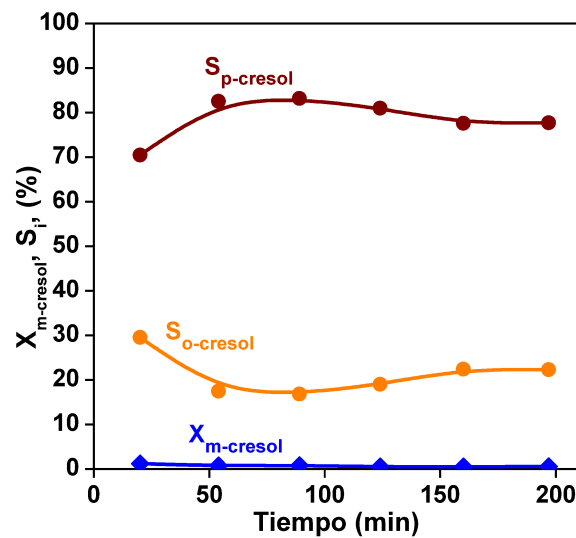


Figura V-12. Conversión de m-cresol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre ZnY

[523 K, Alimentación: m-cresol, $P_{total} = 1 \text{ atm}$, $W/F_{m-cresol}^0 = 91 \text{ g. h. mol}^{-1}$].

La conversión de m-cresol en ausencia de metanol fue baja sobre ambos catalizadores alcanzando valores iniciales de 7% sobre HZSM5 y menor al 2% sobre ZnY. La única reacción que se produce en estas condiciones es la isomerización de m-cresol, reacción que es catalizada más eficientemente por sitios ácidos de naturaleza

Brønsted como los presentes en la zeolita HZSM5 [12]. En ambos casos se formó principalmente p-cresol con una selectividad cercana al 80 %. Durante las experiencias de alquilación, p-cresol o sus productos alquilados no fueron observados en cantidades apreciables, posiblemente debido a que la reacción de alquilación es más rápida que la isomerización del m-cresol.

V.6.4. Formación de productos a partir de Metanol

La reacción del metanol para producir DME y olefinas (MTO) sobre los catalizadores ácidos ha sido muy estudiada por diferentes autores tanto para fines comerciales como académicos [13–15]. Entre las zeolitas, la más estudiada fue la HZSM5 [16, 17]. Se ha encontrado que el primer paso en la formación de productos es la deshidratación sobre los sitios ácidos y condensación de dos moléculas de metanol para formar dimetiléter (DME). Por reacciones consecutivas a partir del DME se forman hidrocarburos como parafinas y olefinas e incluso aromáticos. La formación de hidrocarburos se ve particularmente favorecida en presencia de sitios Brønsted fuertes [17]. En efecto, 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 fuertes de naturaleza Brønsted [18].

Se realizaron experiencias sobre las zeolitas HZSM5 y ZnY alimentando metanol puro con un caudal de 0.22 ml h⁻¹, lo que permite obtener una presión parcial igual a la utilizada en la alquilación. Ambas experiencias se realizaron a 523 K, utilizando el mismo tiempo de contacto de reacción para la conversión inicial de m-cresol de 20 %, fue en HZSM5 $W/F_{metanol}^0 = 72 \text{ g h mol}^{-1}$ y en ZnY, $W/F_{metanol}^0 = 18 \text{ g h mol}^{-1}$. La conversión fue determinada mediante el balance de la fracción molar de alimentación y la de salida según la ecuación V-3.

La selectividad del DME formado se calculó mediante la siguiente expresión, (Ecuación V-7).

$$S_{DME} = \left[\frac{2(Y_{DME})}{(Y_{metanol}^0 - Y_{metanol})} \right] \quad \text{Ecuación V-7}$$

Los resultados catalíticos de la reacción se reportan en la tabla V-5.

Tabla V- 5. Resultados catalíticos de la reacción de metanol puro [523 K]

Catalizador	X _{Metanol} (%)	S _{DME}
HZSM5	88	34
ZnY	32	29

Sobre la HZSM5 la conversión fue elevada (88%) y se mantuvo prácticamente constante durante el tiempo de reacción que fue de 3 h. De manera similar, sobre la zeolita ZnY no se observó disminución en el valor de la conversión cuyo valor fue considerablemente menor, X_{Metanol} = 32%.

Respecto a los productos formados, el producto principal detectado fue el DME obtenido por deshidratación y condensación de dos moléculas de metanol. También se observó la formación de hidrocarburos livianos que no fueron identificados.

V.6.5. Formación de productos a partir de 3-MA

Las curvas de rendimiento de 3-metilanisol en función del tiempo de contacto para ZnY y HZSM5 mostradas en las Figuras V – 5 – A y V – 8 – A, poseen pendientes iniciales no nulas y pasan por un máximo, indicando que el 3-metilanisol formado como producto primario de la O-alkilación del m-cresol se convierte luego en otros productos de reacción secundarios. Los productos que pueden formarse a partir de 3-MA son los dimetilanisoles y probablemente xilenoles.

Si bien no se ha estudiado previamente las reacciones a partir del 3-metilanisol sobre catalizadores ácidos, se encontró en un trabajo previo experiencias utilizando el 3-MA sobre óxidos mixtos de Mg/Al [9]. Se informa que a bajas temperaturas (523 K) se forman m-cresol y DMA a partir de una reacción intermolecular entre dos moléculas de 3-MA. En menor medida se formaron xilenoles probablemente como producto de un rearrreglo. Experiencias similares se han realizado con anisol para determinar el esquema de reacción de la alquilación de fenol con metanol sobre sólidos ácidos por Sad et al. [10]. Los resultados de estas experiencias indicaron que el anisol es un producto intermediario en la reacción a partir del cual se forman tanto metilanosoles como cresoles. Estos últimos son formados por una reacción entre anisol y fenol.

Para corroborar si en nuestras condiciones de trabajo pueden llevarse a cabo éstas u otras reacciones, se realizaron experiencias adicionales alimentando 3-metilanisol puro, 3-metilanisol más metanol y 3-metilanisol más m-cresol. Se ensayaron muestras de zeolitas ZnY y HZSM5 a 523 K durante 3 h inyectando los reactivos diluidos en una corriente de nitrógeno (100 ml min^{-1}).

V.6.5.1. Resultados alimentando 3-metilanisol

Se ensayaron las zeolitas ZnY y HZSM5 utilizando el tiempo de contacto que dio conversión de m-cresol de 20% en las experiencias de alquilación de m-cresol: 91 y 362 g h mol^{-1} , respectivamente.

En las Figuras V – 13 y V- 14, se muestran los resultados obtenidos sobre HZSM5 y ZnY respectivamente, expresados como conversión de 3-MA y selectividades a los productos formados. Los principales productos observados fueron m-cresol, xilenoles y en muy pequeñas cantidades DMA y TMF.

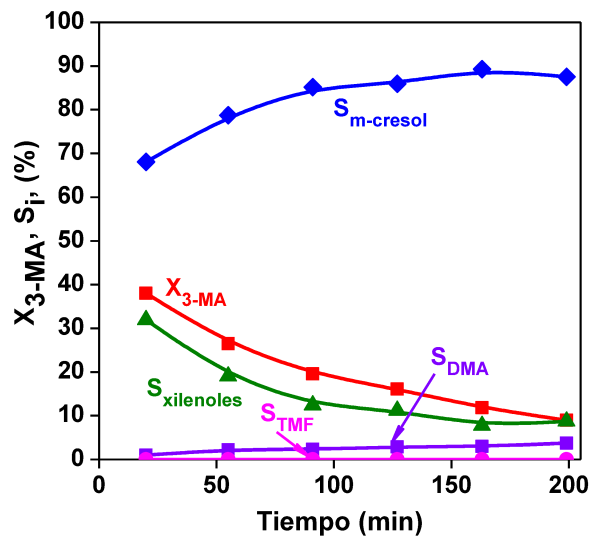


Figura V-13. Conversión de 3-MA y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HZSM5
[523 K, Alimentación: 3-metilanol, $P_{total} = 1$ atm, $W/F_{3-MA}^0 = 362$ g h mol⁻¹].

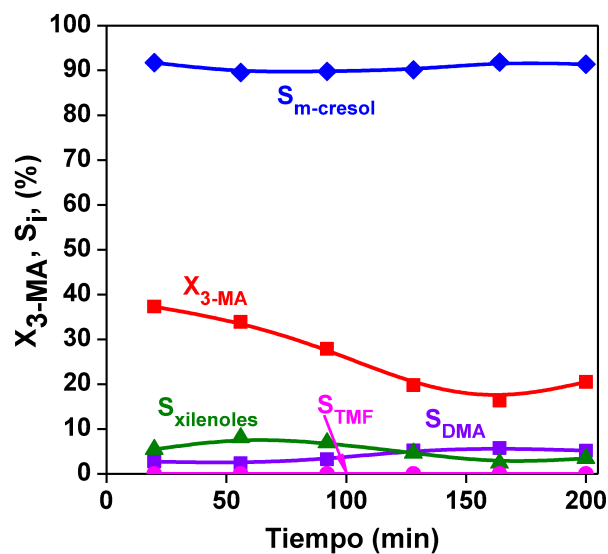
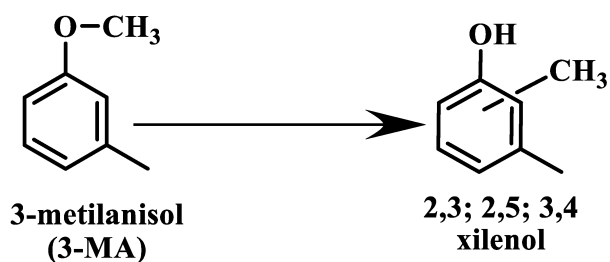


Figura V-14. Conversión de 3-MA y selectividades en función del tiempo de reacción sobre ZnY
[523 K, Alimentación: 3-metilanol, $P_{total} = 1$ atm, $W/F_{3-MA}^0 = 91$ g h mol⁻¹].

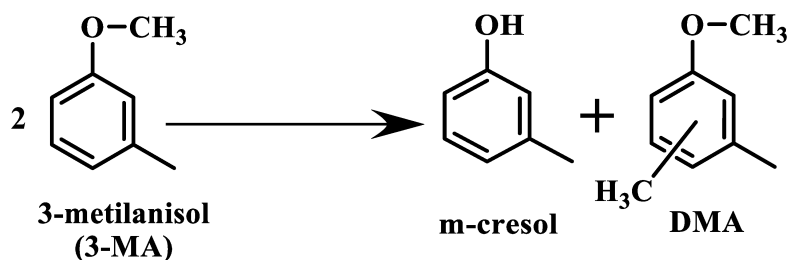
Se puede observar que ambas experiencias presentaron una conversión de 3-MA inicial de 41 y 40% para la HZSM5 y ZnY respectivamente, observándose desactivación sobre ambos, aunque de menor magnitud sobre la zeolita ZnY. El principal producto formado sobre HZSM5 y ZnY fue el m-cresol con selectividades iniciales de 60 y 90%, respectivamente. También se observó la formación de xilenoles principalmente sobre HZSM5 sobre la que se alcanzó una selectividad inicial de 38%, mientras que sobre la zeolita ZnY la misma fue de 4%.

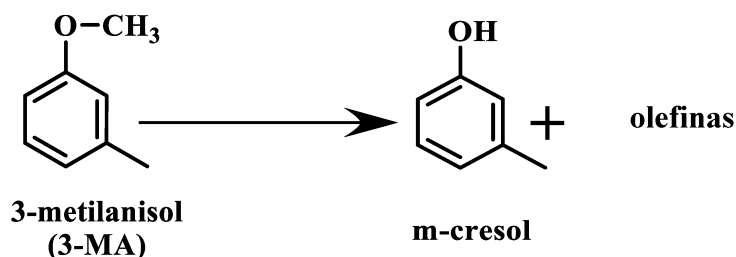
A continuación se plantean las reacciones a partir de 3-metilanol que pueden conducir a los productos mostrados en las figuras V-11 y V-12.

Reacción 6: Rearreglo intramolecular de 3-metilanol para producir xilenoles



Reacción 7: Desproporción de 3-metilanol (formación de m-cresol y dimetilanoles)



Reacción 8: Descomposición de 3-metilanisol en m-cresol y productos olefinicos

Sobre la zeolita HZSM5 y en menor medida sobre ZnY se observa la formación de xilenoles, probablemente a partir del rearrreglo intramolecular (reacción 6). La formación de m-cresol observada sobre ambos catalizadores puede provenir de las reacciones 7 y 8. Dado que en la desproporción del 3-MA (reacción 7) se forma m-cresol y DMA. En nuestras experiencias se observa muy baja formación de DMA y se estaría dando en mayor medida la formación de m-cresol por la descomposición del 3-MA (reacción 8), en m-cresol y olefinas. La gran formación de m-cresol indica que la reacción de descomposición de 3-MA en m-cresol y olefinas es la reacción principal en ambos catalizadores (reacción 8) [9].

Dado que presenta una menor desactivación la zeolita ZnY y menores problemas difusivos dentro de los poros para la formación de productos voluminosos (secundarios), en las siguientes experiencias se decidió trabajar con dicha zeolita.

V.6.5.2. Resultados alimentando metanol:3-metilanisol

Para evaluar el efecto alquilante del metanol sobre el 3-metilanisol, en la Figura V – 15, se muestra la conversión del 3-metilanisol y las selectividades a los productos formados sobre ZnY cuando se alimenta metanol y 3-MA. Se empleó en la experiencia la misma presión parcial y tiempo de contacto empleada anteriormente para las reacciones con 3-metilanisol y una relación de metanol:3-MA de 5.

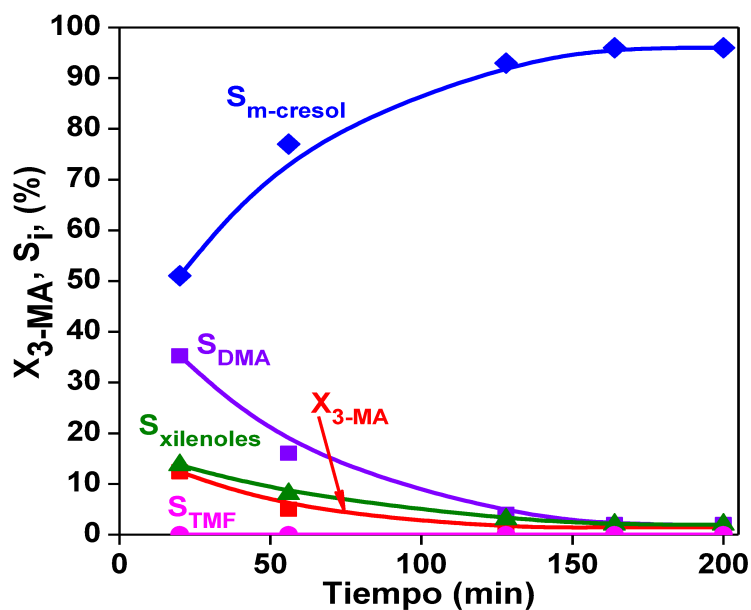
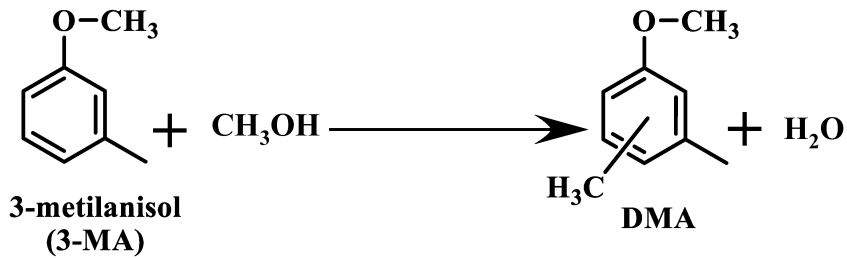


Figura V-15. Conversión de 3-MA y selectividades en función del tiempo de reacción sobre ZnY [523 K, Alimentación: metanol:3-MA (5:1), $P_{total} = 1$ atm, $W/F_{3-MA}^0 = 91$ g. h. mol⁻¹].

Se puede observar que la conversión de 3-metilanol fue más baja que cuando se alimentó 3-metilanol puro, sobre ZnY, y disminuyó con el tiempo indicando la presencia de desactivación. Al inicio de la reacción los principales productos formados fueron m-cresol (38%) y DMA (46%) producto de alquilación del 3-MA con metanol. La selectividad a DMA disminuye con el tiempo hasta que prácticamente desaparece a las 3 h de reacción, mientras aumenta la selectividad a m-cresol. La formación de xilenoles fue muy escasa y también disminuyó con el avance de la reacción.

En estas condiciones, la reacción principal continua siendo la formación de m-cresol a partir del 3-MA (Reacción 8) seguida en este caso por la formación de productos de alquilación del 3-MA con metanol, es decir los DMA (Reacción 9), lo cual explica la baja formación de DMA observada en la alquilación de m-cresol con metanol.

Reacción 9: Alquilación de 3-metilanisol con metanol**V.6.5.3. Resultados alimentando 3-metilanisol:m-cresol**

Se realizó una experiencia adicional sobre ZnY alimentando una mezcla de 3-metilanisol:m-cresol con relación molar (1:1), siendo la presión parcial del 3-MA en la alimentación y las condiciones de reacción las mismas que en las anteriores reacciones.

El cálculo de la conversión de 3-metilanisol y las selectividades hacia los distintos productos resultó un poco más complejo, debido a que el m-cresol es tanto reactivo como producto. Por ese motivo, a continuación se explica cómo se calcularon dichos valores.

La conversión de 3-metilanisol se calculó según la Ecuación V – 8:

$$X_{3-MA} = \frac{\sum Y_{i \text{ productos}}^{\text{excepto m-cresol}} + Y_{m\text{-cresol producido}}}{Y_{3-MA}^0} \quad \text{Ecuación V – 8}$$

$$Y_{m\text{-cresol producido}} = Y_{m\text{-cresol}} - Y_{m\text{-cresol}}^0 \quad \text{Ecuación V – 9}$$

Donde,

X_{3-MA} : conversión de 3-metilanisol

$\sum Y_{i \text{ productos}}^{\text{excepto m-cresol}}$: fracción molar de todos los productos de reacción formados sin considerar el m-cresol

$Y_{m\text{-cresol producido}}$: fracción molar de m-cresol formados como producto

Y_{3-MA}^0 : fracción molar de 3-metilanisol en la alimentación

$Y_{m-cresol}^0$: fracción molar de m-cresol en la alimentación

$Y_{m-cresol}$: fracción molar de m-cresol a la salida del reactor (incluye el m-cresol alimentado que no reaccionó y el m-cresol formado como producto de ciertas reacciones)

Como la solución alimentada tenía una composición molar de m-cresol:3-MA (1:1) ($Y_{3-MA}^0 = Y_{m-cresol}^0$) podemos llegar a la ecuación V – 10:

$$Y_{m-cresol \text{ producido}} = Y_{m-cresol} - Y_{3-MA}^0 \quad \text{Ecuación V-10}$$

Además, podemos calcular los moles de 3-metilanisol en la alimentación a partir de los productos medidos a la salida del reactor (Ecuación V-11).

$$Y_{3-MA}^0 = Y_{3-MA} + \sum Y_{i \text{ productos}}^{\text{excepto m-cresol}} + Y_{m-cresol \text{ producido}} \quad \text{Ecuación V-11}$$

Reemplazando la ecuación V – 10, en la ecuación V – 11.

$$Y_{3-MA}^0 = Y_{3-MA} + \sum Y_{i \text{ productos}}^{\text{excepto m-cresol}} + Y_{m-cresol} - Y_{3-MA}^0 \quad \text{Ecuación v-12}$$

Por lo tanto, los moles de 3-metilanisol alimentado pueden calcularse mediante la Ecuación V-13:

$$Y_{3-MA}^0 = \frac{Y_{3-MA} + \sum Y_{i \text{ productos}}^{\text{excepto m-cresol}} + Y_{m-cresol}}{2} \quad \text{Ecuación V-13}$$

De esta manera, reemplazando la Ecuación V-13 en la Ecuación V-8, podemos calcular la conversión de 3-metilanisol para cualquier tiempo.

$$X_{3-MA} = \frac{\sum Y_{i \text{ productos}}^{\text{excepto m-cresol}} + Y_{m-cresol \text{ producido}}}{\frac{Y_{3-MA} + \sum Y_{i \text{ productos}}^{\text{excepto m-cresol}} + Y_{m-cresol}}{2}} \quad \text{Ecuación V-14}$$

Cabe recordar que los 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 III.

$$n_i = \frac{A_i}{f_i \cdot PM_i} \quad \text{Ecuación V-15}$$

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-16:

$$S_i = \frac{Y_i}{\sum Y_i} \quad \text{Ecuación V-16}$$

S_i : selectividad del producto i

Y_i : fracción molar del producto i

$\sum Y_i$: fracción molar de todos los productos formados

En el caso particular del m-cresol, que es tanto reactivo como producto, la selectividad se calculó de acuerdo a la Ecuación V-17:

$$S_{m-cresol} = \frac{Y_{m-cresol \text{ producido}}}{\sum Y_i} = \frac{Y_{m-cresol} - Y_{3-MA}^0}{\sum Y_{i \text{ productos}}^{\text{excepto } m-cresol} + Y_{m-cresol \text{ producido}}}$$

$$S_{m-cresol} = \frac{Y_{m-cresol} - \frac{Y_{3-MA} + \sum Y_{i \text{ productos}}^{\text{excepto } m-cresol} + Y_{m-cresol}}{2}}{\sum Y_{i \text{ productos}}^{\text{excepto } m-cresol} + \frac{Y_{3-MA} + \sum Y_{i \text{ productos}}^{\text{excepto } m-cresol} + Y_{m-cresol}}{2}} \quad \text{Ecuación V-17}$$

En la Figura V – 16, se muestran los resultados obtenidos.

