

Mauro Acevedo¹, Nora Okulik¹, Cristina Padro²

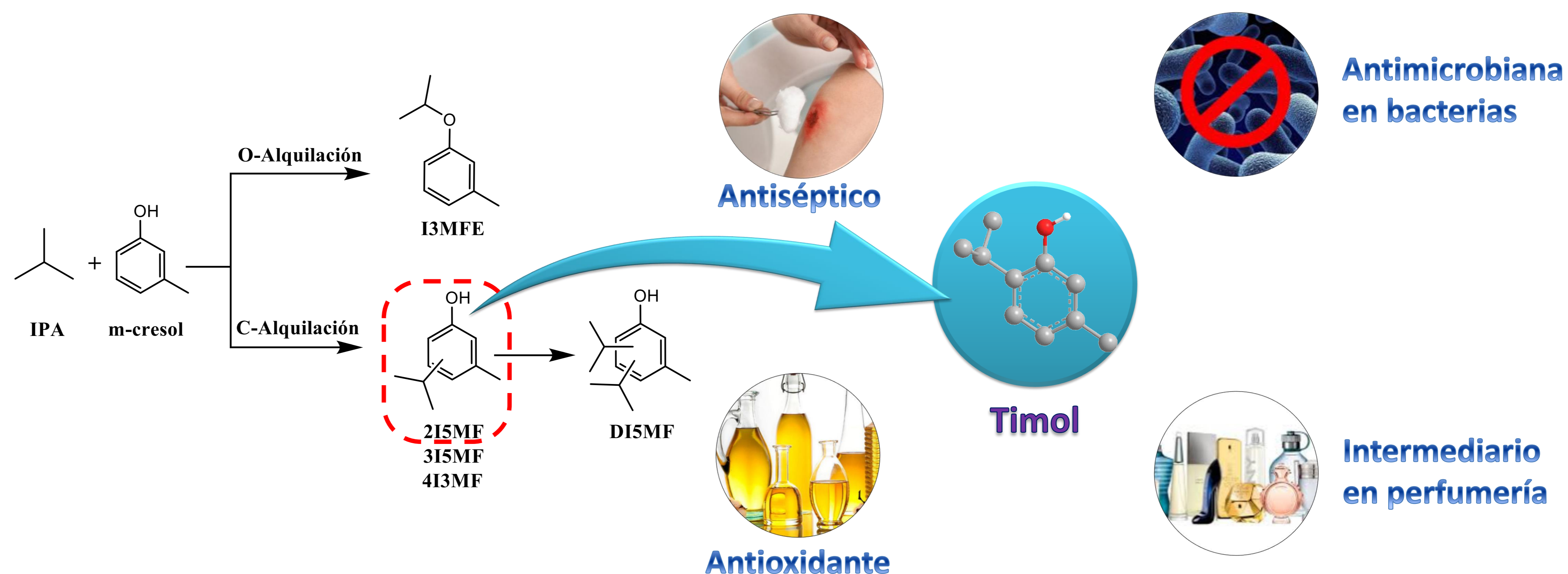
¹Universidad Nacional del Chaco Austral (UNCAUS), Comandante Fernández 755 (3700) Pcia. Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina.

²Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE (UNL- CONICET), Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, (Argentina)

e-mail:macevedo@uncaus.edu.ar

Objetivo

Realizar un estudio experimental y teórico de