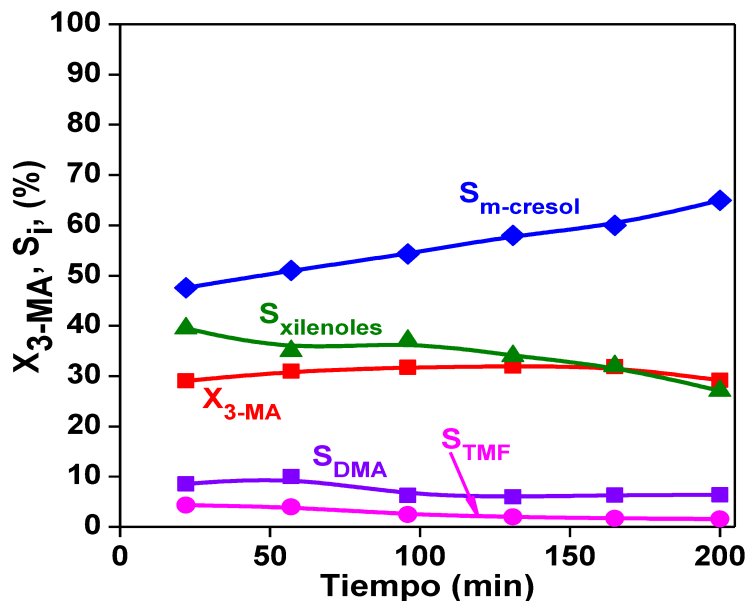
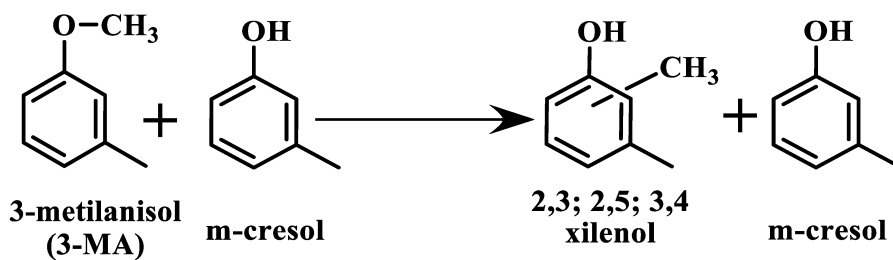


Figura V-16. Conversión de 3-MA y selectividades en función del tiempo de reacción sobre ZnY

[523 K, Alimentación: 3-MA: m-cresol (1:1), $P_{total}=1$ atm, $W/F_{3-MA}^0=91$ g h mol⁻¹].

En este caso se observa que la conversión de 3-MA inicialmente presenta un valor del 30% aproximadamente y la desactivación es mucho menor que en ausencia de m-cresol. Los productos principales que se formaron fueron m-cresol y xilenoles, y en menor medida se observaron DMA y TMF. La formación de m-cresol a partir de 3MA corresponde a la reacción 8. La formación de xilenoles fue mayor a la observada en ausencia de m-cresol en la alimentación y puede corresponder a una reacción intermolecular entre 3MA y m-cresol, en forma similar a lo que se ha observado en la alquilación de fenol entre fenol y anisol [10] y se detalla en la reacción 10.

La menor desactivación observada puede ser debido a que la presencia de m-cresol inhibe la reacción 8 (descomposición del 3MA en m-cresol y olefinas) disminuyendo la cantidad de olefinas, que son precursoras de la formación de coque.

Reacción 10: Alquilación de m-cresol con 3-metilanisol

Según los resultados observados se puede deducir que las reacciones de alquilación de m-cresol con 3-metilanisol (reacción 10) y la formación de m-cresol y olefinas (reacción 8) son las reacciones principales a partir del 3MA.

V.6.5.4. Resultados alimentando metanol:2,5-xilenol

Debido a la importancia comercial del 2,3,6-TMF, ya que se utiliza en obtención de la vitamina E, se realizaron ensayos adicionales buscando un mayor rendimiento a este producto. El mismo es un producto secundario de la alquilación que se obtiene a partir de un producto *orto*-alquilado. De los catalizadores ensayados en la metilación de m-cresol, las zeolitas ZnY y HZSM5 produjeron un elevado rendimiento hacia 2,5-xilenol (uno de los productos logrados a partir de la alquilación en posición *orto*-). Debido a la existencia de control difusivo en HZSM5, se decidió realizar un ensayo utilizando zeolita ZnY alimentando 2,5-xilenol y metanol con el objetivo de buscar un mayor rendimiento al 2,3,6-trimetilfenol. En la Figura V-17 se informan los resultados obtenidos alimentando una relación molar de metanol:2,5-xilenol=5.

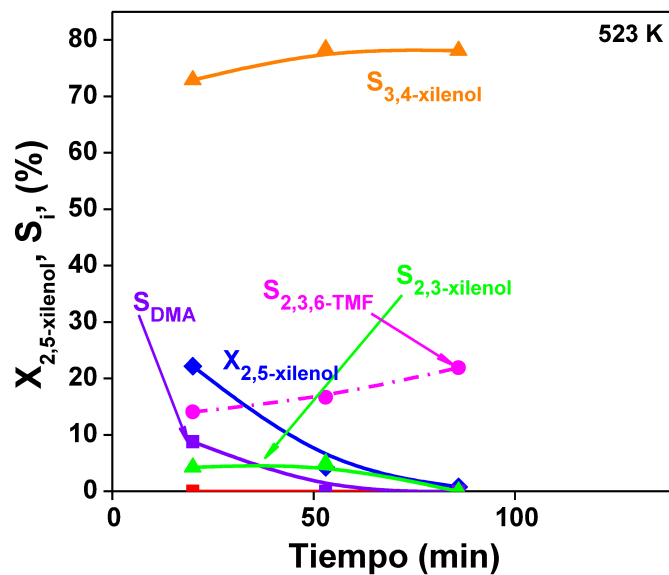
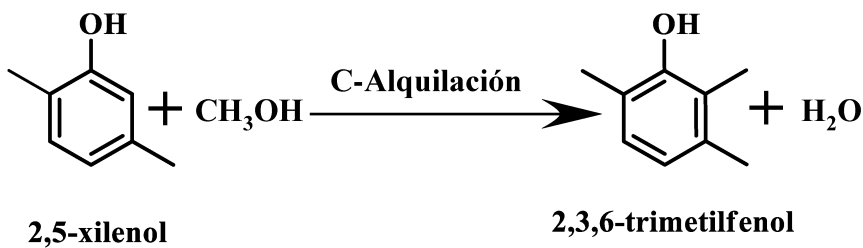
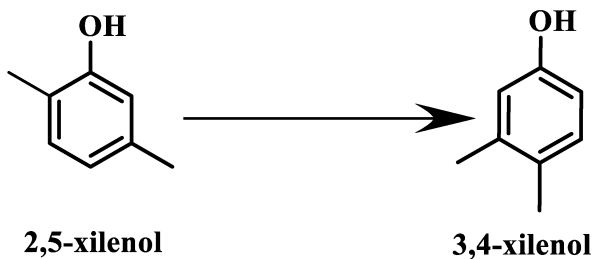


Figura V-17. Conversión de 2,5-xilenol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre ZnY [523 K, Alimentación: Metanol: 2,5-xilenol (5:1), $P_{total}=1$ atm, $W/F_{2,5-xilenol}^0=181$ g. h. mol^{-1}].

Reacción 11: Alquilación del 2,5-xilenol con metanol



Reacción 12: Isomerización del 2,5-xilenol



Se puede observar que la conversión inicial del 2,5-xilenol fue de 35% desactivándose por completo el catalizador ($X_{2,5\text{-xilenol}}=0\%$) antes de los 100 minutos de reacción. Los principales productos formados fueron xilenoles, trimetilfenoles y en menor proporción DMA. Se observó una alta selectividad al 3,4-xilenol (70%) y una menor cantidad del 2,3-xilenol (4%). Entre los trimetilados, el único que se obtuvo fue el 2,3,6-trimetilfenol (2,3,6-TMF) con una selectividad inicial de 12%. Estos resultados nos muestran que la isomerización del 2,5-xilenol (reacción 12) fue más favorecida que la alquilación (reacción 11) hacia los TMF, a pesar que según lo mencionamos anteriormente, la isomerización de m-cresol fue prácticamente despreciable en presencia de metanol, condiciones en la cuales la alquilación predomina. Los resultados encontrados con el 2,5-xilenol pueden deberse a que la presencia de restricciones difusionales obstaculice la formación de los trimetilados.

Ensayos similares de alquilación de 2,5-xilenol, utilizando como catalizador óxido de hierro a 570 K [19] mostraron la formación de 2,3,6-TMF (50%) como producto principal y el 2,3-xilenol como único isómero entre los xilenoles. Probablemente la diferencia de los resultados se deba a que el óxido de hierro forma preferentemente productos de alquilación en posición *orto*- y no posee problemas de restricciones por difusión ya que no es un sólido microporoso como una zeolita.

V.6.6. Esquema de reacción

En base a los resultados obtenidos de las experiencias realizadas (alquilación de m-cresol con metanol, experiencias alimentando m-cresol puro, 3-metilanisol puro, 3-metilanisol y metanol, 3-metilanisol y m-cresol) sobre catalizadores ácidos podemos proponer el esquema de reacción que se muestra en la Figura V-18.

El metanol reacciona con el m-cresol mediante dos tipos de alquilaciones diferentes.

La O-alquilación generado por el ataque al grupo OH del anillo aromático y por otro lado la C-alquilación generado por el ataque al carbono del anillo aromático.

De las curvas de rendimientos a diferentes tiempos de contacto se pudo determinar que el 3-MA y los xilenoles son productos primarios de la reacción. A partir de ellos, mediante al ataque de otro metilo se produce la formación de productos secundarios trimetilados (TMF y DMA).

La presencia de un máximo en la curva de rendimiento versus tiempo de contacto para el 3-MA demuestra que este es un producto intermediario, es decir que se transforma en otro. Sin embargo la cantidad de DMA observada sobre los catalizadores ensayados en estas condiciones fueron muy bajas por lo que se estudió otras probables transformaciones del 3-MA.

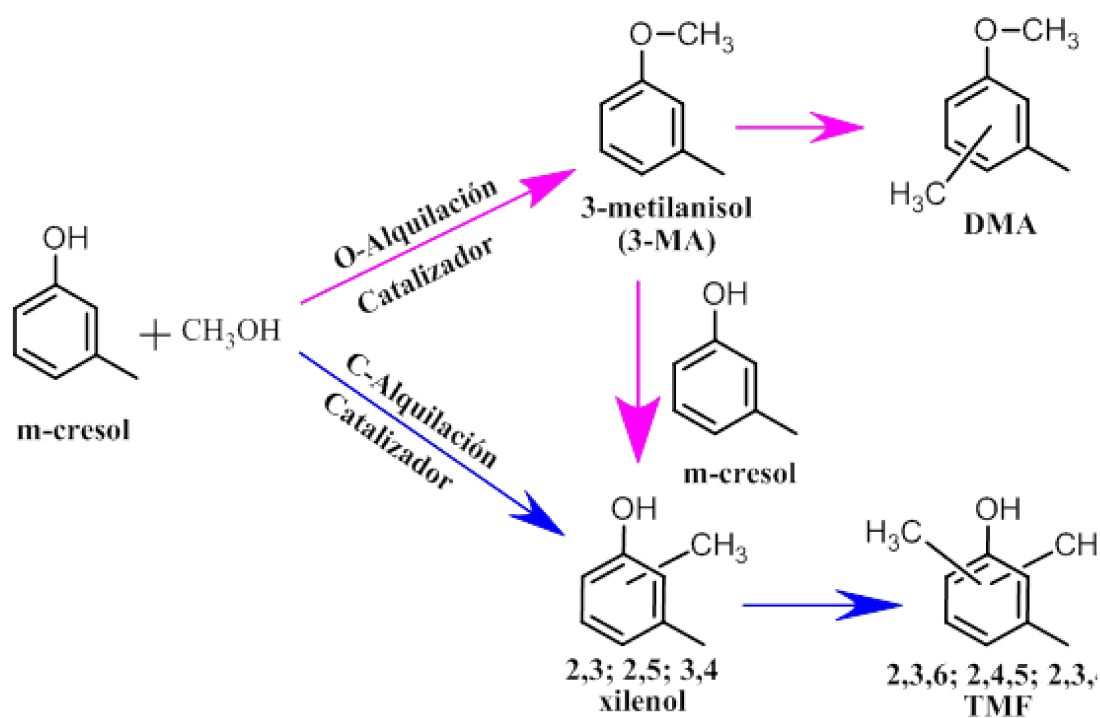


Figura V-18. Esquema de alquilación de m-cresol con metanol

A partir de las experiencias adiciones se pudo comprobar que el 3MA interviene en las siguientes reacciones:

- ✓ Descomposición en m-cresol y olefinas. Esta fue la reacción más favorecida en estas condiciones.
- ✓ Alquilación de 3-MA a DMA en presencia de metanol.
- ✓ Formación de xilenoles por reacción intermolecular con m-cresol, mientras que el rearrreglo intramolecular del 3-MA es muy baja en comparación con la reacción anterior.
- ✓ No se produjo en cantidades apreciables la desproporción que forma m-cresol y DMA.

Se puede concluir que el 3-MA participa en varias reacciones que dan como resultado principalmente; m-cresol, xilenoles (en presencia de m-cresol) y DMA (en presencia de metanol).

Con el objetivo de incrementar la producción de TMF y en particular del 2,3,6-TMF se realizó una experiencia partiendo del dimetilado; 2,5-xilenol y metanol. Sin embargo se observó como reacción principal sólo la isomerización del mismo.

V.7. Estudio del efecto de la temperatura de reacción

En las Figuras V – 19 y V – 20, se presentan los resultados obtenidos a 473 K, 523 K y 573 K sobre las zeolitas ZnY a un tiempo de contacto de 91 g h mol⁻¹ y sobre HZSM5 a 362 g h mol⁻¹(tiempos de contacto a los cuales se obtiene 20% de conversión inicial de m-cresol sobre ambos catalizadores a 523 K).

Como es esperable, al aumentar la temperatura se incrementa la conversión de m-cresol claramente sobre la zeolita ZnY. Sin embargo, este efecto no se observa con claridad sobre HZSM5, lo cual puede deberse a que el aumento de temperatura

incrementa la velocidad de desactivación haciendo difícil el cálculo de la conversión inicial. Además como se ha mencionado anteriormente, la reacción estaría controlada por la difusión intracristalina por lo que la velocidad observada sería menos afectada por la temperatura. Acerca de los productos formados, se puede observar que en ambos casos (ZnY y HZSM5) la formación de 3-metilanisol se favorece a menores temperaturas, es decir que la selectividad a este producto disminuye al aumentar la temperatura de reacción, esto puede deberse a la diferencia de energía de activación para la reacción de O-alquilación y C-alquilación; siendo la O-alquilación favorecida a baja temperatura mientras que la C-alquilación, que tendría una mayor energía de activación, se favorecería a mayores temperaturas [9].

Sobre ZnY la selectividad a TMF aumentó al incrementar la temperatura (lo cual incrementa la conversión total) a expensas de la formación de xilenoles. En cambio, sobre HZSM5 el aumento de temperatura provocó un aumento en la formación de xilenoles a expensas del 3-MA, mientras que la formación de TMF es menor al 5%, lo que puede deberse a que estos compuestos no pueden formarse en los pequeños canales de esta zeolita.

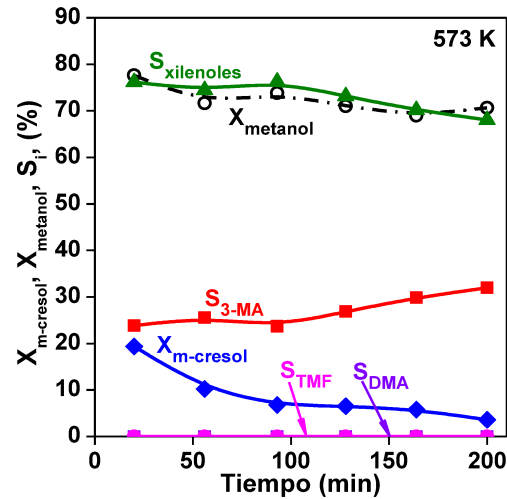
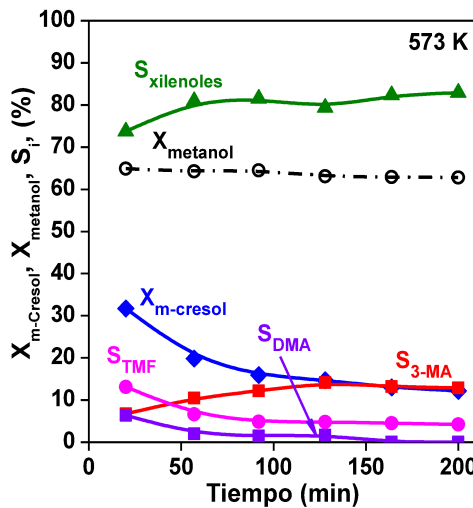
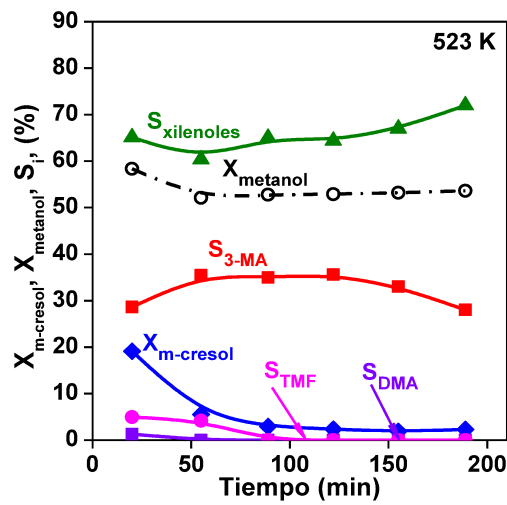
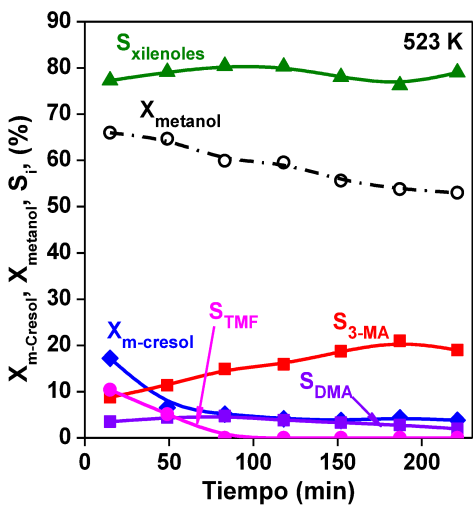
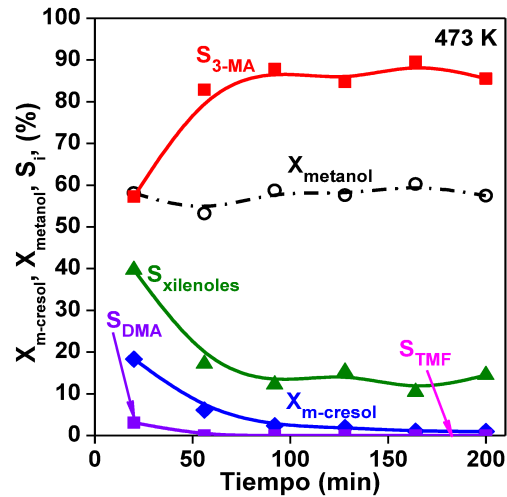
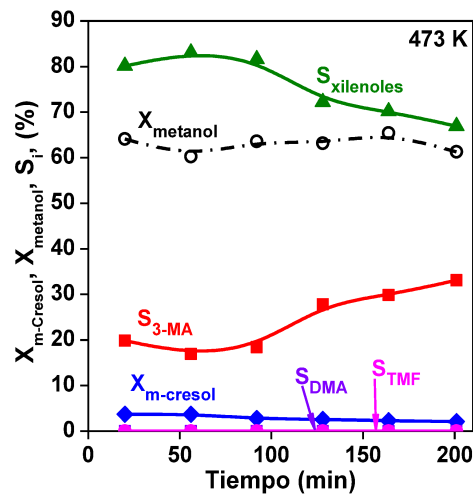


Figura V-19. Conversión de m-cresol, metanol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre ZnY a 473 K, 523 K y 573 K [$P_T = 1$ atm, $W/F_{m-cresol}^0 = 91$ g h mol⁻¹, metanol/m-cresol = 5].

Figura V-20. Conversión de m-cresol, metanol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HZSM5 a 473 K, 523 K y 573 K [$P_T = 1$ atm, $W/F_{m-cresol}^0 = 362$ g h mol⁻¹, metanol/m-cresol = 5].

En las tablas V – 6 y V – 7, se muestran las conversiones y selectividades extrapoladas a $t=0$ a tres temperaturas diferentes sobre la ZnY y HZSM5.

Tabla V – 6. Conversión de m-cresol, metanol y selectividades iniciales de reacción sobre ZnY [$P_T = 1$ atm, $W/F_{m-cresol}^0 = 91$ g h mol⁻¹, metanol/m-cresol = 5].

T [K]	$X_{m-cresol}^0$ (%)	$X_{metanol}^0$ (%)	Selectividad (%) a $t=0$ min					TMF
			3MA	DMA	2,5- Xilenol	2,3- Xilenol	3,4- Xilenol	
473	4	63	20	0	25	32	23	0
523	22	68	7	4	43	13	20	13
573	38	64	5	5	36	16	22	16

Se puede observar el incremento de los TMF y la disminución en la O-alkilación con el aumento de la temperatura. Entre los xilenoles se aprecia que la relación *orto-/para-* de los xilenoles sobre la zeolita ZnY prácticamente se mantuvo siendo de 2.5 para 473 K, 2.8 para 523 K y 2.4 para 573 K 2.4.

Tabla V – 7. Conversión de m-cresol, metanol y selectividades iniciales de reacción sobre HZSM5 [$P_T=1$ atm, $W/F_{m-cresol}^0=362$ g h mol⁻¹, metanol/m-cresol=5].

T [K]	$X_{m-cresol}^0$	$X_{metanol}^0$	Selectividad (%) a $t=0$ min					TMF
			3MA	DMA	2,5- Xilenol	2,3- Xilenol	3,4- Xilenol	
473	25	58	31	6	42	0	21	0
523	26	62	22	2	54	9	8	5
573	24	76	17	0	64	5	14	0

En el caso de la HZSM5, también se observa una disminución en la O-alkilación aunque no se incrementa la formación de TMF con la temperatura. En cuanto a la formación de xilenoles, la misma aumenta con la temperatura, y las

relaciones *orto/para*- fueron 2 a 473 K, 7.9 a 523 K y 4.9 a 573 K. La selectividad a 2,5-Xilenol alcanzó un valor de 64% a 573K sobre la zeolita HZSM5, siendo el mayor valor logrado en esta tesis superando también los valores hallados en la bibliografía.

V.8. Desactivación

Debido a que todos los catalizadores estudiados en este capítulo presentaron pérdidas de actividad importantes en las condiciones de reacción utilizadas, como se observó en las Figuras V - 2, V - 3 y tabla V - 1, se estudió cuáles pueden ser las causas de la desactivación.

V.8.1. Comparación de la desactivación a igual conversión inicial

Se comparó la desactivación presentada por los catalizadores ensayados en las condiciones en las que se obtuvo una conversión inicial de m-cresol similar ($X_{m-cresol}^0 \cong 20\%$). Para ello, se determinó la actividad catalítica de los catalizadores definida por la siguiente ecuación (ecuación V-18):

$$a(t) = \frac{r_{m-cresol}(t)}{r_{m-cresol}^0(t=0)} \quad \text{Ecuación V-18}$$

Donde el $r_{m-cresol}(t)$ es la velocidad de conversión del reactivo m-cresol a un determinado tiempo de reacción dado, y $r_{m-cresol}^0(t=0)$ es la velocidad inicial de conversión del reactivo a un tiempo $t=0$.

En la Figura V-21 se muestran los resultados de actividad catalítica para los catalizadores estudiados en reacción durante 3 h comparados a similares valores de conversión inicial de m-cresol ($X_{m-cresol}^0 = 20\%$).

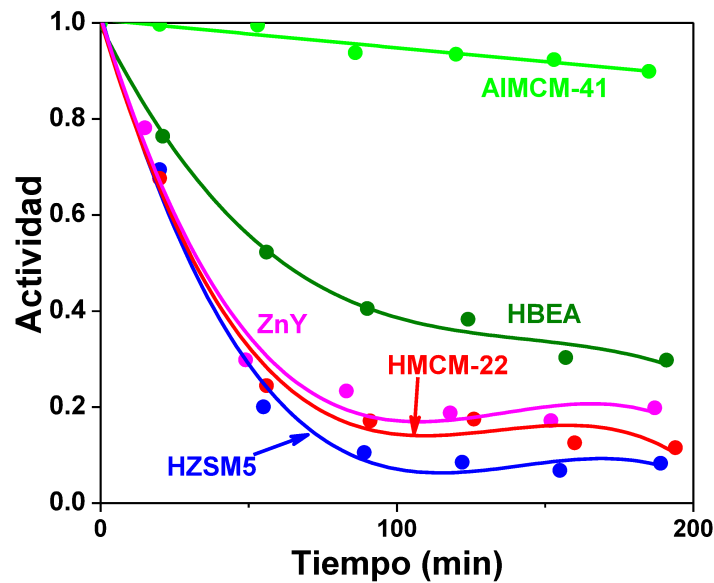


Figura V-21. Actividad en función del tiempo a igual conversión [523 K, $P_T = 1$ atm, $X_{m-cresol}=20\%$, metanol/m-cresol = 5].

Se puede observar que la actividad del AIMCM-41 se modifica muy poco en el tiempo mientras que los catalizadores zeolíticos estudiados presentan una importante desactivación inicial aunque a tiempos mayores la actividad tiende a estabilizarse. La pérdida de actividad sigue el orden AIMCM-41 < HBEA < ZnY \approx HMCM-22 \approx HZSM5.

A partir de la pendiente al origen de las curvas de actividad en función del tiempo de la Figura V-21 se determinó un parámetro (d_0) que mide la desactivación inicial de los catalizadores (Ecuación V-19).

$$d_0 = -\left. \frac{da}{dt} \right|_{t=0} [\text{min}^{-1}] \quad \text{Ecuación V-19}$$

Los valores de d_0 calculados se incluyen en la tabla V – 8. Como se puede observar la mayor desactivación inicial se obtuvo sobre HZSM5, aunque los valores

hallados para ZnY y HMCM22 fueron similares a este. HBEA presentó menor desactivación inicial y el d_0 hallado para AIMCM-41 fue más de un orden de magnitud menor que el resto.

La desactivación observada en los catalizadores ácidos es probablemente originada por el depósito de residuos carbonosos sobre los sitios activos. Para estudiar la posible formación de coque se realizaron experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO) de los catalizadores ensayados en reacción luego de mantenerlos a temperatura de reacción durante 0.5 h en corriente de N_2 con el objetivo de desprender reactivos y productos débilmente adsorbidos. Los perfiles de TPO se observan en la Figura V – 22.

A partir de la integración de los perfiles de TPO se obtuvieron los valores de %C que se informan en la tabla V – 8.

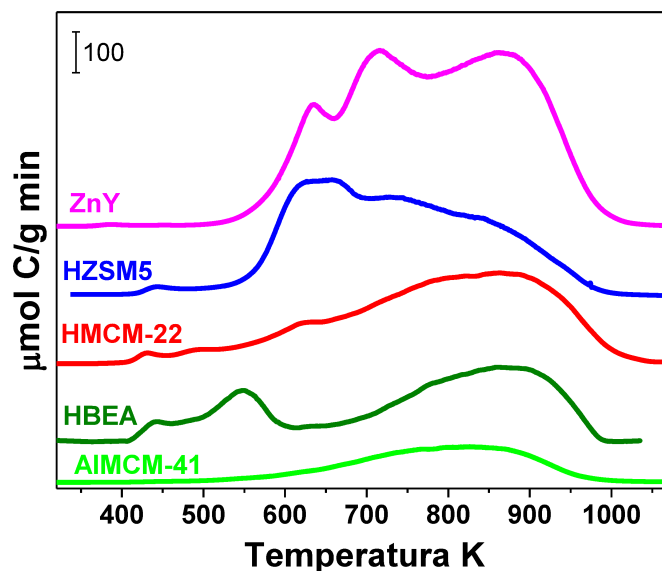


Figura V – 22. Perfiles de TPO

[523 K, $P_T = 1$ atm, $X_{m\text{-cresol}} \approx 20\%$, metanol/m-cresol = 5].

En la Figura V – 22 se grafican los perfiles de TPO de las muestras estudiadas. Los perfiles de oxidación de las zeolita HBEA y en menor medida HMCM22 y HZSM5 presentan picos a bajas temperaturas menores a 600 K y luego una zona amplia de oxidación que va desde 600 a 950 K, aproximadamente. El perfil correspondiente a zeolita ZnY presenta una zona de oxidación ancha y de gran intensidad desde 600 a 900 K con picos definidos a 620 K, 720 K y 850K. Mientras que Al-MCM-41 presenta solamente un pico asimétrico de mucha menor intensidad a temperaturas superiores a 700 K. Las diferencias encontradas en los perfiles de las distintas muestras puede deberse a la morfología del sólido y las propiedades ácidas característica de cada una.

Tabla V – 8. Resultados de la desactivación y cantidad de carbón formado de los catalizadores [523 K , $P_T = 1\text{ atm}$, $X_{m\text{-cresol}}=20\%$, metanol/m-cresol = 5].

Catalizador	$-d_0 \cdot 10^3$ (min^{-1})	% C
HBEA	12.10	5.90
HZSM5	20.70	9.30
ZnY	17.60	15.12
HMCM22	19.60	7.97
AIMCM-41	0.70	2.62

Se puede observar que a medida que aumenta la desactivación, también aumenta el contenido de carbón formado en los catalizadores, excepto la zeolita ZnY que presentó un contenido de carbón mucho mayor que el resto aunque el valor de la desactivación inicial es similar al presentado por HZSM5 y HMCM22. Esta relación entre el d_0 y el porcentaje de coque nos permite concluir que es la formación de depósitos carbonosos la principal causa de la desactivación observada.

V.8.2. Relación entre la desactivación y el tiempo de contacto sobre ZnY

Con el objetivo de profundizar el estudio de la desactivación se determinó la desactivación inicial sobre un mismo catalizador para diferentes tiempos de contacto (diferentes conversiones iniciales). Este estudio se realizó utilizando ZnY como catalizador. Se graficaron las actividades en función del tiempo para los distintos experiencias incluidas en el Figura V – 23 y se determinaron los valores de las pendientes al origen (d_0) para cada tiempo de contacto. Los resultados se incluyen en la tabla V – 9 además de las conversiones iniciales para cada tiempo de contacto.

Se puede observar en la Figura V – 23 que a menores tiempos de contacto la pérdida de actividad fue mayor. Además, se obtuvieron los %C de cada muestra mediante experiencias de TPO. Estos resultados también son incluidos en la tabla V – 9.

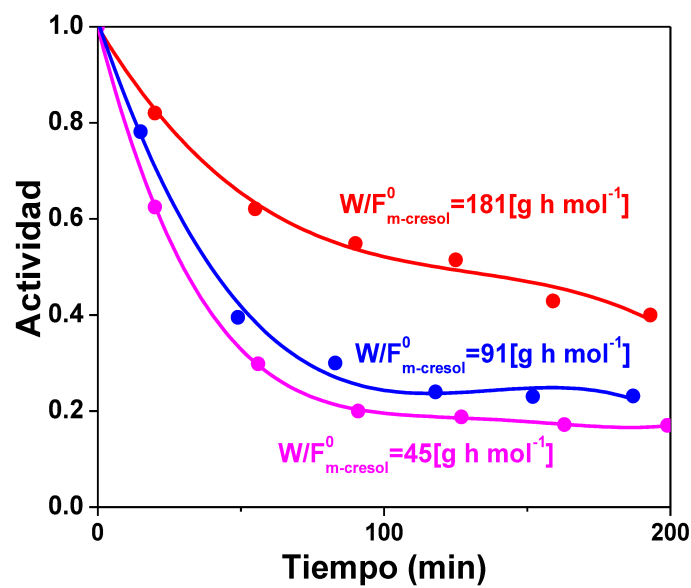


Figura V - 23. Actividad de ZnY en función del tiempo a diferentes $W/F^0_{m-cresol}$ [523 K, $P_T = 1$ atm, metanol/m-cresol = 5].

Tabla V – 9. Resultados de la desactivación inicial y cantidad de carbón formado sobre ZnY a distintos tiempos de contacto [523 K, $P_T = 1$ atm, metanol/m-cresol = 5].

$W/F_{m-cresol}^0$ [g h mol ⁻¹]	$X_{m-cresol}^0$ (%)	$-d_0 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)	%C
181	33	9	12.3
91	22	17.60	15.12
45	12	21.3	8.9

Se observa que con el aumento del tiempo de contacto (lo cual significa un aumento de la conversión inicial de m-cresol) la desactivación disminuye y también el contenido de carbón sobre el catalizador es menor, excepto para un $W/F_{m-cresol}^0 = 45$ [g h mol⁻¹] en el cual el contenido de carbón fue (8.9%) para una desactivación mayor ($21.3 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹).

En la Figura V-24 se grafica el parámetro d_0 en función del tiempo de contacto y se encuentra una correlación lineal entre ellos.

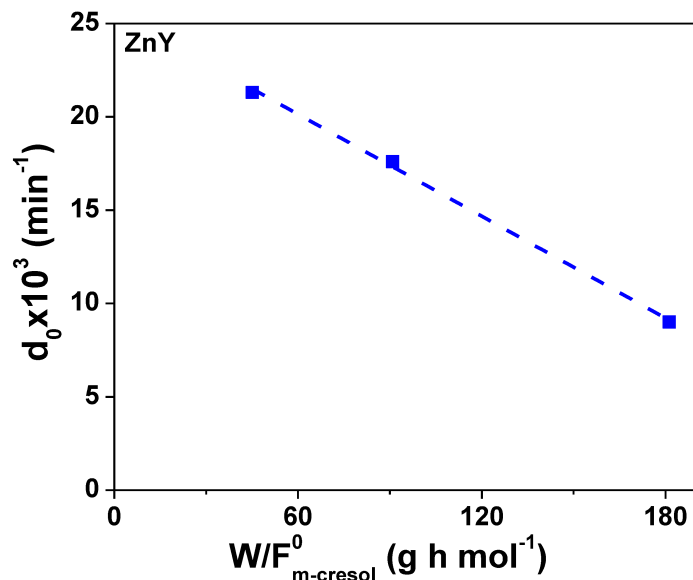


Figura V-24. Desactivación en función del tiempo de contacto de m-cresol. [523 K, $P_T = 1$ atm, metanol/m-cresol = 5].

Esta correlación observada entre la desactivación (y formación de carbón) con la disminución del tiempo de contacto de reacción podría indicar que la desactivación es ocasionada por los reactivos. Un comportamiento similar se ha encontrado en la alquilación de fenol con metanol [20]. La desactivación en este trabajo fue estudiada sobre diferentes sólidos ácidos y para todos se encontró que la formación de residuos carbonosos que desactivan el catalizador provenía de los reactivos, fenol y metanol en ese caso. Los autores también comprobaron que el metanol solo formaba bajos %C por lo que se concluye que no es la formación de precursores de coque a partir del metanol la única causa en la pérdida de actividad.

Adicionalmente, en esta tesis, se realizaron ensayos de TPO sobre las muestras de ZnY después de los ensayos realizados con metanol (ítem V.6.4., Tabla V-5) y m-cresol solos (ítem V.6.3., Figura V-12). La formación de coque durante ambas experiencias fue baja siendo el contenido de carbón 2.4% alimentando metanol únicamente y 2.2 % alimentando solamente m-cresol. En reacción de metilación con m-cresol el contenido de carbón fue de 15.12% para $W/F_{m-cresol}^0 = 91$ [g h mol⁻¹], (condiciones similares a los otros experimentos) indicando que la desactivación y formación de carbón en esta reacción no se debe a uno de los reactivos en particular sino a la presencia de ambos en conjunto.

V.9. Conclusiones del capítulo V

Los catalizadores sólidos ácidos estudiados en la reacción de alquilación de m-cresol con metanol en fase gas fueron activos a la temperatura de 523 K. Sin embargo, la actividad catalítica y selectividad dependen fuertemente de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales así como también de la estructura porosa de los materiales. HBEA que posee sitios ácidos de naturaleza Lewis y Brønsted de fuerza

considerable y tamaño de poros de 6.6×6.7 ; $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$, fue el catalizador más activo con una conversión de m-cresol de 99% en las experiencias realizadas a igual tiempo de contacto, aunque poco selectivo ya que sobre este catalizador se formaron tanto los productos de O alquilación (3MA) como los de C alquilación (xilenoles), además estos últimos se obtuvieron en una distribución estadística típica o-/p- = 2. Debido a la elevada conversión obtenida, también se formaron los productos trimetilados (TMF y DMA). Comparando los distintos catalizadores ácidos a igual conversión ($X_{m-cresol}^0=20\%$) se pudo concluir que la selectividad es afectada por la naturaleza y principalmente la fuerza de los sitios ácidos. ZnY (sitios Lewis fuertes) promueve selectivamente la C-metilación por sobre la O-alquilación (relación entre los productos de C-alquilación y los productos de O-alquilación: C/O = 8.1) formándose principalmente xilenoles siendo el 2,5-xilenol el isómero mayoritario formado. La selectividad más alta hacia productos de C-alquilación fue obtenida sobre HMCM-22 (C/O = 13.3). Este catalizador tiene sitios ácidos fuertes, mayoritariamente Brønsted (L/B = 0.3). Todo lo contrario se observó sobre AlMCM-41 (acidez Lewis débil) que favoreció la formación de productos de O-alquilación alcanzando una selectividad a 3-MA de 56 %.

Por otro lado la distribución de productos puede ser afectada por la presencia de fenómenos difusivos dentro de los pequeños canales existentes en las zeolitas. Esto se ve reflejado en los resultados obtenidos sobre las zeolitas HMCM-22 y HZSM5, en los cuales se observó que la formación de TMF y DMA se vió limitada por restricciones difusivas. Adicionalmente, sobre la zeolita HZSM5 se obtuvo para una conversión inicial de 20% de m-cresol, una selectividad de 54 % a uno de los isómeros de los xilenoles el 2,5-xilenol, con una relación $2,5/(2,3+2,4)$ de 3.18 lo que podría explicarse por selectividad de forma, ya que este isómero posee el menor diámetro cinético de los

xilenoles. Sobre este catalizador un aumento en la temperatura produjo un aumento en la selectividad a xilenoles, a expensas del 3MA, y en particular de la formación 2,5-xilenol logrando una selectividad de 64% a 573 K, siendo este valor el más alto de selectividad hacia un xilenol en particular en la tesis e informado en bibliografía.

A partir de las experiencias adicionales realizadas a 523 K, se pudo establecer el esquema de reacción. Las principales reacciones observadas en las experiencias con 3-MA fueron: i) Descomposición en m-cresol y olefinas, ii) Alquilación de 3-MA a DMA en presencia de metanol, iii) Formación de xilenoles por reacción intermolecular con m-cresol. Se puede concluir que el 3-MA participa en varias reacciones que dan como resultado principalmente m-cresol, xilenoles (en presencia de m-cresol) y DMA (en presencia de metanol).

Con el objetivo de incrementar la producción de TMF y en particular del 2,3,6-TMF se realizó una experiencia partiendo de 2,5-xilenol y metanol. Sin embargo se observó como reacción principal sólo la isomerización del mismo.

Todos los catalizadores ácidos empleados desactivaron por formación de depósitos carbonosos (%C entre 2 y 12 %). En experiencias realizadas sobre ZnY analizando la variación de la desactivación con el tiempo de contacto, se observó que al aumentar el tiempo de contacto disminuye la desactivación y también la formación de coque indicando que la formación de carbón está relacionada con los reactivos. A pesar que el metanol sobre catalizadores ácidos reacciona formando DME e hidrocarburos, que pueden dar origen a la formación de precursores de coque, se comprobó que la mayor formación de carbón sucede cuando ambos reactivos son alimentados.

V.10. Referencias del capítulo V

- [1] M. E. Sad, C.L. Padró, C.R. Apesteguía, *Catal. Today* 133-135 (2008) 720.
- [2] M.E. Sad, C.L. Padró, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A-Gen.* 342 (2008) 40-48.
- [3] C.L. Padró, E.A. Rey, L.F. González Peña, C.R. Apesteguía, (2011) *Micropor. Mesopor. Mater.* 143 (2011) 236.
- [4] F. Cavani, L. Maselli, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 155 (2005) 167.
- [5] V. Durgakumari, G. Sreekanth and S. Narayanan, *Res. Chem. Intermed.* 14 (1990) 223.
- [6] H. Grabowska, W Mista, J. Trawszczynski, J. Wrzyszczy, M. Zawadzki, *Appl. Catal. A* 220 (2001) 207.
- [7] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Catal. Today* 75 (2002) 103 – 111.
- [8] E. Santacesaria, M. Di Serio, P. Ciambelli, *Appl. Catal.* 64 (1990) 101 – 117.
- [9] V. Crocellà, G. Cerrato, G. Magnacca, C. Morterra, F. Cavani, S. Cocchi, S. Passeri, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, *J. Catal.* 270 (2010) 125–135.
- [10] M.E. Sad, C.L. Padró, C.R. Apesteguía, *J. Molec. Catal. A Chem.* 327 (2010) 63.
- [11] E. Santacesaria, D. Graso, D. Gelosa, S. Carra, *Appl. Catal.* 64 (1990) 83.
- [12] F. E. Imbert, N. Gnep, M. Guisnet, *J. Catal.* 172 (1997) 307–313.
- [13] J.C. Woodhouse, US Patent 2,014,408 (1935).
- [14] J. Topp-Jorgensen, US Patent 4,536,485 (1985).
- [15] H. Knözinger, K. Kochloefl, W. Meye, *J. Catal.* 28 (1973) 69.
- [16] M.Xu, J.H.Lunsford, W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Appl.Catal. A* 149 (1997) 289.
- [17] T.Tosoncheva, R. Dimitrova, *Appl.Catal. A:Gen* 225 (2002) 101.
- [18] E. Sarkadi-Pribóczy, N. Kumar, T.Salmi, Z. Kovács, D.Yu.Murzin, *Catal. Lett.* 93, N° 1-2 (2004) 101.
- [19] H. Grabowska, J. Wrzyszczy, and L. Syper, *Catal. Lett.* 57 (1999) 135.
- [20] M.E. Sad, C.L. Padró, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A-Gen.* 475 (2014) 305-313.

CAPÍTULO VI

**SELECCIÓN Y
CARACTERIZACIÓN DE LOS
CATALIZADORES
ACIDO – BASE**

CAPÍTULO VI: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

ACIDO – BASE

VI.1. Selección inicial de los catalizadores óxidos mixtos de Mg y Al	VI-1
VI.2. Caracterización de los catalizadores	VI-2
VI.2.1. Estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas	VI-2
VI.2.1.1. Difracción de Rayos X	VI-2
VI.2.1.1.1. DRX de los precursores de los óxidos mixtos (HT).....	VI-2
VI.2.1.1.2. DRX de los óxidos mixtos (HTC).....	VI-4
VI.2.1.2. Propiedades fisicoquímicas de los óxidos mixtos y sus precursores....	VI-7
VI.2.1.2.1. Resultados de fisisorción de nitrógeno.....	VI-7
VI.2.1.2.2. Composición química.....	VI-9
VI.2.2. Caracterización de la acidez	VI-10
VI.2.2.1. Densidad y fuerza de sitios ácidos: TPD de NH ₃	VI-10
VI.2.2.2. Naturaleza de los sitios ácidos: IR de piridina	VI-12
VI.2.3. Caracterización de propiedades básicas	VI-16
VI.2.3.1. Densidad y fuerza de sitios básicos: TPD de CO ₂	VI-16
VI.2.3.1. Naturaleza de los sitios básicos: IR de CO ₂	VI-20
VI.3. Conclusiones del capítulo VI.....	VI-24
VI.4. Referencias del capítulo VI	VI-26

CAPÍTULO VI: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES ACIDO – BASE

VI.1. Selección inicial de los catalizadores óxidos mixtos de Mg y Al

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de los catalizadores con sitios duales en la alquilación de m-cresol y compararlos con los catalizadores ácidos estudiados en los capítulos IV y V, se decidió preparar, caracterizar y ensayar en reacción óxidos mixtos de Mg y Al con distintas relaciones Mg/Al y con fines comparativos también se prepararon con el mismo método los óxidos puros MgO y Al₂O₃. El método de preparación utilizado fue el de coprecipitación que fue descrito en el capítulo III.

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

Catalizadores de Mg-Al:

- MgO
- HTC-5: óxido mixto de Mg/Al=5
- HTC-2: óxido mixto de Mg/Al=2
- HTC-1: óxido mixto de Mg/Al=1
- Al₂O₃

VI.2. Caracterización de los catalizadores

VI.2.1. Estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas

VI.2.1.1. Difracción de Rayos X

La estructura cristalina de las muestras empleadas se analizó por Difracción de Rayos X (DRX).

VI.2.1.1.1. DRX de los precursores de los óxidos mixtos (HT)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes en las muestras sintetizadas por coprecipitación. Los espectros obtenidos se muestran en la figura VI – 1. Espectros similares para muestras de Mg-Al obtenidos por coprecipitación y por sol-gel han sido informados por varios autores [1-2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

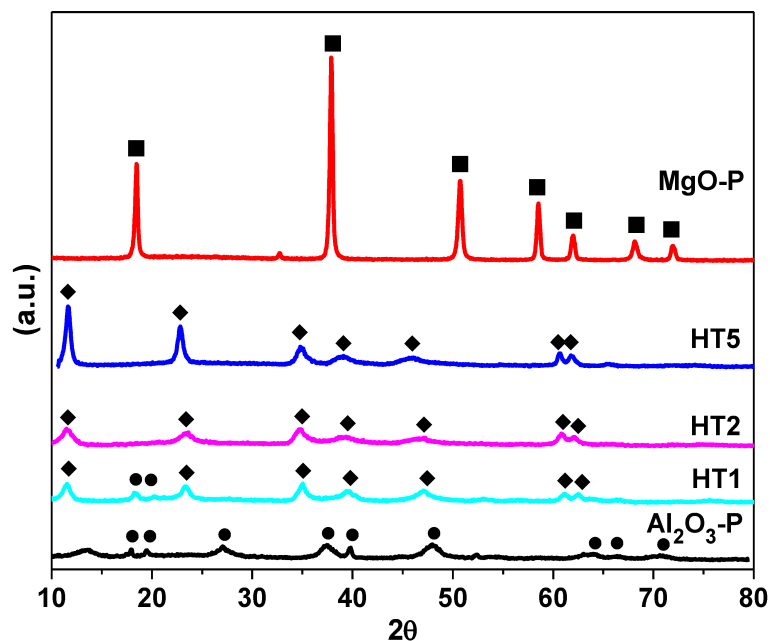


Figura VI-1. Espectro de difracción de rayos X para los precursores de Mg-Al tipo hidrotalcita. (♦) Hidrotalcita ASTM 14-191; (■) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Brucita ASTM 7-239; (●) $\text{Al}(\text{OH})_3$ Bayerita ASTM 20-11.

En los precursores de los óxidos puros obtenidos por este método se observó para el MgO-P la presencia de la fase Brucita (ASTM 7-239) únicamente lo cual concuerda con lo esperado y que ha sido encontrado por otros autores [6, 8], Como ya se ha informado [8] en el precursor Al₂O₃-P la única fase observada fue la Bayerita (ASTM 20-11).

En el caso de los precursores de óxidos mixtos de R= 5, 2 y 1 se observó la presencia de la fase hidrotalcita (ASTM 14-191), además en HT1 se detectó la presencia de bayerita [8]. En las hidrotalcitas las fases identificadas concuerdan con lo informado en trabajos anteriores [2, 3, 6-8].

A partir de los DRX obtenidos para las hidrotalcitas, cuya estructura se ajusta a la celda hexagonal usando el grupo espacial 3R en simetría trigonal, se calcularon los valores (a_0 y c_0) del parámetro de red. Se utilizó la expresión $a_0 = 2d_{(110)}$ y $c_0 = (3/2) (d_{(003)} + 2d_{(006)})$. Los parámetros calculados se resumen en la tabla VI-1.

Tabla VI-1. Caracterización por DRX.

Muestras	R=Mg/Al	Fases	Parametro de red	
			a_0 (Å)	c_0 (Å)
MgO-P	-	Brucita	3.151	-
HT5	5	Hidrotalcita	3.098	24.187
HT2	2	Hidrotalcita	3.041	22.914
HT1	1	Hidrotalcita	3.029	22.881
Al ₂ O ₃ -P	-	Bayerita	-	-

En la tabla se puede observar que el parámetro de red a_0 y c_0 disminuyen con el aumento del contenido de Al. Este efecto de contracción se explica por el reemplazo de cationes Mg²⁺ con radio iónico de 0.65 Å que ocupan los sitios octaédricos dentro de la capa brucita por cationes más pequeños de Al³⁺ con radio iónico de 0.50 Å, lo cual fue

informado por varios autores [5, 9]. Además, la disminución del parámetro c_0 es debido al incremento de la atracción electrostática entre la carga positiva de la capa Brucita y la intermedia. El valor de c_0 es una función de la naturaleza de los aniones de la capa intermedia entre las capas Brucitas y para algunas hidrotalcitas del estado de hidratación [5, 10].

VI.2.1.1.2. DRX de los óxidos mixtos (HTC)

En la figura VI – 2 se observan los espectros de difracción de rayos X para los óxidos mixtos de Mg-Al y los óxidos puros de Mg y de Al, los cuales fueron obtenidos por descomposición térmica de los precursores en atmósfera de nitrógeno a 673 K. Los espectros obtenidos concuerdan con los que se han informado previamente [4-7, 11, 12].

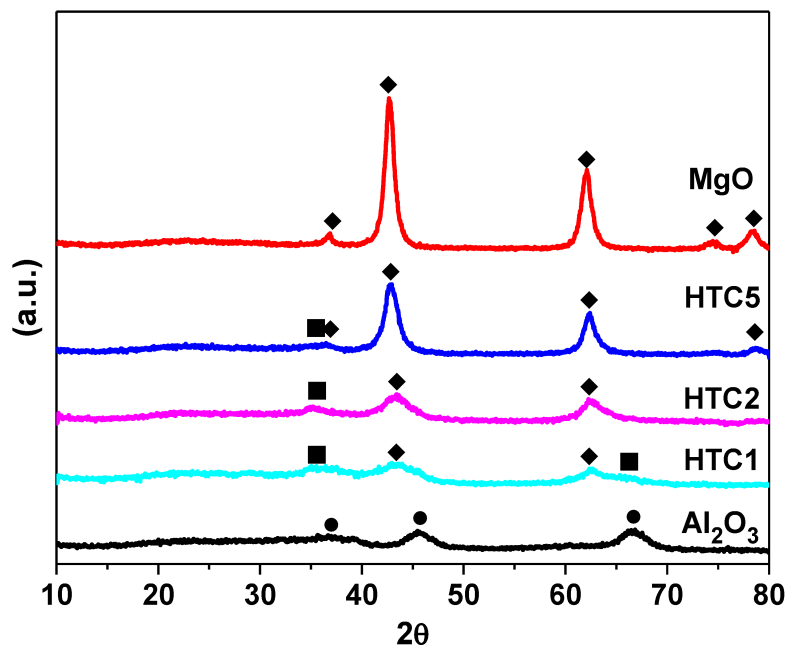


Figura VI-2. Espectro de difracción de rayos X para los óxidos de Mg-Al. (♦) MgO Periclase ASTM 4-0829; (■) $MgAl_2O_4$ ASTM 21-1152; (●) γ - Al_2O_3 ASTM 10-425.

Se puede observar que en todos los óxidos mixtos se encuentra presente la fase del MgO en su forma periclase (ASTM 4-0829), no observándose la presencia de fase hidróxido, lo cual indica que en el tratamiento térmico se eliminó toda la fase hidróxido presente.

En los óxidos mixtos de mayor relación Mg/Al, la fase de MgO es marcadamente de mayor intensidad. En los tres óxidos mixtos se pudo identificar la fase de la espinela $MgAl_2O_4$ (ASTM 21-1152) sin la presencia de la fase hidrotalcita. Varios autores [3, 13, 14, 15, 16] reportaron que la fase estable de $MgAl_2O_4$ presenta un estructura de espinela en la cual parte del catión Al^{3+} posee coordinación tetraédrica. Este cambio parcial de la posición octaédrica a tetraédrica al descomponer el precursor de la forma hidrotalcita que da origen al óxido, ha sido verificado mediante experiencias de resonancia magnética nuclear (NMR) [7, 8]. Por otro lado no se encontró la presencia de fase AlO_x , lo que estaría indicando que el catión Al^{3+} se encontraría asociado a la estructura del MgO en las tres diferentes relaciones de óxidos sintetizados.

En el Al_2O_3 se identificó la fase $\gamma-Al_2O_3$ (ASTM 10-425) únicamente, notándose que la fase hidróxido fue eliminada de la red cristalina [11].

En la tabla VI-2 se reportan los resultados del parámetro de red a_0 y el tamaño de cristal obtenidos a partir del análisis de los DRX. El tamaño de cristal se determinó mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación VI-1) y el parámetro de red a_0 se determinó para la fase MgO en el plano de reflexión (200) mediante la expresión $a_0 = 2d_{(200)}$.

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación VI-1}$$

Donde:

L : tamaño del cristal (Å)

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

k : constante de Scherrer, para cristales de geometría esférica se toma 0.9

$B_{1/2}$: ancho del pico de difracción a la altura media (radianes)

θ : ángulo de difracción (grados)

Tabla VI-2. Caracterización por DRX.

Muestras	R=Mg/Al	Fases	Tamaño de cristal, (Å)	Parametro de red, a_0 (Å)
MgO	-	MgO periclase	77	4.226
HTC5	5	MgO periclase	79	4.226
HTC2	2	MgO periclase	43	4.163
HTC1	1	MgO periclase	53	4.145
Al₂O₃	-	γ -Al ₂ O ₃	42	-

Se puede observar que el tamaño de cristal en los óxidos mixtos, disminuye con el aumento del aluminio, esto concuerda con lo informado previamente por otros autores [15, 16]. El parámetro de red disminuye levemente en las muestras HTC2 y HTC1, esto se debe al aumento del contenido Al que altera la celda unitaria de MgO periclase como fue observado por Corma et al. [3].

VI.2.1.2. Propiedades fisicoquímicas de los óxidos mixtos y sus precursores

VI.2.1.2.1. Resultados de fisorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción de N_2 obtenidas para los óxidos mixtos de relación $Mg/Al=5, 2$ y 1 se presentan en la figura VI-3.

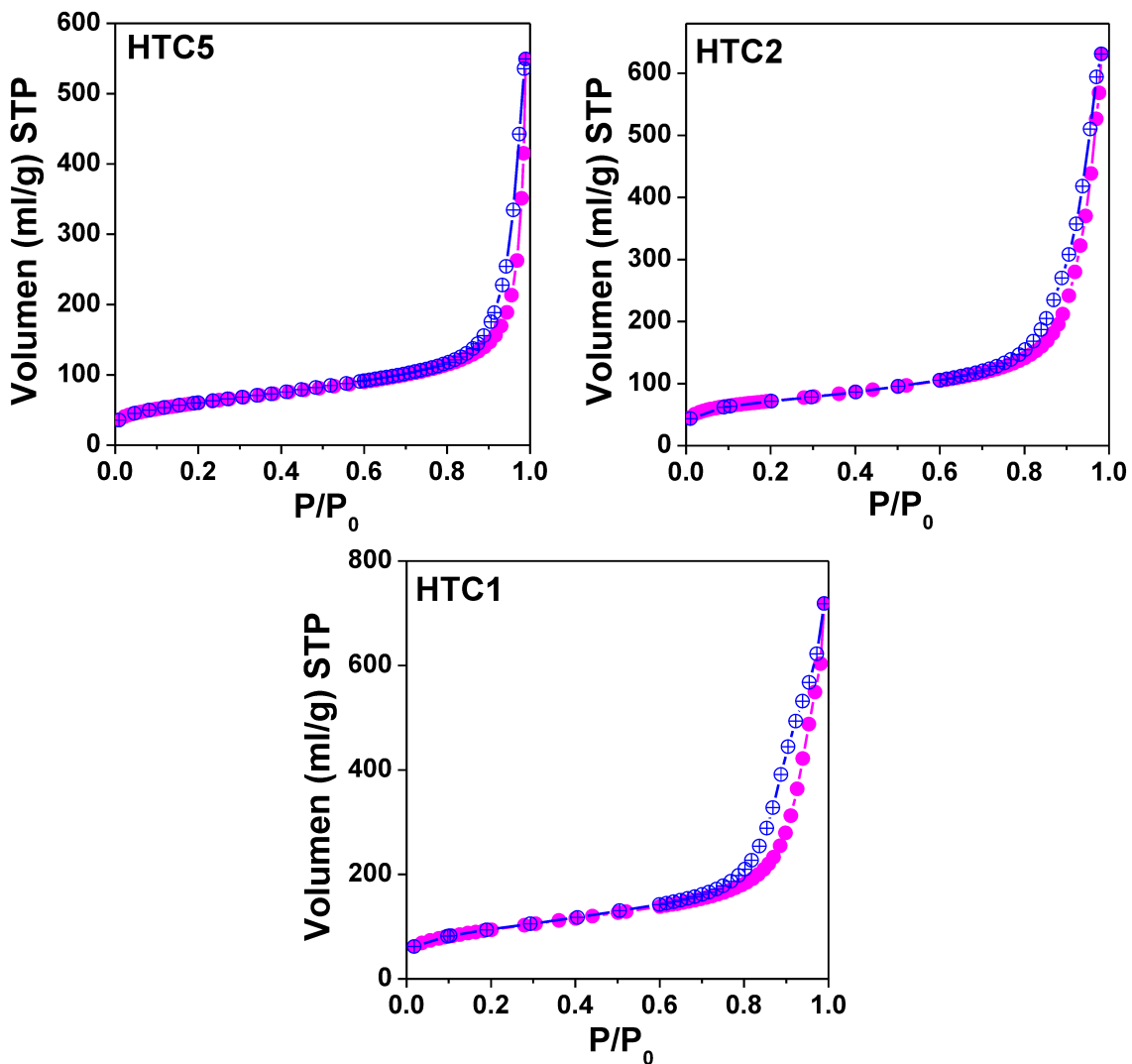


Figura VI-3. Isothermas de HTC5, HTC2 y HTC1

Se puede observar en las gráficas que las isothermas de los tres óxidos mixtos son similares. Presentan la forma típica de la isoterma tipo IV característica de materiales mesoporosos y macroporosos. Estos resultados concuerdan con lo informado por Bogni et al. [6] para óxidos mixtos de relaciones Mg/Al entre 8 y 1. En los tres óxidos

se puede observar la presencia de un loop de histéresis típico de materiales mesoporosos, indicando la presencia de poros grandes, relacionado directamente con el volumen de dichos poros. A medida que el contenido de aluminio aumenta el tamaño del loop de histéresis es mayor, indicando un mayor volumen de poros. Según la clasificación IUPAC para loops de histéresis, las muestras HTC5 y HTC2 presentarían un loop similar de tipo H1 característico de mesoporos con distribución uniforme de poros mientras que HTC1 presenta un loop de tipo H2 característico de los óxidos. En estos materiales las estructuras son complejas y tienden a estar formadas por redes de poros de diferentes tamaños y formas interconectados.

A partir de los datos de fisisorción de N_2 utilizando la teoría de BET se calcularon las áreas superficiales específicas de los óxidos mixtos, MgO y Al_2O_3 . Los resultados se muestran en la Tabla VI-3.

Se observa un incremento en el área superficial de los óxidos mixtos a medida que aumenta la cantidad de aluminio, desde 210 a 329 m^2/g que ha sido previamente informado en la literatura [16] y que puede ser explicado por un aumento de la concentración de iones CO_3^{2-} para compensar las cargas positivas netas generadas en la capa brucita (la sustitución del Mg^{2+} por el Al^{3+} en la estructura brucita genera una carga neta positiva por cada catión Al). Durante la descomposición térmica de la hidrotalcita, precursor del óxido mixto, se forman H_2O y CO_2 por pérdida de OH de la capa brucita y por decarboxilación de los carbonatos y la difusión de estos gases desde el interior del sólido genera abundante cantidad de poros. Un aumento de los iones CO_3^{2-} en los precursores con mayor contenido de Al provoca una mayor cantidad de CO_2 durante el tratamiento térmico. Esto también concuerda con lo observado en la isoterma del óxido mixto de mayor contenido de Al (HTC1), cuyo loop de histéresis es el de mayor tamaño indicando el mayor volumen de poros en este material.

El diámetro medio de poro de los óxidos mixtos se calculó a partir de las isotermas de N₂ utilizando el método BJH según se describió en el capítulo III. Los valores hallados, entre 136 y 230 Å, indican que estos sólidos, como se ha indicado previamente, son mesoporosos. Los óxidos mixtos HTC2 y HTC1 presentaron tamaño de poros similares, siendo de 136 y 150 Å respectivamente; mientras que el HTC5 posee un diámetro medio de poros mayor, de 230 Å.

VI.2.1.2.2. Composición química

En la tabla VI – 3 se presentan los resultados de la composición química determinados para los óxidos de Mg – Al, los cuales se obtienen por descomposición térmica de sus respectivos precursores a 673 K.

Tabla VI-3. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

Muestras	R=Mg/Al	Mg (% en peso)	Al (% en peso)	K (% en peso)	Sg (m ² /g)	\bar{d}_p (Å)
MgO	-	-	-	0.01	254	-
HTC5	5.17	25	5.8	0.03	210	230
HTC2	2.22	20	10	0.04	250	136
HTC1	0.90	13	16	0.08	329	150
Al₂O₃	-	-	-	0.06	303	-

El contenido de potasio en los óxidos en todos los casos es inferior al 0.1 %, lo que confirma que los iones K⁺ fueron efectivamente eliminados en la operación de lavado de los precursores obtenidos por coprecipitación.

Se pudo comprobar que las relaciones (R) de Mg/Al obtenidas son cercanas a las teóricas, lo cual indica la confiabilidad del método de preparación.

VI.2.2. Caracterización de la acidez

VI.2.2.1. Densidad y fuerza de sitios ácidos: TPD de NH₃

La densidad y fuerza de sitios ácidos se cuantificó por desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD de NH₃). En la figura VI – 4 se muestran los perfiles de TPD, los cuales se realizaron a una velocidad de calentamiento de 10 K/min. A diferencia de los ensayos en los catalizadores ácidos, la saturación y el barrido con NH₃ se realizó a temperatura ambiente debido a que se conoce que estos sólidos presentan una acidez más débil que los catalizadores ácidos utilizados en esta tesis. Los perfiles de TPD de la Al₂O₃ y el óxido mixto HTC1 presentan un pico de desorción a bajas temperaturas (aproximadamente 450 K) y una amplia zona de desorción a mayores temperaturas que se extiende entre 500 y 700 K. Los perfiles del MgO y los óxidos HTC2 y HTC5 presentan un pico asimétrico cuyo máximo se sitúa cercano a los 500 K. Por deconvolución e integración de los perfiles de TPD presentados en la figura IV-4 se obtuvo la densidad de los sitios ácidos débiles (temperatura de desorción menor a 550 K) y fuertes (por encima de 550 K).

En la tabla VI – 4 se informan los valores de la integración de las áreas expresados por gramo de catalizador. Como es esperable, el óxido de magnesio presentó la menor densidad total de sitios ácidos y particularmente una escasa cantidad de sitios ácidos de mayor fuerza. En los óxidos mixtos, a medida que aumenta el contenido de aluminio se incrementó tanto la densidad total de sitios ácidos como la fuerza de los mismos. El incremento de la densidad de sitios ácidos fuertes con el contenido de Al también ha sido observado por otros autores [16].

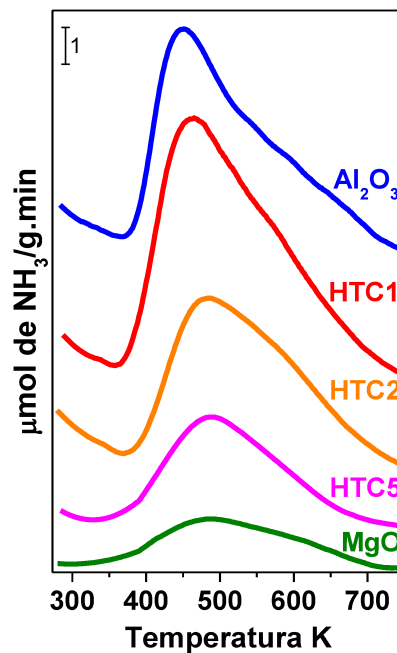


Figura VI-4. Perfiles de desorción de NH_3 a temperatura programada

Tabla VI-4. Propiedades ácidas de los catalizadores

Catalizador	TPD de NH_3			
	$\mu\text{mol/g}$		$\mu\text{mol/m}^2$	
	Sitios débiles	Sitios fuertes	Densidad Total	Densidad Total
MgO	18	9	27	0.11
HTC5	21	31	52	0.25
HTC2	26	59	85	0.34
HTC1	44	83	127	0.39
Al_2O_3	38	70	108	0.36

Varios autores [5, 16] sostienen que los sitios que desorben NH_3 a temperatura menor a 550 K (sitios débiles) son sitios ácidos de Brønsted mientras que los sitios fuertes (que desorben a mayor temperatura) corresponden a sitios ácidos de Lewis, ambos autores se basan en el estudio de Shen et al. [14] quienes realizaron experiencias sobre óxidos simples de MgO, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un óxido mixto de relación Mg/Al=3,

realizando IR y mediciones calorimétricas adsorbiendo NH_3 . En la presente tesis, para discernir cuál es la naturaleza de los sitios ácidos presentes en los sólidos estudiados que pueden ser activos en la reacción (es decir si los sitios ácidos son Brønsted o Lewis), se realizaron experiencias de IR de piridina debido que el NH_3 , por ser una base de mayor fuerza que la piridina, se adsorbe fuertemente en sitios de naturaleza débil. Los resultados con piridina son informados en el siguiente ítem.

VI.2.2.2. Naturaleza de los sitios ácidos: IR de piridina

La naturaleza de los sitios ácidos de los catalizadores se determinó mediante espectroscopia IR utilizando piridina como molécula sonda. Varios autores [7,17- 22] 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} . Las vibraciones de estiramiento de las moléculas de piridina enlazada en forma coordinativa a los sitios ácidos de Lewis aparecen en las regiones entre 1630 – 1600 cm^{-1} (ν_{8a}) y entre 1450 – 1440 cm^{-1} (ν_{19b}). La piridina enlazada a sitios ácidos de Brønsted (catión piridinio) presenta bandas a 1640 cm^{-1} (ν_{8a}) y 1540 cm^{-1} (ν_{19b}) [19-21].

En las figuras VI – 5, VI – 6 y VI – 7, se muestran los espectros obtenidos para los diferentes óxidos luego de evacuar la piridina a 298 K, 373 K y 473 K, respectivamente. En ninguno de los espectros se observaron las bandas correspondientes a la piridina adsorbida sobre sitios ácidos tipo Brønsted. La ausencia de este tipo de sitios en experiencias de IR de piridina en óxidos mixtos de Mg y Al ha sido previamente informado por Prescott et al. [7].

En todos los espectros se halla presente la banda a 1445-1450 cm^{-1} correspondiente a piridina enlazada a sitios de naturaleza Lewis. Se observa un corrimiento de esta banda hacia mayores frecuencias con la incorporación de Al. La banda en el MgO se halla a 1445 cm^{-1} , valores característicos de la adsorción sobre Mg^{+2} , según lo observado en trabajos previos [21, 7], mientras que para Al_2O_3 la frecuencia de esta banda es de 1450 cm^{-1} que corresponde a piridina adsorbida coordinativamente sobre Al^{+3} . La vibración ν_{8a} (banda en la zona de 1600 -1640 cm^{-1}) es una banda muy sensible a la fuerza del enlace (la frecuencia aumenta con la fuerza) y nos aporta más datos sobre las especies superficiales formadas. Luego de evacuar a 298 K, el espectro obtenido con Al_2O_3 presenta en esta zona bandas a 1600, 1615 y un pequeño hombro a 1622 cm^{-1} que pueden asignarse según la bibliografía consultada [21] a sitios ácidos presentes en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

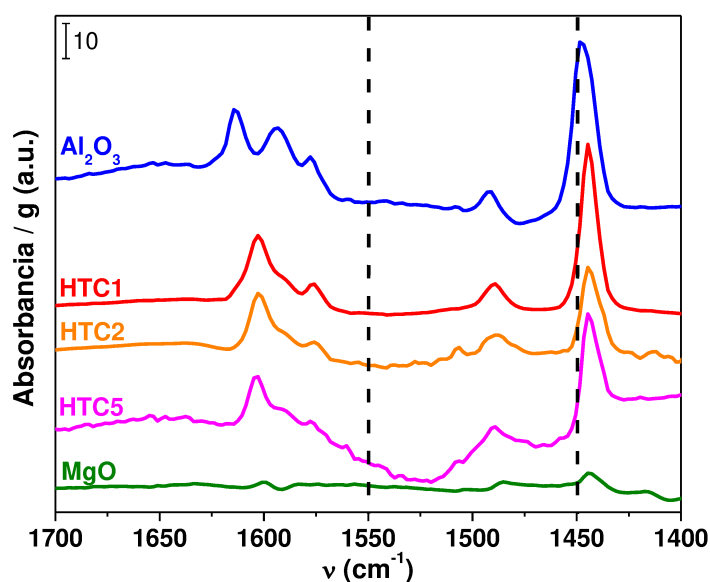


Figura VI – 5. Espectros IR de piridina adsorbida y evacuada a 298 K por 0.5 h.

Al evacuar a mayores temperaturas, la banda a 1600 cm^{-1} desaparece indicando que esta banda está asociada a una interacción más débil. En los espectros de los óxidos mixtos se observan bandas a 1600 y 1615 cm^{-1} que pueden asignarse a $\text{Al}^{3+}(\text{IV})$ y 1608 cm^{-1} correspondiente a piridina adsorbida a Mg^{2+} en coordinación tetraédrica [21].

En la figura VI – 6 se puede observar la presencia de piridina adsorbida tanto en el óxido de aluminio como sobre los óxidos mixtos, mientras que no se ha retenido piridina sobre MgO luego de evacuar a esta temperatura, ya que este sólido posee una acidez muy débil.

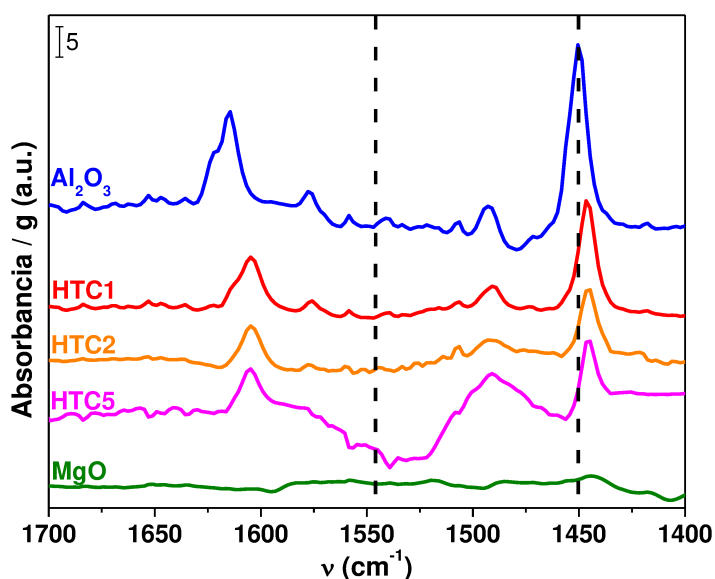


Figura VI – 6. Espectros IR de piridina adsorbida 298 K y evacuada a 373 K por 0.5 h.

En la figura VI – 7, se puede ver en los espectros realizados a una temperatura de evacuación de 473 K que se encuentra presente una concentración considerable de piridina retenida sobre sitios Lewis en la alúmina, siendo sitios de naturaleza Lewis fuertes.

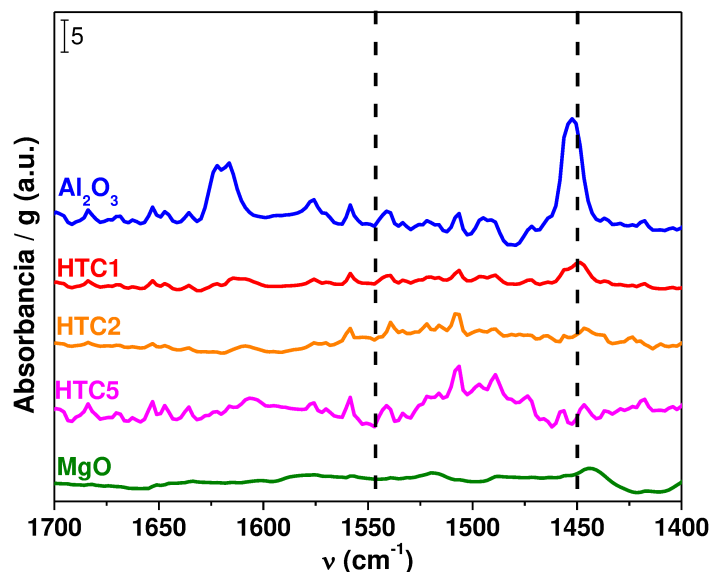


Figura VI – 7. Espectros IR de piridina adsorbida 298 K y evacuada a 473 K por 0.5 h.

Por integración de las bandas a $1440\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ y 1540 cm^{-1} se obtuvieron las concentraciones de sitios Lewis y Brønsted, respectivamente. Los valores obtenidos son incluidos en la tabla VI – 5 expresados como área por gramo de sólido. Como se observó en los espectros, los únicos sitios que presentan estos sólidos son de naturaleza Lewis. Similarmente a lo observado en los resultados de TPD de NH_3 , la concentración de sitios ácidos (Lewis) se incrementa con la cantidad de aluminio en el sólido, cómo así también la fuerza de los mismos. Esto último puede deducirse de la cantidad de piridina retenida luego de la evacuación a 373 K y 473 K. Si hacemos la relación entre la concentración de piridina retenida a 373 y 298 K, HTC5 retiene un 30 %, HTC1 retiene un 38 %, mientras que Al_2O_3 retiene un 50 %. Si hacemos la misma relación pero entre 473 K y 298 K, HTC5 retiene 4.5 %, HTC1 retiene 7.5 %, mientras que Al_2O_3 retiene un 26.4 %.

Tabla VI – 5. IR de piridina - Sitios Lewis y Brønsted

Catalizador	IR Piridina Área/g					
	T _{desorción} =298 K		T _{desorción} =373 K		T _{desorción} =473 K	
	Sitios Lewis	Sitios Brønsted	Sitios Lewis	Sitios Brønsted	Sitios Lewis	Sitios Brønsted
MgO	54	-	39	-	11	-
HTC5	319	-	94	-	14	-
HTC2	299	-	113	-	18	-
HTC1	493	-	191	-	37	-
Al₂O₃	724	-	362	-	191	-

VI.2.3. Caracterización de propiedades básicas

Las propiedades básicas fueron caracterizadas utilizando dos técnicas: TPD de CO₂ para determinar la densidad y fuerza de los sitios básicos, e IR de CO₂ con el objetivo de estudiar la naturaleza de los mismos.

VI.2.3.1. Densidad y fuerza de sitios básicos: TPD de CO₂

La densidad de sitios básicos superficiales y la distribución de fuerza básica se investigaron por desorción a temperatura programada (TPD) de CO₂. Esta técnica fue utilizada por varios autores para caracterizar los sitios básicos. Si bien la técnica es similar, se utilizaron diferentes formas de cuantificar el CO₂ desorbido, desde un metanador para transformarlo en CH₄ y luego cuantificarlo con un detector FID [15, 16], utilizando un espectrómetro de masas MS [5] e incluso utilizando un detector de TCD [11], aunque por este último método es más incierto ya que las diferencias de conductividad entre la referencia y la corriente de gas de salida del reactor puede deberse no sólo a la presencia de CO₂ sino también de otros compuestos (incluso agua).

En la figura VI – 8, se grafica un perfil de TPD de CO₂ para el óxido de Mg en el cual se puede observar claramente la presencia de tres zonas de desorción: a bajas temperaturas (máximo situado a aproximadamente 400 K), temperaturas medias (450-500 K) y un pico a elevadas temperaturas (máximo a 550 K). De la deconvolución de este perfil pueden determinarse los sitios de fuerza débil, media y fuerte, respectivamente.

Comparando los resultados de TPD de CO₂ y de IR de CO₂ y teniendo en cuenta referencias bibliográficas fue posible concluir que los picos de desorción están asociados al carbonato unidentado, bidentado y bicarbonato. En efecto, se determinó que la formación del carbonato unidentado requiere de aniones oxígeno de bajo número de coordinación (sitios básicos fuertes), como el caso del MgO puro. Sobre las muestras enriquecidas en magnesio, el carbonato bidentado se forma sobre sitios ácido-base en pares como Mg²⁺-O²⁻ (sitios básicos de fuerza intermedia), mientras que sobre muestras con mayor contenido de aluminio la especie bidentada tiene mayor probabilidad de formarse sobre pares Al³⁺-O²⁻. La formación de la especie bicarbonato sobre los óxidos simples de MgO, Al₂O₃ y los óxidos mixtos de Mg-Al involucra grupos hidroxilos superficiales que pueden ser considerados como sitios básicos débiles en las muestras enriquecidas de Mg [16].

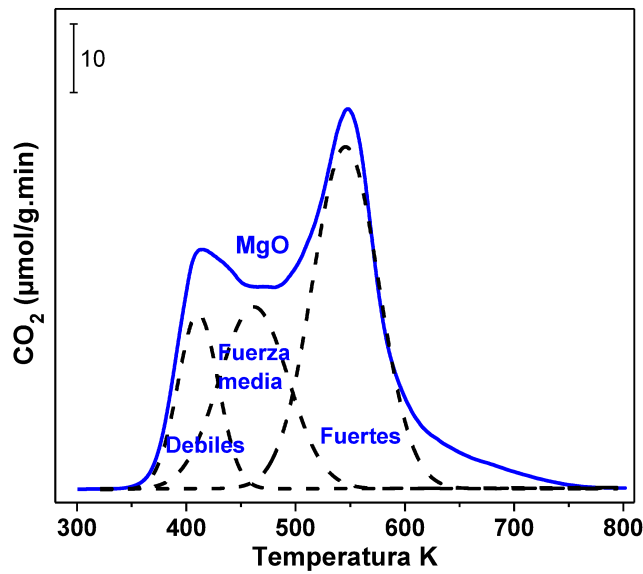


Figura VI – 8. Deconvolucion de perfil de desorcion de CO₂ a temperatura programada sobre oxido MgO.

En la figura VI – 9, se presentan los perfiles de los TPD de CO₂ para los diferentes óxidos preparados por coprecipitación.

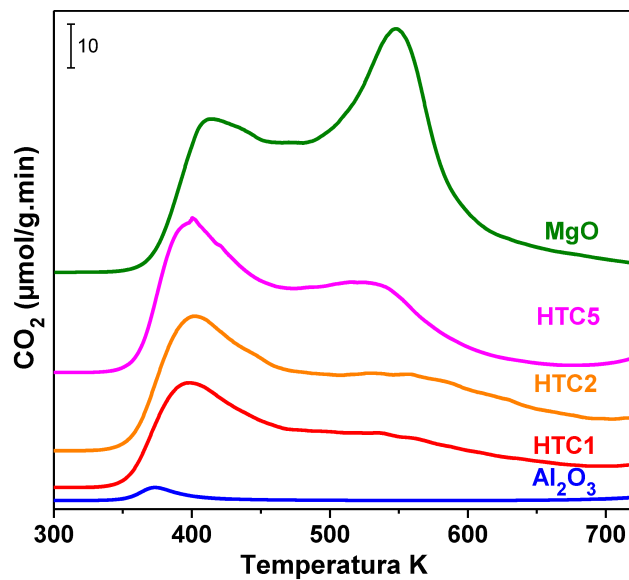


Figura VI – 9. Perfiles de desorción de CO₂ a temperatura programada.

Como ya se mencionó el MgO presenta los tres tipos de sitios básicos, los cuales se relacionan con carbonato unidentado (fuerte), bidentado (fuerza media) y bicarbonato (débil). El agregado de aluminio modificó la naturaleza, densidad y fuerza de los sitios básicos, a medida que aumenta el contenido de Al, desaparecen primero los sitios básicos fuertes y en segundo lugar los sitios básicos de fuerza media. Notándose que en el óxido simple de aluminio únicamente existen sitios básicos de fuerza débil los cuales están asociados a la especie bicarbonato unido a los grupos OH.

En la tabla VI – 6 se incluyen los resultados de la densidad de los sitios básicos obtenidos luego de deconvolucionar e integrar los perfiles de TPD de CO₂.

Tabla VI – 6. Propiedades básicas de los catalizadores

Catalizador	Sitios básicos ($\mu\text{mol de CO}_2/\text{g}$)			
	Total	Débil	Fuerza media	Fuerte
MgO	635	106	189	340
HTC5	427	152	116	159
HTC2	426	158	92	175
HTC1	318	132	96	90
Al₂O₃	12	12	0	0

La densidad de los sitios básicos fuertes y totales disminuye en la serie de óxidos con el aumento del contenido de aluminio. Mientras que los únicos sitios presentes en el óxido de aluminio son sitios básicos débiles, en los óxidos mixtos los sitios fuertes, medios y débiles presentan concentraciones similares y en el MgO predominan los sitios básicos fuertes. Estos resultados coinciden con lo que se ha observado en trabajos anteriores [16]. Sin embargo, Bolognini et al. [11] informaron la presencia de sitios básicos fuertes sobre Al₂O₃, aunque posiblemente se deba a que la desorción de CO₂

asignada a sitios básicos fuertes corresponda en realidad al desprendimiento de agua del sólido detectado por el TCD utilizado como detector en sus experiencias.

VI.2.3.1. Naturaleza de los sitios básicos: IR de CO₂

Las experiencias de IR de CO₂ preadsorbido se llevaron a cabo sobre los óxidos simples y los óxidos mixtos de Mg-Al. El objetivo es obtener información sobre los cambios en los sitios básicos a medida que cambia la composición de los óxidos mixtos con el agregado de aluminio a la red del MgO. Las especies carbonato que se forman sobre este tipo de muestras por interacción del CO₂ con los sitios básicos de la superficie son: carbonato unidentado, carbonato bidentado y bicarbonato. La formación de carbonato unidentado requiere la presencia de sitios fuertemente básicos sobre la superficie, la presencia de carbonato bidentado involucra a dos tipos de sitios (sitios ácidos débiles de Lewis y sitios moderadamente básicos de Brønsted) y la formación de bicarbonato requiere sitios básicos de naturaleza débil (grupos OH) [16]. En la figura VI – 10 se muestran las bandas de IR de CO₂ adsorbido sobre los distintos tipos de sitios presente en la superficie de óxidos básicos del tipo MgO [17, 23].

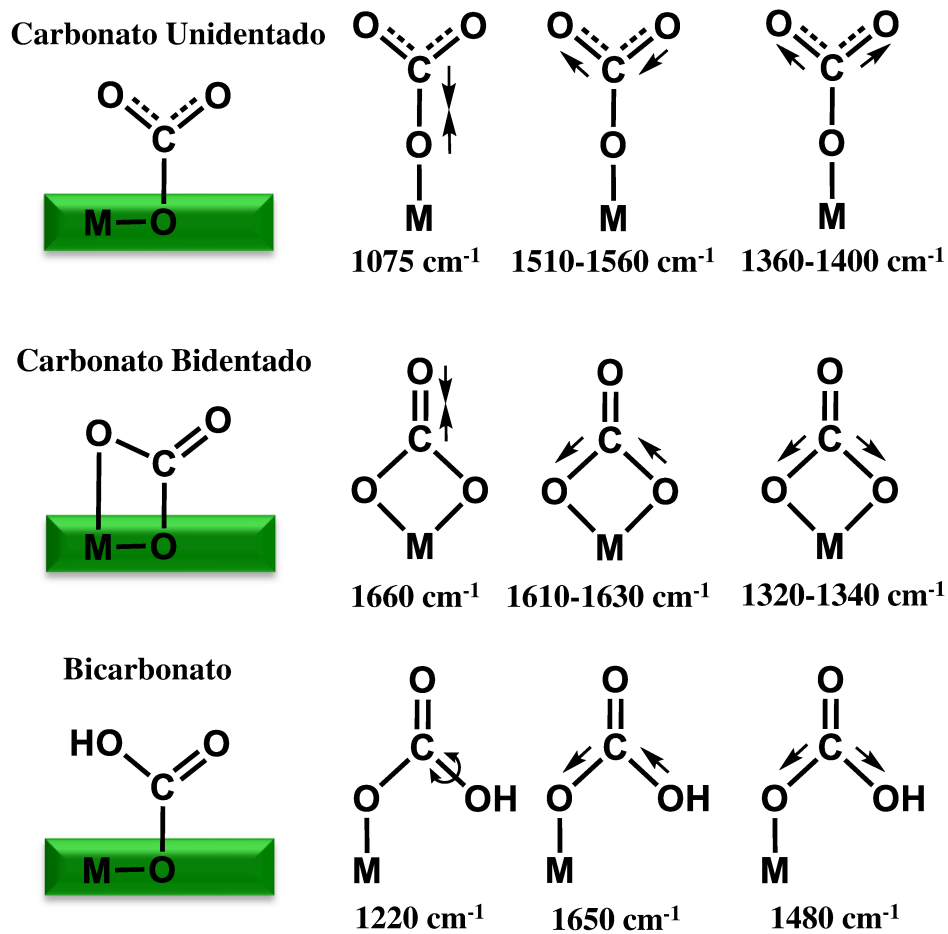


Figura VI – 10. Especies superficiales de adsorción de CO_2 sobre un sólido básico del tipo MgO .

En la figura VI – 11, se graficaron los IR de CO_2 para los óxidos simples de Mg y Al y para los diferentes óxidos mixtos de Mg-Al luego de evacuar el CO_2 a temperaturas ambiente.

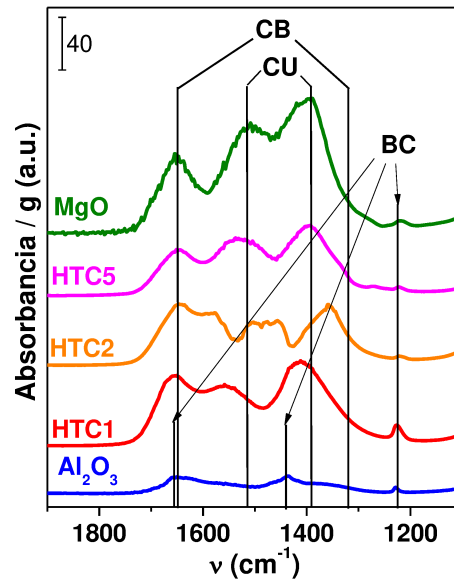


Figura VI – 11. Espectros IR CO₂ adsorbida y evacuada a 298 K por 0.5 h [CB=carbonato bidentado, CU=carbonato unidentado, BC=bicarbonato].

En este espectro se puede observar la presencia de las tres especies en el MgO y en los tres óxidos mixtos, mientras que en el óxido de aluminio se detecta únicamente la presencia de la especie bicarbonato indicando la presencia de sitios básicos débiles únicamente.

En la figura VI – 12 se muestran los espectros para una temperatura de evacuación de 373 K.

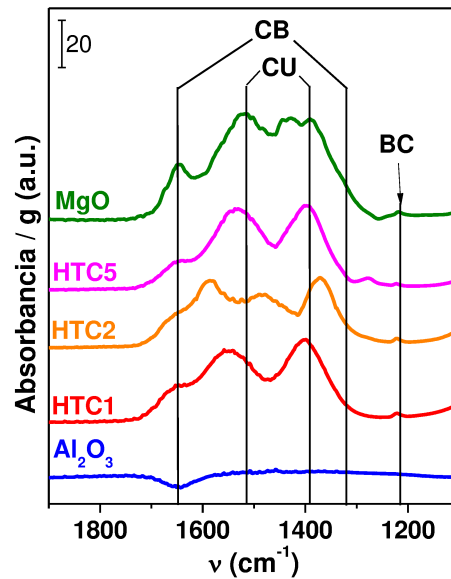


Figura VI – 12. Espectros IR CO₂ adsorbida a 298 K y evacuada a 373 K por 0.5 h [CB=carbonato bidentado, CU=carbonato unidentado, BC=bicarbonato].

Como se mencionó anteriormente luego de evacuar a 373 K, se puede observar que la especie bicarbonato asociada a los sitios básicos débiles prácticamente desaparece en todos los óxidos, mientras que las bandas del carbonato unidentado y bidentado disminuyeron su intensidad si se compara con lo observado a 298 K. En concordancia con lo informado en la bibliografía [24] la presencia de la especie carbonato bidentado evidencia sitios básicos de fuerza intermedia.

En la figura VI – 13, se grafican los espectros para una temperatura de evacuación de 473 K.

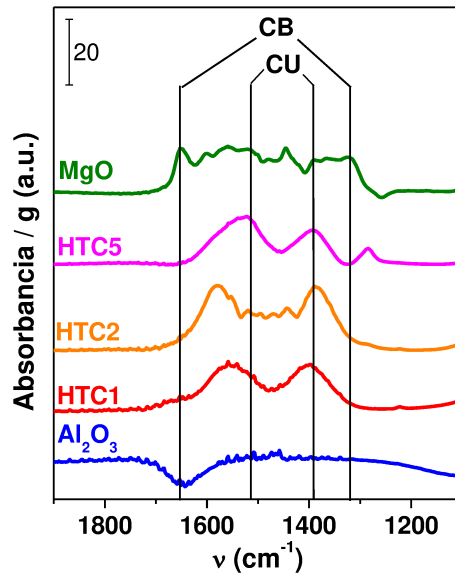


Figura VI – 13. Espectros IR CO₂ adsorbida a 298 K y evacuada a 473 K por 0.5 h [CB=carbonato bidentado, CU=carbonato unidentado, BC=bicarbonato].

En el MgO se detecta la presencia tanto del carbonato unidentado como el bidentado, aunque disminuyen con respecto al espectro obtenido luego de evacuar a 373 K. En los óxidos mixtos se observa un solapamiento de las bandas que genera un corrimiento de la especies, carbonato unidentado y bidentado.

VI.3. Conclusiones del capítulo VI

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización de los óxidos mixtos de Mg y Al de relaciones Mg/Al 5, 2 y 1 y los óxidos simples de magnesio y de aluminio.

Respecto a la estructura cristalina se detectó la presencia de la fase hidrotalcita en los precursores de los óxidos mixtos. Luego del tratamiento térmico, las fases presentes fueron la fase de MgO periclase y la fase espinela de MgAl₂O₄. Del parámetro de red del MgO periclase, se observó que a medida que aumenta el contenido de

aluminio disminuye el parámetro de red debido a la introducción del aluminio a la red cristalina del MgO.

En cuanto a las propiedades texturales se pudo apreciar que los óxidos mixtos presentaron isotermas de tipo IV en la adsorción y desorción de nitrógeno, correspondiente a sólidos mesoporosos, y se observó un aumento del volumen de poros a medida que se incrementa el contenido de aluminio con el consiguiente aumento en la área específica superficial.

Del estudio realizado de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos de estos materiales se puede afirmar que tanto los óxidos mixtos como los simples presentan únicamente sitios ácidos superficiales de naturaleza Lewis. Además, la densidad total y la fuerza de los sitios ácidos se incrementó con el contenido de Al.

A partir de los resultados de TPD e IR de CO₂ se pudo concluir que sobre el MgO y los óxidos mixtos se encuentran presente los tres tipos de sitios básicos, unidentado (fuerte), bidentado (fuerza media) y bicarbonato (débil) aunque en diferentes concentraciones. Tanto la densidad de sitios básicos totales como la fuerza disminuye con el incremento del contenido de Al en los óxidos mixtos. En el óxido de Al solo se detectaron por IR bandas asociadas al bicarbonato que es la especie que se forma de la adsorción de CO₂ sobre sitios básicos débiles. Esto concuerda con los resultados de TPD de CO₂ donde sólo se observó un pico a bajas temperaturas sobre este sólido.

VI.4. Referencias del capítulo VI

- [1] D. Tichit, M. H. Lhouty, A. Guida, B. H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone, *J. Catal.* 151 (1995) 50.
- [2] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, *J. Catal.* 225 (2004) 316.
- [3] A. Corma, V. Fornés, F. Rey, *J. Catal.* 148 (1994) 205.
- [4] G. Formasari, M. Gazzano, D. Matteuzi, F. Trifiro, A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 10 (1995) 69.
- [5] Piotr Kuśtrowski, Dominika Sułkowska, Lucjan Chmielarz, Alicja Rafalska-Łasocha, Barbara Dudek, Roman Dziembaj, *Micropor. Mesopor. Mat.* 78 (2005) 11.
- [6] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Micropor. Mesopor. Mat.* 66 (2003) 77 – 89.
- [7] Hillary A. Prescott, Zhi-Jian Li, Erhard kemnitz, Annette Trunschke, Jens Deutsch, Heiner Lieske, Aline Auroux, *J. Catal.* 234 (2005) 119.
- [8] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, and C. R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499.
- [9] S. Miyata, *Clay Clay Miner.* 28 (1980) 50.
- [10] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [11] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Catal. Today* 75 (2002) 103.
- [12] F. Cavani, L. Maselli, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 155 (2005) 167.
- [13] A. L. McKenzie, C. T. Fishel, R. J. Davis, *J. Catal.* 138 (1992) 547.
- [14] J. Shen, M. Tu, C. Hu, *J. Solid State Chem* 137 (1998) 295.
- [15] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, and C. R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499.
- [16] V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, *J. Catal.* 215 (2003) 220.
- [17] C. Morterra, G. Ghiotti, F. Boccuzzi, S. Coluccia, *J. Catal.* 51 (1978) 299.
- [18] J. A. Lercher, *React. Kinet. Catal. Lett.* 20 (1982) 409.
- [19] N. Fripiat, R. Conanec, A. Auroux, Y. Laurent, P. Grangte, *J. Catal.* 167 (1997) 543.
- [20] G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 723.
- [21] G. Busca, *Catal. Today* 41 (1998) 191 – 206.

[22] A. Travert, A. Vimont, A. Sahibed-Dine, M: Daturi, J. Lavalley, *App. Catal. A* 307 (2006) 98.

[23] R. Philipp, K. Fujimoto, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9035.

[24] A. A. Davydov, M. L. Shepot'ko and A. A. Budneva, *Kinetics and Catalysis* 35 (1994) 272.

CAPÍTULO VII

RESULTADOS DE REACCIÓN
SOBRE
CATALIZADORES
ACIDO – BASE

CAPÍTULO VII: RESULTADOS DE REACCIÓN SOBRE CATALIZADORES ACIDO – BASE

VII.1. Ensayos catalíticos en condiciones estándares	VII-1
VII.2. Relación de la conversión con la naturaleza de los sitios catalíticos	VII-5
VII.3. Comparación de los resultados catalíticos de los óxidos mixtos a igual conversión.....	VII-6
VII.4. Ensayos variando el tiempo de contacto.....	VII-10
VII.5. Comparación con catalizadores ácidos.....	VII-12
VII.5.1. Comparación de resultados catalíticos con catalizadores ácidos	VII-12
VII.5.2. Reacción del metanol	VII-16
VII.5.3. Mecanismo de reacción propuesto	VII-17
VII.6. Conclusiones del capítulo VII.....	VII-20
VII.7. Referencias del capítulo VII	VII-22

CAPÍTULO VII: RESULTADOS DE REACCIÓN SOBRE CATALIZADORES ACIDO – BASE

VII.1. Ensayos catalíticos en condiciones estándares

Los catalizadores ácido base preparados que se evalúan en este capítulo son:

- MgO
- HTC-5: óxido mixto de relación Mg/Al=5
- HTC-2: óxido mixto de relación Mg/Al=2
- HTC-1: óxido mixto de relación Mg/Al=1
- Al₂O₃

Ensayos previos utilizando un óxido mixto de relación Mg/Al=5 permitieron concluir que estos óxidos no son activos a 523 K y por ello se escogió una temperatura mayor para su evaluación.

Las condiciones de reacción estándares elegidas a fin de comparar el conjunto de catalizadores ácido – base previamente seleccionados son:

- Temperatura de reacción: 673 K
- Presión total: 1 atm
- $W/F_{m-cresol}^0 = 181 \text{ g h mol}^{-1}$ de m-cresol alimentado
- Solución de alimentación de composición molar metanol / m-cresol = 5
- La alimentación llega al reactor en fase gas, diluida en una corriente de N₂ (relación N₂/(m-cresol+metanol) = 37).

En la figura VII-1-A, a modo de ejemplo se muestran los resultados de la conversión de m-cresol ($X_{m-cresol}$), metanol ($X_{metanol}$) y la selectividades (S_i) hacia los distintos productos de la reacción estudiada en función del tiempo de reacción, utilizando un óxido mixto de relación Mg/Al=2 (HTC2) como catalizador, a una temperatura de 673 K. En la figura VII-1-B, se grafica en detalle las selectividades de los tres isómeros de xilenoles formados en reacción, de los cuales el 2,5-xilenol y 2,3-xilenol son debido al ataque del agente alquilante en posición *orto*-, y el 3,4-xilenol es debido al ataque en posición *para*-. La formación del 3,5-xilenol (debido al ataque en el posición *meta*-) no fue apreciada en estos ensayos.

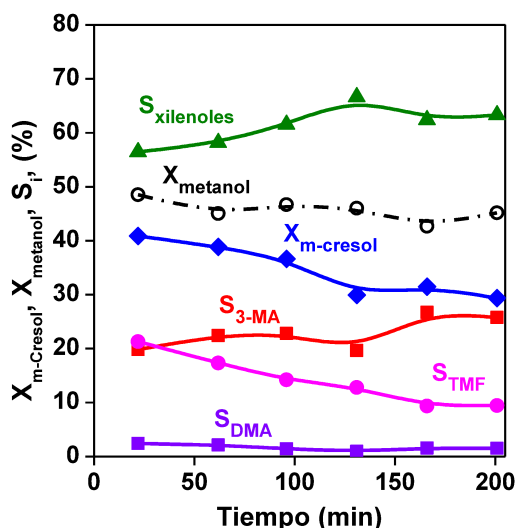


Figura VII-1-A. Conversión de m-cresol, metanol y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HTC2 [673 K, $P_T = 1$ atm, $W/F_{m-cresol}^0 = 181$ g h mol⁻¹, metanol/m-cresol = 5].

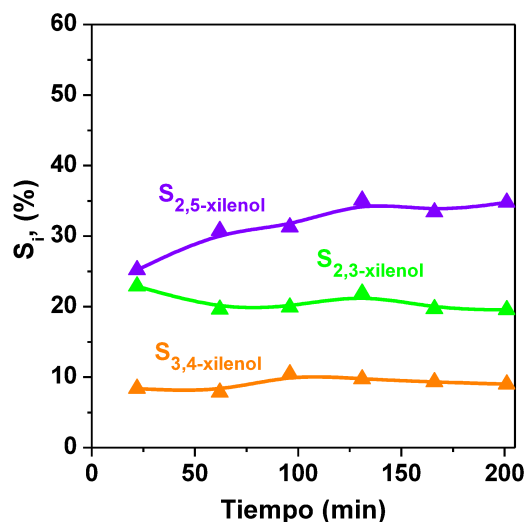


Figura VII-1-B. Selectividades de xilenoles en función del tiempo de reacción sobre HTC2 [673 K, $P_T = 1$ atm, $W/F_{m-cresol}^0 = 181$ g h mol⁻¹, metanol/m-cresol = 5].

Como se observa en la figura VII – 1 – A, la conversión de m-cresol disminuyó con el tiempo, desde 43% a 29%, aunque esta pérdida de actividad fue menor que la desactivación mostrada en los catalizadores ácidos estudiados en el capítulo V. Un

comportamiento similar ha sido previamente informado por Bolognini et al. quienes también estudiaron la metilación de m-cresol utilizando óxidos mixtos de Mg/Al preparados por coprecipitación y sol-gel [1]. La conversión de metanol que inicialmente fue del 51%, también presentó una caída aunque algo menor que la conversión de m-cresol. En cuanto a los productos formados, se puede observar que la selectividad hacia los xilenoles fue superior al 60 % al inicio de la reacción mientras que hacia 3-MA fue de aproximadamente 20 %. Ambas aumentaron levemente con el transcurso de la reacción a expensas de los TMF cuya selectividad inicial fue cercana al 20% pero disminuyó con el tiempo. La selectividad hacia los DMA fue mínima (2%).

En la figura VII – 1 – B se grafican las selectividades de los isómeros de los xilenoles. La selectividad al 2,5-xilenol fue mayor a la de los otros dos xilenoles (26% a $t=0$) y se incrementó en el tiempo hasta aproximadamente 35%. Las selectividades a los otros dos isómeros se mantuvieron prácticamente constante en el tiempo ($S_{2,3-xilenol}^0=22\%$ y $S_{3,4-xilenol}^0=9\%$).

La conversión de m-cresol a tiempo cero y luego de 3 horas de reacción y las selectividades iniciales obtenidos a 673 K, a iguales tiempo de contacto ($W/F_{m-cresol}^0 = 181 \text{ g h mol}^{-1}$) sobre los catalizadores ácido-base se pueden observar en la tabla VII – 1.

Tabla VII – 1. Resultados catalíticos de la alquilación de m-cresol a igual tiempo de contacto [673 K, metanol: m-cresol = 5, $W/F_{m-cresol}^0 = 181 \text{ g h mol}^{-1}$]

Catalizador	$X_{m-cresol} (\%)$		Selectividad a $t = 0$				
	t=0h	t=3h	3-MA	Xil	TMF	DMA	Polialquilados
MgO	0.2	0	100	0	0	0	0
HTC5	24	11	22	74	4	0	0
HTC2	43	29	20	57	21	2	0
HTC1	94	77	0	26	71	3	0
Al₂O₃	100	-	0	5	58	7	30
Blanco	0	0	-	-	-	-	-

Debido a la alta temperatura de reacción a la cual se comparan las actividades de estos catalizadores, se realizó un blanco de reacción (reacción en iguales condiciones pero sin catalizador), para descartar la presencia de reacción homogénea. En la tabla se puede observar que la conversión no catalítica de m-cresol es despreciable, aún a esta temperatura.

El MgO no fue activo en estas condiciones, registrándose una conversión al inicio de apenas un 0.2 %, formando como único producto el 3-MA. El óxido que mayor actividad presentó fue el óxido de aluminio logrando conversión inicial completa de m-cresol. Debido a su elevada actividad se formó inicialmente un 30 % de productos polialquilados de elevado peso molecular. Dentro de los óxidos mixtos la actividad siguió el siguiente orden: HTC5<HTC2<HTC1, es decir que disminuye con la disminución de la cantidad de Al en el óxido. También en trabajos previos se ha informado esta tendencia de la actividad con la relación Mg/Al [2]. En todos los catalizadores existe una caída en la conversión con el transcurso de la reacción.

Con respecto a la baja actividad del MgO, en la bibliografía [3] se informa que catalizadores básicos, como MgO, son activos únicamente por encima de 773 K pudiéndose lograr una conversión de 42% si se trabaja a 823 K. [4]. Otros autores

observaron, que el MgO fue el menos activo de una serie de catalizadores basados en óxidos mixtos de Mg y Al y los correspondientes óxidos simples a 673 K, formando como producto principal 3-MA [2, 5]

En cuanto a las selectividades obtenidas sobre los óxidos mixtos, se observó que al aumentar la conversión disminuyen las selectividades a 3MA y xilenoles, que como fuera corroborado en el capítulo V, son productos primarios, aumentando la selectividad a los productos secundarios, en particular a TMF.

VII.2. Relación de la conversión con la naturaleza de los sitios catalíticos

Según lo observado en el ítem anterior, la actividad de los óxidos preparados se incrementó con el contenido de Al. En el capítulo VI, estos óxidos fueron caracterizados y se encontró que la basicidad (densidad y fuerza de sitios básicos) aumenta con la relación Mg/Al mientras que la acidez lo hace en el sentido contrario, es decir que la densidad y fuerza de los sitios ácidos se incrementa con la disminución de dicha relación.

En la figura VII-2, se grafica la conversión de m-cresol en función de la concentración de sitios ácidos de naturaleza Lewis (obtenidos de la caracterización realizada en el capítulo VI). En particular, en estos catalizadores, sólo se observa la presencia de sitios ácidos de naturaleza Lewis de fuerza media-débil.

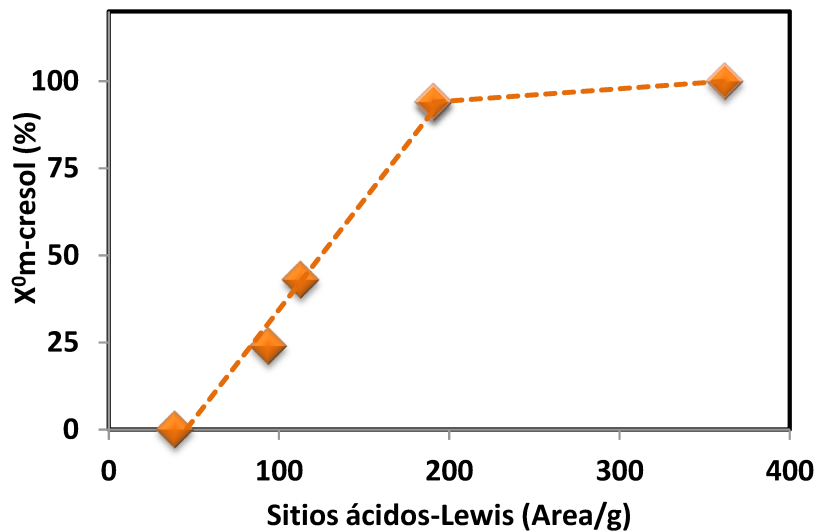


Figura VII-2. Conversión de m-cresol a (t=0) en función de los sitios ácidos de Lewis, [673 K, m-cresol : metanol = 5, $W/F_{m-cresol}^0 = 181 \text{ g h mol}^{-1}$].

Se puede observar que la conversión inicial de m-cresol aumenta proporcionalmente con la acidez del catalizador hasta alcanzar conversión prácticamente total sobre el óxido mixto Mg/Al=1 y sobre alúmina donde la conversión fue del 100%. Esta correlación comprueba que la reacción de alquilación, en las condiciones utilizadas en esta tesis, se produce sobre los sitios ácidos presentes en estos catalizadores. Se ha informado en bibliografía [6], que en los catalizadores ácido-base la acidez favorece la reacción de alquilación debido a que el agente alquilante se forma más fácilmente sobre los sitios ácidos, por el contrario es necesario temperaturas más elevadas para la formación del agente alquilante sobre una base fuerte.

VII.3. Comparación de los resultados catalíticos de los óxidos mixtos a igual conversión

Para analizar la influencia de la naturaleza y fuerza de los sitios ácido-base en la selectividad, se compararon los resultados obtenidos a igual conversión sobre los tres

óxidos mixtos de Mg y Al (Mg/Al= 5; 2 y 1). Debido a que presentan diferente actividad a un mismo tiempo de contacto, se varió el tiempo de contacto de manera de lograr una $X_{m-cresol}^0 = 45\%$, dichos resultados se incluyen en la tabla VII – 2.

Tabla VII – 2. Resultados catalíticos de la alquilación de m-cresol para una $X_{m-cresol}^0 = 45\%$ [673 K, metanol : m-cresol = 5]

Catalizado r	$\frac{W}{F_{m-cresol}^0}$	Selectividad a t = 0						TMF
		3-MA	DMA	2,5- xil	2,3- xil	3,4- xil	2,3,6- TMF	
HTC5	362	17	3	40	19	10	8	3
HTC2	181	20	2	26	22	9	13	8
HTC1	91	17	5	25	18	2	17	16

Se pudo observar que HTC5 y HTC1 formaron algo menos de 3-MA (17%), mientras sobre HTC2 dicha selectividad es de 20%. En los tres catalizadores la formación de DMA fue baja. A continuación se grafica en la figura VII-3 la relación entre los productos de C-alquilación y O-alquilación a partir de los resultados en la tabla VII-2.

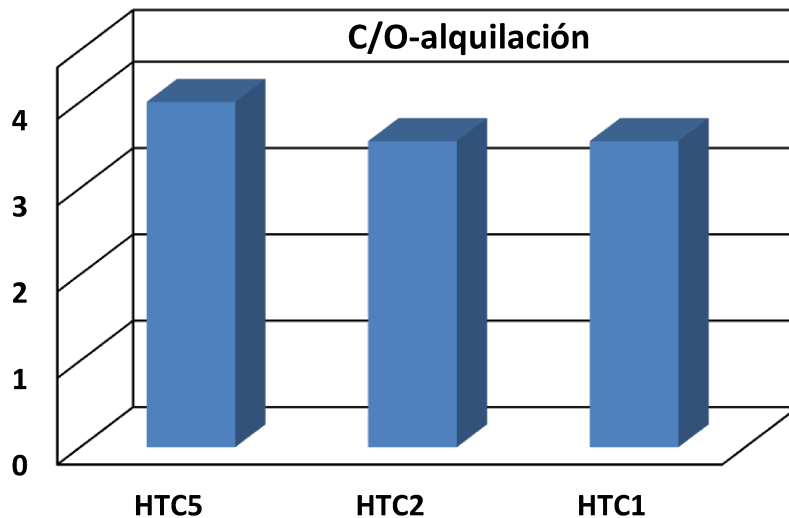


Figura VII-3. Relación C/O-alkilación de m-cresol para una conversión de 45% [673 K, metanol:m-cresol = 5]

Se puede observar que sobre HTC1 y HTC2 la relación de C/O-alkilación fue similar (3,5). Dichos sólidos tiene sitios ácidos más fuertes y menos sitios básicos fuertes. Mientras que sobre HTC5 que pose sitios básicos fuertes fue levemente más selectivo a la C-alkilación con una relación de C/O=4. Es decir que la relación entre la O- y C-alkilación no se afectó notablemente al variar la relación Mg/Al y en consecuencia el balance de sitios ácidos/básicos.

Respecto a la selectividad a xilenoles, en los óxidos mixtos de menor contenido de Al (HTC5) se obtuvo la mayor selectividad hacia estos productos dimetilados ($S_{xilenoles}^0 = 69\%$) y se formó una baja cantidad de TMF ($S_{TMF}^0 = 11\%$) mientras que sobre los óxidos con menor relación Mg/Al (mayor contenido de Al lo que implica una mayor acidez) se obtuvo inicialmente un 45% de xilenoles, pero en este caso se observa una mayor formación de TMF ($S_{TMF}^0 = 33\%$). A un mismo valor de conversión inicial de m-cresol la formación de productos secundarios se ve favorecida con la presencia de una mayor densidad y fuerza de sitios ácidos en el catalizador. Entre los trimetilfenoles se

destaca la formación preferencial del TMF producto de la alquilación sólo en posición *orto*- : 2,3,6-trimetilfenol (2,3,6-TMF).

Entre los xilenoles se puede destacar mayor selectividad hacia los alquilados en posición *orto*- (2,5- y 2,3-) mientras que el producto de la alquilación en posición *para*- (3,4-xilenol) se formó en menores cantidades: 10% sobre HTC5 , mientras que sobre HTC2 y HTC1 fue de 9 y 2% respectivamente.

En la figura VII-4 se graficó la relación entre *orto*- y *para*- de los productos primarios (xilenoles) a partir de los resultados en la tabla VII-2.

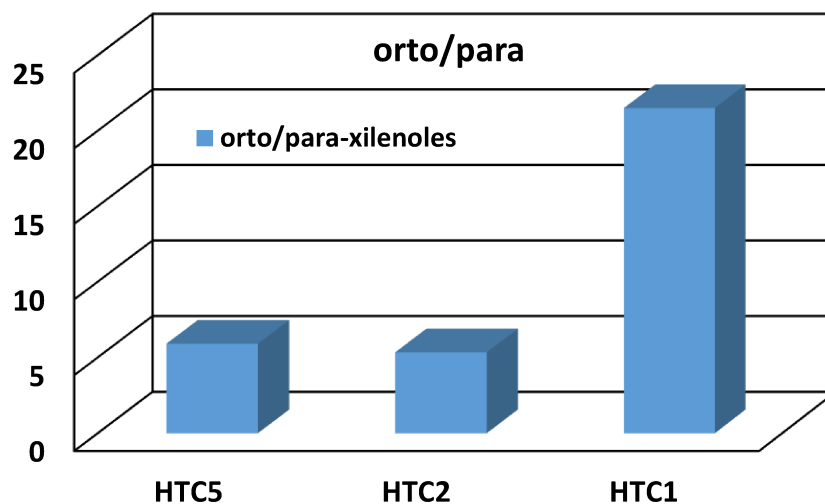


Figura VII-4. Relación orto/para de la alquilación de m-cresol para una conversión de 45% [673 K, metanol:m-cresol = 5]

Se puede observar que si bien sobre HTC5 se formó un 40% de 2,5-xilenol, la relación entre los xilenoles alquilados en posición *orto*- y *para*- que se obtiene sobre este catalizador fue 5.9 mientras que este valor fue de 5.4 para HTC2. En el óxido mixto HTC1 la relación de *orto*-/*para*- fue claramente mayor alcanzando un valor de 21.5.

Velu et al. [7] compararon las selectividades obtenidas sobre óxidos mixtos de distinta relación Mg/Al para conversiones de m-cresol similares (35-40%) a 623 K.

Obtuvieron selectividades a 2,5 xilenol elevadas entre 40-50 % cuando utilizaron óxidos mixtos de relación Mg/Al de 2 y 4.

VII.4. Ensayos variando el tiempo de contacto

Sobre el óxido mixto de relación Mg/Al=1 (HTC1) se obtuvo una elevada actividad en la alquilación e incluso se observó una formación considerable de TMF, y entre ellos es de destacar el 2,3,6-TMF ya que es un producto de interés por su utilización en química fina. Por este motivo se escogió este catalizador para realizar ensayos adicionales variando el tiempo de contacto.

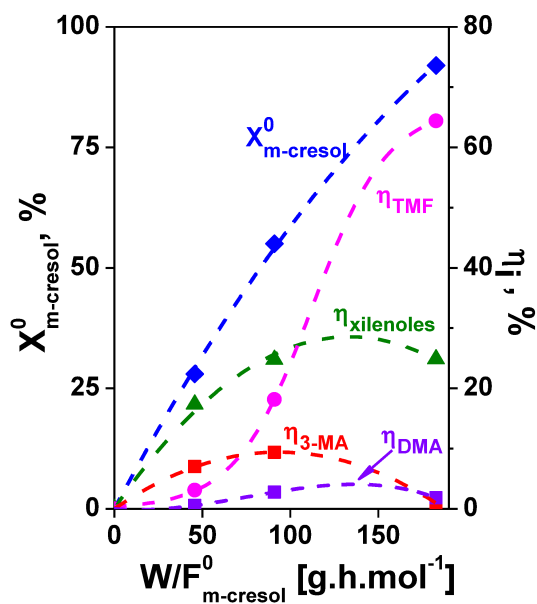


Figura VII-5-A. Rendimientos y conversión de m-cresol en función del tiempo de contacto para HTC1 [673 K, $P_T = 1$ atm, metanol/m-cresol = 5].

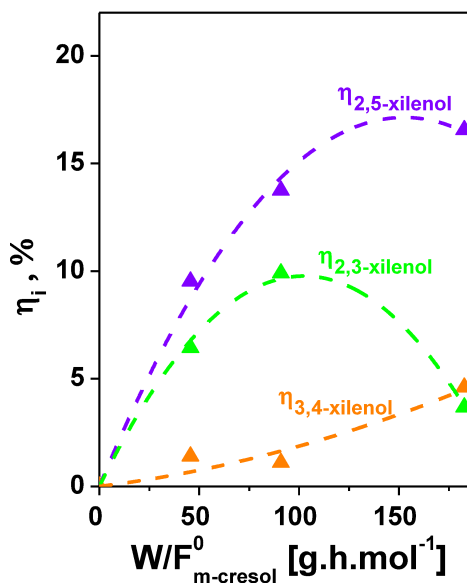


Figura VII-5-B. Rendimientos de xilenoles en función del tiempo de contacto para HTC1 [673 K, $P_T = 1$ atm, metanol/m-cresol = 5].

Se puede observar en la figura VII-5-A, los resultados de conversión de m-cresol y rendimientos en función del tiempo de contacto. En forma similar a lo que se encontró con los catalizadores ácidos (capítulo V), a tiempo de contacto tendiendo a cero solo tienen pendiente positiva el rendimiento a xilenoles y a 3MA indicando que éstos son los productos primarios de reacción. El rendimiento de ambos (3-MA, Xilenoles) pasa por un máximo y luego disminuye aumentando los rendimientos de los productos secundarios (DMA, TMF). Entre los productos secundarios se puede ver que el rendimiento máximo logrado en DMA fue de 4%, en cambio en los TMF se logró un rendimiento de 64 % para una conversión de m-cresol de 92 %, dentro de los cuales el rendimiento para el 2,3,6-TMF fue de 27 %. En la figura VII-5-B se grafican los rendimientos de los isómeros de xilenol en función del tiempo de contacto. Se destaca un mayor rendimiento del 2,5-xilenol (17%), mientras que el rendimiento al 2,3-xilenol pasa por un máximo y disminuye a tiempos de contacto cercanos a 181 g h mol^{-1} , punto en el cual los rendimientos del 2,3- y 3,4-xilenol son similares (3.7 y 4.6%).

Al igual que en el capítulo V se calcularon las velocidades iniciales para la conversión de m-cresol, de O-alquilación (formación de producto primario 3-MA) y de C-alquilación (formación de xilenoles) a partir de la tangente de la conversión y los rendimientos de los productos cuando el tiempo de contacto tiende a cero. La velocidad de reacción inicial del m-cresol fue de $6.2 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, en el caso de formación de productos de C-alquilación ($r_{C\text{-alquilación}}^0 = 4.89 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) y O-alquilación ($r_{O\text{-alquilación}}^0 = 2.04 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) puede observarse que la C-alquilación es aproximadamente 2.39 veces más rápida que la O-alquilación (relación $r_{C\text{-alquilación}}^0 / r_{O\text{-alquilación}}^0 = 2.39$).

Recordemos que el valor de la misma relación obtenida sobre los catalizadores ácidos en el capítulo V fue para AlMCM-41 y HBEA aproximadamente igual a 1

mientras que para HZSM5 fue aproximadamente 2 y para ZnY la relación $r_{C\text{-alquilación}}^0/r_{O\text{-alquilación}}^0$ fue 3.85. Teniendo en cuenta que estos catalizadores fueron evaluados a 523 K, es decir 150 K menos que la temperatura empleada aquí, en particular ZnY y HZSM5, son claramente más selectivos a la C alquilación que HTC1.

VII.5. Comparación con catalizadores ácidos

VII.5.1. Comparación de resultados catalíticos con catalizadores ácidos

Para realizar la comparación se hicieron experiencias a diferentes temperaturas tratando de buscar la temperatura más baja que permita obtener actividad sobre los óxidos mixtos y poder compararlos con los catalizadores ácidos estudiados en el capítulo V que son activos a 523 K. Se eligió entre los óxidos el que presentó mayor actividad a 673 K (HTC1). En la tabla VII-3 se muestran dichos resultados.

Tabla VII – 3. Resultados de conversión inicial de m-cresol a diferentes temperaturas sobre HTC1 [$W/F_{m\text{-cresol}}^0 = 181 \text{ g h mol}^{-1}$, m-cresol : metanol = 5,]

$X_{m\text{-cresol}}^0$	T [K]
2	523
15	573
94	673

Debido a que a 523 K la conversión fue muy baja se decidió hacer la comparación a 573 K. Para comparar a un nivel de conversión de 30% se duplicó el tiempo de contacto ($W/F_{m\text{-cresol}}^0 = 362 \text{ g h mol}^{-1}$). Los resultados obtenidos con el óxido mixto HTC1 se comparan con los obtenidos en iguales condiciones y a igual conversión inicial sobre dos catalizadores ácidos (ZnY y HZSM5) en la tabla VII-4.

Tabla VII – 4. Resultados catalíticos de la alquilación de m-cresol a $X_{m-cresol}^0 = 30\%$ [573 K, m-cresol : metanol = 5,]

Catalizador	$\frac{W}{F_{m-cresol}^0}$	$-d_0 \cdot 10^3$ [min ⁻¹]	Selectividad a t = 0						
			3-MA	DMA	2,5-xil	2,3-xil	3,4-xil	2,3,6-TMF	TMF
HTC1	362	1.9	38	2	27	24	2	6	1
HZSM5	362	14.8	17	0	64	5	14	0	0
ZnY	91	10.9	5	5	36	16	22	4	12

Entre los 3 catalizadores comparados, ZnY fue el más activo, ya que para lograr el mismo nivel de conversión en HTC1 y HZSM5 se tuvo que utilizar 4 veces más catalizador que con la zeolita ZnY. Este catalizador posee una elevada densidad de sitios ácidos Lewis fuertes, y si bien la zeolita HZSM5 posee acidez fuerte tanto de naturaleza Brønsted como Lewis la reacción se encuentra controlada por difusión intracristalina en sus pequeños canales.

Para evaluar la pérdida de actividad, se calcularon los valores del parámetro ($-d_0$) que mide la desactivación inicial del catalizador como se explicó anteriormente en el capítulo V. Se puede observar que la desactivación sobre HTC1 fue aproximadamente 6 veces menor que sobre la zeolita ZnY y 8 veces menor si se compara con la zeolita HZSM5.

Respecto a las selectividades, cabe notar que la formación de productos de la O-alquilación sobre HTC1 fue mayor, en efecto la selectividad a 3-MA fue de 38% mientras que sobre HZSM5 fue de 17% y sobre ZnY de 5%. En los tres sólidos la formación de DMA fue baja.

Para poder ver con mejor claridad entre productos de C-alquilación y O-alquilación se graficó la relación de C/O-alquilación en la figura VII-6 (resultados de la tabla VII-4).

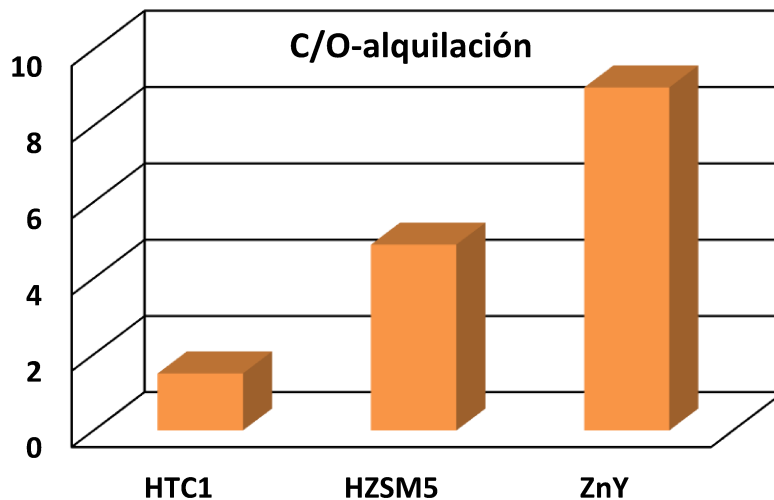


Figura VII-6. Relación C/O-alquilación de m-cresol para una conversión de 30% [573 K, metanol:m-cresol = 5]

Se puede observar que las dos zeolitas ZnY y HZSM5 fueron más selectivas hacia la C-alquilación con una relación C/O- de 9 y 5 respectivamente, siendo menor sobre HTC1 (1.5). Se ha reportado en bibliografía [1, 2] que los sitios ácidos favorecen la C-alquilación y los sitios básicos de fuerza media favorecen la O-alquilación. ZnY, que posee la mayor densidad de sitios ácidos de naturaleza Lewis fuerte, favorece en consecuencia la formación de productos C-alquilados.

Como se observó anteriormente sobre la HZSM5 la selectividad del 2,5-xilenol fue elevada (64%) siendo de 27 y 36% sobre HTC1 y ZnY, respectivamente. Con respecto a la selectividad al 2,3,6-TMF, HZSM5 no forma TMF y el óxido mixto HTC1 fue más selectivo (6%) que la zeolita ZnY (4%).

En la figura VII-7 se grafica las relaciones de orto-/para- entre los xilenoles de la tabla VII-4.

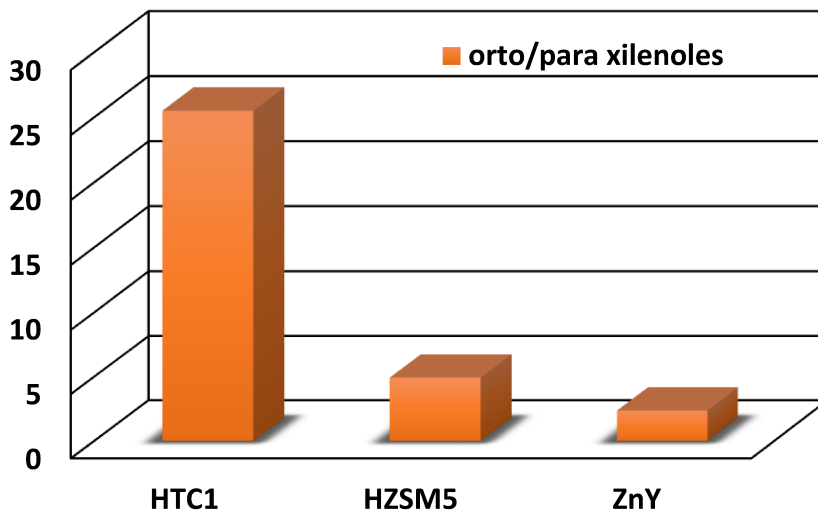


Figura VII-7. Relación orto/para de la alquilación de m-cresol para una conversión de 30% [573 K, metanol:m-cresol = 5]

Como se puede ver en la gráfica, la relación orto-/para- fue mucho mayor sobre HTC1 (25.5) que los valores hallados en las zeolitas HZSM5 (5) y ZnY (2.4). Como se puede observar, la selectividad hacia la alquilación en la posición *orto*- fue superior en los catalizadores ácido-base, ésto se debe a que el m-cresol se adsorbe tanto sobre los sitios ácido-base de Lewis o ácidos de Lewis de manera perpendicular a la superficie, siendo más favorable la alquilación a la posición *orto*-, mientras que en los catalizadores con sitios ácidos de Brønsted el m-cresol se adsorbe de manera horizontal a la superficie lo cual favorece la alquilación en posición *orto*- y *para*- [1, 8, 10]. Esto se discutirá detalladamente más adelante.

VII.5.2. Reacción del metanol

En la tabla VII – 5 se informan los resultados de la conversión de metanol y selectividad al DME obtenida sobre estos tres catalizadores que fueron estudiados en el ítem anterior.

Tabla VII – 5. Conversión de metanol y selectividad al DME [573 K, m-cresol : metanol = 5,].

Catalizador	W	t=0	Selectividad a t = 0
	$F_{m-cresol}^0$	$X_{metanol}^0$	DME
HTC1	362	60	9
HZSM5	362	76	39
ZnY	91	64	11

Se puede observar que en los tres catalizadores la conversión de metanol fue elevada y se mantuvo estable durante el tiempo de reacción de 3 h. Si bien la conversión de metanol sobre HTC1 fue similar que la hallada sobre los otros catalizadores, la selectividad a DME fue baja (9%). Las reacciones de conversión del metanol han sido estudiadas sobre óxidos mixtos de Mg y Al y sobre materiales con propiedades redox como óxidos mixtos de Mg/Fe y Mg/Cr [6]. Sobre los óxidos mixtos de Mg/Al han observado que hasta 673 K la deshidrogenación del metanol a formaldehído y descomposición a compuestos livianos fue despreciable, observando como producto principal DME. Formaldehído y su descomposición a CO/ CO₂ e H₂ es formado sobre estos materiales a temperaturas superiores a 673 K. También observaron que los óxidos mixtos de Mg/Fe y Mg/Cr fueron muy activos en la deshidrogenación de metanol a formaldehído y posterior formación de CO/ CO₂ e H₂. Sobre estos sólidos no hubo formación de DME. Esto indica que la activación del metanol en las condiciones

estudiadas en esta tesis en los catalizadores empleados aquí será sobre sitios de naturaleza ácida con formación de DME.

VII.5.3. Mecanismo de reacción propuesto

La alquilación de m-cresol con metanol cuenta básicamente de dos etapas: i) activación del metanol para la formación del agente alquilante; ii) ataque del agente alquilante a la molécula de m-cresol que puede hallarse adsorbida sobre la superficie. En primer lugar analizaremos la activación del metanol.

La adsorción de la molécula de metanol según la bibliografía [4], sucede más fácilmente a menor temperatura sobre sitios ácidos ya sea de naturaleza Lewis como Brønsted. En efecto se informa [9], que el agente alquilante podría formarse sobre un sitio ácido de Lewis según la figura VII – 7 y sobre un sitio ácido de Brønsted según la figura VII – 8.

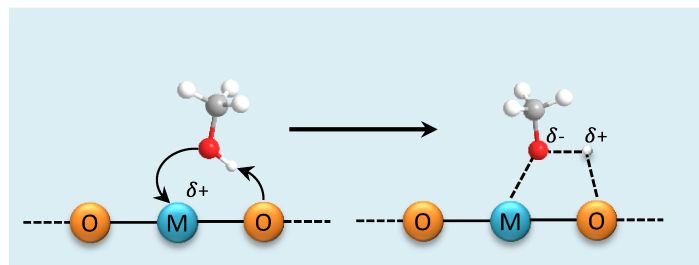


Figura VII-7. Metanol sobre Lewis

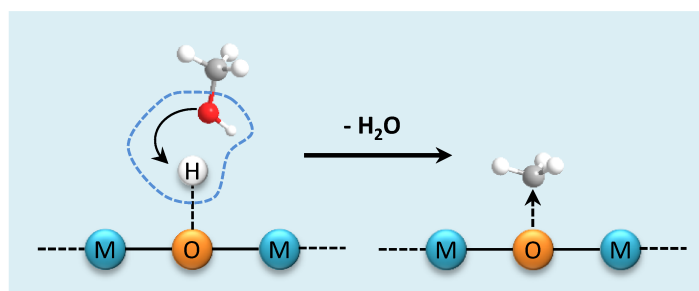


Figura VII-8. Metanol sobre Brønsted

De los resultados encontrados en los capítulos V y VII podemos concluir que el metanol es efectivamente activado sobre los sitios ácidos presente tanto en los catalizadores ácidos como también en el ácido-base. En efecto se ha descartado sobre estos últimos la activación del metanol sobre sitios básicos fuertes a través de la formación de formaldehído, ya que la misma requiere de temperaturas mucho más altas que las empleadas en esta tesis. La activación de metanol, que se ve reflejada en la formación de DME, es más efectiva sobre sitios ácidos de mayor fuerza, haciendo que catalizadores con sitios ácidos más débiles como los óxidos mixtos estudiados en esta sección sean menos activos en la alquilación.

Posteriormente a la activación del metanol, el agente alquilante formado atacará al m-cresol que puede o no hallarse adsorbido sobre la superficie del catalizador. Tanabe et al. [8] han estudiado la adsorción del fenol y o-cresol sobre catalizadores sólidos ácidos y ácido-base mediante espectroscopia de infrarrojo y encontraron que tanto el fenol como el o-cresol se adsorben sobre sitios ácidos de Lewis presente en catalizadores basados en MgO en forma perpendicular a la superficie, formando una especie fenolato y metilfenolato (Figura VII-9). En cambio, sobre SiO₂-Al₂O₃ el cual presenta sitios ácidos tanto Lewis como Brønsted el anillo se inclina hacia la superficie por la atracción entre los sitios de mayor acidez y los electrones π del anillo aromático (Figura VII-10). Observaciones similares han sido informadas por otros autores [10],

Esto explicaría la elevada *orto*- selectividad obtenida para los sólidos con sitios ácidos de Lewis (Zn²⁺, Al³⁺) y ácidos-bases de Lewis (Mg/Al, MgO y porqué un incremento en la acidez, que aumenta la actividad en la reacción de alquilación y disminuye la *orto*- selectividad por la inclinación del anillo aromático [1].

VII.6. Conclusiones del capítulo VII

Debido a la menor actividad catalítica de los óxidos mixtos comparada con los catalizadores ácidos para evaluarlos en reacción se trabajó a 673 K.

El MgO no presenta actividad a la temperatura empleada. Respecto a los óxidos mixtos se observó un incremento en la actividad (incremento de la conversión de m-cresol) con el contenido de aluminio en su estructura. Se observó una correlación lineal entre los sitios ácidos de Lewis y la conversión de m-cresol inicial, es decir al aumentar la concentración de sitios ácidos aumenta la conversión de m-cresol.

En el caso del óxido de aluminio al ser muy activo (conversión completa de m-cresol), además de los productos ya conocidos de C y O-alquilación, se formaron importante cantidad polialquilados.

Para analizar la influencia de la naturaleza y fuerza de los sitios ácido-base en la selectividad, se compararon los resultados obtenidos a igual conversión sobre los tres óxidos mixtos de Mg y Al (Mg/Al= 5; 2 y 1). Se pudo observar que la relación entre productos de C y O-alquilación fueron similares para los tres catalizadores, C/O = 4 para Mg/Al=5 y una relación de C/O = 3.6 para Mg/Al = 2 y 1. Entre los productos trimetilados se observó una mayor selectividad hacia el 2,3,6-trimetilfenol, lográndose un 17 % en el óxido de relación Mg/Al=1, así como también se observó sobre el mismo una mayor relación orto-/para- siendo de 21.5 contra 5.9 y 5.3 logrado en los de Mg/Al = 5 y 2, respectivamente.

De la comparación del óxido mixto Mg/Al=1 (HTC1) con los catalizadores ácidos a una conversión de m-cresol de 45 % para una temperatura de 573 K, se observó que los catalizadores ácidos favorecen la C-alquilación. Siendo la relación C-/O-alquilación para la ZnY = 9 y en HZSM5 C-/O- = 5, mientras que en la HTC1 fue de 1.5. Con respecto a la orto selectividad de los catalizadores HTC1 resultó ser más orto selectivo con una

relación *orto-/para-* = 25.5, mientras que en HZSM5 y ZnY fueron de 4.9 y 2.4, respectivamente. Para evaluar la pérdida de actividad, se calcularon los valores del parámetro $(-d_0)$ que mide la desactivación inicial del catalizador como se explicó anteriormente en el capítulo V. Se puede observar que la desactivación sobre HTC1 fue aproximadamente 6 veces menor que sobre la zeolita ZnY y 8 veces menor si se compara con la zeolita HZSM5.

Los óxidos mixtos si bien presentan el inconveniente de ser menos activos y que trabajen a mayor temperatura, se observó una menor desactivación en la reacción y se logró una mayor formación de productos trimetilados en especial el 2,3,6-trimetilfemol, que es de interés en la síntesis de vitamina E en la industria farmacéutica.

En base a los resultados encontrados y a la bibliografía consultada se propone el mecanismo por el cual se produce la reacción de alquilación en las condiciones estudiadas. La reacción comienza con una etapa de activación del metanol y formación del agente alquilante, lo cual sucede sobre sitios ácidos ya sean de naturaleza Lewis o Brønsted. Esta etapa se ve favorecida sobre sitios ácidos de mayor fuerza. El agente alquilante formado ataca al m-cresol que puede hallarse adsorbido en forma perpendicular a la superficie sobre sitios ácido-base o ácidos de Lewis o paralelo a la superficie sobre sitios ácidos de Brønsted. Si el m-cresol se halla adsorbido formando metilfenolato sobre sitios Lewis la alquilación es favorecida en las posiciones *orto-* mientras que si se halla adsorbido en forma planar, la alquilación se puede dar tanto en posición *orto-* como *para-*.

VII.7. Referencias del capítulo VII

- [1] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 77 – 89.
- [2] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Catal. Today* 75 (2002) 103 – 111.
- [3] V. Durgakumari, G. Sreekanth and S. Narayanan, *Res. Chem. Intermed.* 14 (1990) 223.
- [4] V. Durgakumari, S. Narayana, *J. Molec. Catal.* 65 (1991) 285 – 392.
- [5] F. Cavani, L. Maselli, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 155 (2005) 167.
- [6] V. Crocella, G. Cerrato, G. Magnacca, C. Morterra, F. Cavani, S. Cocchi, S. Passeri, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego *J. Catal.* 270 (2010) 125 – 135.
- [7] S. Velu, S. Sivasanker, *Res. On Chem. Intermed.*, 24 (1998) 657 – 666.
- [8] K. Tanabe, T. Nishizaki, *Proc. 6th Int. Congress Catal.*, (1976) 863.
- [9] K.V. R. Chary, K. Ramesh, G. Vidyasagar, V.V. Rao, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 198 (2003) 195.
- [10] E. Santacesaria, D. Graso, D. Gelosa, S. Carra, *Appl. Catal.* 64 (1990) 83.

CAPÍTULO VIII
CONCLUSIONES

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES

VIII.1. Conclusiones VIII-1

VIII.2. Tareas Futuras VIII-8

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES

VIII.1. Conclusiones

Las reacciones de alquilación, y en particular, la metilación de m-cresol y derivados del m-cresol tienen una alta relevancia industrial, ya que permiten obtener productos de elevado valor comercial como dimetilfenoles (o xilenoles) y trimetilfenoles.

La tecnología actual para producir xilenoles y trimetilfenoles es altamente nociva para el medio ambiente ya que emplea catalizadores homogéneos o reactivos altamente corrosivos y de manejo peligroso. El objetivo del presente trabajo de tesis es desarrollar un nuevo proceso amigable con el medioambiente y económicamente viable para la síntesis de xilenoles y trimetilfenoles basado en catálisis heterogénea.

Para ello se estudió la alquilación de m-cresol con metanol, investigando el comportamiento de distintos sólidos ácidos y ácido – base con el objetivo de obtener catalizadores que sean altamente activos, selectivos y adicionalmente reciclables y reutilizables.

La alquilación de m-cresol se puede dar por el ataque del agente alquilante al oxígeno del grupo (OH) denominada O-Alquilación o a los carbonos del anillo aromático (C-alquilación). En el primer caso el producto formado es 3-metilanisol (3-MA), mientras que por C-alquilación se obtienen los xilenoles, de los cuales los únicos formados, por el efecto orientador del OH a las posiciones orto- y para-, son 2,5-xilenol, 2,3-xilenol y 3,4-xilenol. Por alquilación sucesiva se obtienen los trimetilados: dimetilanosoles (DMA) y trimetilfenoles (TMF) dentro de los cuales el más interesante para la industria farmacéutica es el 2,3,6-trimetilfenol por ser intermediario en la síntesis de vitamina E.

Con el objetivo de analizar la influencia de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos en los distintos etapas de la reacción se utilizaron catalizadores con marcada diferencia en la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos, tales como zeolita NaY intercambiada con Zn, zeolitas HZSM5, HMCM22, HBEA y Al-MCM41.

Por otro lado se evaluó la actividad de óxidos simples (MgO , Al_2O_3), y los óxidos mixtos de Mg/Al con distintas relaciones de Mg/Al preparado por co-precipitación que poseen sitios duales básicos – ácidos.

El objetivo fue obtener altos rendimientos de productos de C-alquilación impidiendo o minimizando la O-alquilación (formación de 3-MA) por modificación de la acidez y desarrollar así, un nuevo proceso viable económicamente que evite tanto la costosa separación como la producción de desechos altamente contaminantes y corrosivos.

De la caracterización de los sólidos ácidos se puede concluir que las zeolitas protónicas: HBEA, HMCM-22 y HZSM5, presentaron similares densidades de sitios ácidos (entre 430 – 475 μmol de NH_3/g), de naturaleza Lewis (L) y Brønsted (B) aunque con diferente relación L/B: para HMCM22 esta relación fue de 0.3, mientras que para HZSM5 y HBEA fue de 1 y 0.8, respectivamente. La zeolita que fue intercambiada con Zn^{2+} (ZnY) tiene la mayor densidad de sitios ácidos superficiales (1787 μmol de NH_3/g) del tipo Lewis fuerte. AlMCM-41 en cambio tiene muy baja densidad de sitios ácidos mayormente Lewis de naturaleza media-débil (135 μmol de NH_3/g).

Los catalizadores sólidos ácidos estudiados en la reacción de alquilación de m-cresol con metanol en fase gas fueron activos a la temperatura de 523 K. Sin embargo, la actividad catalítica y selectividad dependen fuertemente de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales así como también de la estructura porosa de los

materiales. HBEA que posee sitios ácidos de naturaleza Lewis y Brønsted de fuerza considerable y tamaño de poros de 6.6×6.7 ; 5.6×5.6 Å, fue el catalizador más activo con una conversión de m-cresol de 99% en las experiencias realizadas a igual tiempo de contacto, aunque poco selectivo ya que sobre este catalizador se formaron tanto los productos de O alquilación (3MA) como los de C alquilación (xilenoles), estos últimos se obtuvieron en una distribución estadística típica, además de productos trimetilados (principalmente trimetilfenoles). Comparando los distintos catalizadores ácidos a igual conversión se pudo concluir que la selectividad es afectada por la naturaleza y principalmente la fuerza de los sitios ácidos. ZnY (sitios Lewis fuertes) y HMCM22 (sitios ácidos fuertes, mayoritariamente Brønsted) promueven selectivamente la C-metilación por sobre la O-alquilación (relación entre los productos de C-alquilación y los productos de O-alquilación: C/O = 8.1 y 13.3, respectivamente). Todo lo contrario se observó sobre AIMCM-41 (acidez Lewis débil) que favoreció la formación de productos de O-alquilación alcanzando una selectividad al 3-MA de 56 %.

Por otro lado la distribución de productos puede ser afectada por la presencia de fenómenos difusivos dentro de los pequeños poros. Esto se ve reflejado en los resultados obtenidos sobre las zeolitas HMCM-22 y HZSM5, en los cuales se observó que la formación de TMF y DMA se vió limitada por restricciones difusivas. Adicionalmente, sobre la zeolita HZSM5 se obtuvo para una conversión inicial de m-cresol de 20%, una selectividad de 54 % a 2,5-xilenol, con una relación $2,5/(2,3+3,4)$ de 3.18 lo que podría explicarse teniendo en cuenta que este isómero posee menor diámetro cinético. Un aumento en la temperatura produjo sobre este material un aumento en la selectividad a xilenoles, a expensas del 3MA, y en particular de la formación 2,5-xilenol logrando una selectividad de 64% a 573 K.

Se propuso un esquema de reacción a partir de los resultados obtenidos variando el tiempo de contacto y experiencias adicionales. Este esquema considera la formación de 3MA por alquilación del OH del m-cresol, de xilenoles tanto como productos primarios de la C-alquilación de m-cresol con metanol y también como productos secundarios formado a partir de la reacción intermolecular del 3MA con m-cresol, probablemente actuando el 3MA como agente alquilante. A partir de los xilenoles se forman por alquilación sucesiva los TMF, mientras que la formación de los DMA fue muy baja en las condiciones estudiadas.

Con el objetivo de lograr un mayor rendimiento al 2,3,6-TMF, se estudió utilizando ZnY como catalizador, la alquilación del 2,5-xilenol, producto que se ha logrado obtener con elevadas selectividades. Sin embargo los productos principales que se obtuvieron fue el 3,4-xilenol, producto de isomerización.

Todos los catalizadores ácidos empleados desactivaron por formación de depósitos carbonoso (%C entre 2 y 12 %). En experiencias realizadas sobre ZnY se observó que al aumentar el tiempo de contacto disminuye la desactivación y también la formación de coque indicando que la formación de carbón está relacionada con los reactivos.

Para comparar la performance de los catalizadores ácidos en la metilación de m-cresol con catalizadores ácido-base, los cuales han sido más estudiados en la bibliografía, se prepararon óxidos mixtos de Mg y Al por coprecipitación.

Los óxidos mixtos y los correspondientes óxidos simples fueron caracterizados en sus propiedades fisicoquímicas, estructurales y también se estudió la densidad, fuerza y naturaleza de los sitios ácidos y básicos presentes en los mismos. Por DRX se pudo comprobar la presencia de la fase hidrotalcita en los precursores de los óxidos mixtos

mientras que luego del tratamiento térmico las fases presentes fueron MgO periclase y la espinela de $MgAl_2O_4$. A partir de experiencias de fisorción de N_2 se obtuvieron las isotermas de los óxidos mixtos, las cuales son del tipo IV correspondiente a sólidos mesoporosos, y se observó un aumento del volumen de poros a medida que se incrementa el contenido de aluminio con el consiguiente aumento en el área superficial específica.

Respecto de la acidez se pudo observar que tanto los óxidos mixtos como los simples presentan únicamente sitios ácidos superficiales de naturaleza Lewis y la densidad total y la fuerza de los sitios ácidos se incrementó con el contenido de Al. De la caracterización de los sitios básicos se observó la existencia de tres tipos de sitios básicos, unidentado (fuerte), bidentado (fuerza media) y bicarbonato (débil) aunque en diferentes concentraciones. Tanto la densidad de sitios básicos totales como la fuerza de los mismos disminuye con el incremento del contenido de Al en los óxidos mixtos. En efecto, en el óxido de Al solo se detectaron en los espectros IR de CO_2 adsorbido bandas asociadas al bicarbonato que es la especie que se forma de la adsorción de CO_2 sobre sitios básicos débiles.

La evaluación de estos catalizadores debió realizarse a mayores temperaturas (673 K) que la empleada en los sólidos ácidos (523 K), debido a su menor actividad catalítica.

Aún a esta temperatura, el MgO no presenta actividad. Respecto a los óxidos mixtos se observó un incremento en la actividad (incremento de la conversión de m-cresol) con el contenido de aluminio en su estructura y se halló una relación lineal entre la conversión inicial de m-cresol y la concentración de sitios ácidos. En el caso del óxido de aluminio al ser muy activo (conversión completa de m-cresol), además de los

productos ya conocidos de C y O-alkilación, se formaron importante cantidad de productos polialquilados de elevado peso molecular.

Para analizar la influencia de la naturaleza y fuerza de los sitios ácido-base en la selectividad, se compararon los resultados obtenidos a igual conversión sobre los tres óxidos mixtos de Mg y Al (Mg/Al= 5; 2 y 1). Se pudo observar que la relación entre productos de C y O-alkilación fueron similares para los tres catalizadores, C/O = 4 para Mg/Al=5 y una relación de C/O = 3.6 para Mg/Al = 2 y 1. Entre los xilenoles formados se observó una mayor relación *orto-/para-* siendo de 21.5 sobre HTC1 mientras que esta relación fue de 5.9 y 5.3 para HTC5 y HTC2, respectivamente. La formación de productos trimetilados fue elevada sobre el óxido mixto con mayor acidez (HTC1) ya que además posee un diámetro de poros elevado que no impide la formación de estos voluminosos compuestos. Entre los trimetilfenoles, se observó una mayor selectividad hacia el 2,3,6-TMF, lográndose un 17% para una conversión de m-cresol de 45 %.

De la comparación del óxido mixto Mg/Al=1 (HTC1) con los catalizadores ácidos a una conversión de m-cresol de 45 % y una temperatura de 573 K, se observó que los catalizadores ácidos favorecen la C-alkilación. Siendo la relación C-/O-alkilación para la ZnY = 9 y en HZSM5 C-/O- = 5, mientras que en HTC1 fue de 1.5. Con respecto a la *orto* selectividad de los catalizadores, HTC1 resultó ser más *orto* selectivo con una relación *orto-/para-* = 25.5, mientras que en HZSM5 y ZnY fue de 4.9 y 2.4, respectivamente. Para evaluar la pérdida de actividad, se calcularon los valores del parámetro $(-d_0)$ que mide la desactivación inicial del catalizador como se explicó anteriormente en el capítulo V. Se puede observar que la desactivación sobre HTC1 fue aproximadamente 6 veces menor que sobre la zeolita ZnY y 8 veces menor si se compara con la zeolita HZSM5.

Los óxidos mixtos, si bien presentan el inconveniente de ser menos activos y que trabajen a mayor temperatura, se observó una menor desactivación en la reacción y se logró una mayor formación de productos trimetilados en especial el 2,3,6-trimetilfenol, de interés para la síntesis de vitamina E en la industria farmacéutica.

En base a los resultados encontrados y a la bibliografía consultada se propone el mecanismo por el cual se produce la reacción de alquilación en las condiciones estudiadas. La reacción comienza con una etapa de activación del metanol y formación del agente alquilante, lo cual sucede sobre sitios ácidos ya sean de naturaleza Lewis o Brønsted. Esta etapa se ve favorecida sobre sitios ácidos de mayor fuerza. El agente alquilante formado ataca al m-cresol que puede hallarse adsorbido en forma perpendicular a la superficie sobre sitios ácido-base o ácidos de Lewis o paralelo a la superficie sobre sitios ácidos de Brønsted. Si el m-cresol se halla adsorbido formando metilfenolato sobre sitios Lewis la alquilación es favorecida en las posiciones *orto*- mientras que si se halla adsorbido en forma planar, la alquilación se puede dar tanto en posición *orto*- como *para*-.

A modo de resumen se puede destacar que los catalizadores ácidos ZnY y HZSM5, debido a su elevada selectividad al 2,5-xilenol, son una alternativa muy interesante para un proceso de producción de este compuesto. En particular sobre HZSM5 se logró una selectividad de 64% lo cual es muy superior a las mayores selectividades informadas en esta reacción hacia un xilenol.

Por su parte sobre los catalizadores ácido-base se puede obtener sin restricciones difusivas los trimetilfenoles y en particular, debido a su mayor orientación hacia la alquilación en posición *orto*, el 2,3,6-TMF. Si bien los óxidos mixtos de Mg/Al requieren de mayor temperatura para ser activos, la desactivación observada es mucho menor y por ello siguen siendo una alternativa válida para un proceso comercial.

Por otra parte las conclusiones del estudio realizado en esta tesis podrían ser aplicables a la valorización del Bio-oil obtenido a partir de la pirólisis de la biomasa. Ya que este proceso genera un corte de fenólicos rico en m-cresol que requiere de un posterior procesamiento para su uso como combustible. Una alternativa es la alquilación de los fenólicos utilizando el corte de los pequeños oxigenados.

VIII.2. Tareas Futuras

Se plantean aquí algunas tareas que surgen a partir de esta tesis. Debido a los resultados observados en los catalizadores HZSM5 y HMCM-22, se propone estudiar en mayor profundidad las reacciones que se dan en el interior de los pequeños canales de estas zeolitas y cuáles sobre la superficie externa de las mismas. Para lo cual, primero se caracterizará la acidez determinando la densidad de sitios totales con una molécula sonda como la piridina y los sitios ácidos externos utilizando una molécula voluminosa como 2,6 di-terbutilpiridina. Por otra parte se llevará a cabo la reacción utilizando catalizador fresco y catalizador cuya superficie externa se encuentre envenenada, usando una base voluminosa que no se desorba a temperatura de reacción (2,4-dimetilquinolina).

En las reacciones de alquilación catalizada por sólidos, hay una amplia discusión sobre la activación del agente alquilante, en general alcoholes y su relación con la desactivación. Por ello se pretende analizar experimental y teóricamente la activación del metanol sobre la superficie de los catalizadores ácidos y catalizadores ácido – base, utilizando las técnicas de TPD (desorción a temperatura programada) de metanol y las reacciones a partir del metanol a diferentes temperaturas seguida por GCMS.

Por último sobre los catalizadores más representativos de características ácidas y ácido-base se estudiará el efecto de utilizar otros agentes alquilantes tales como etanol e isopropanol de importante empleo para la obtención de productos valiosos para química fina.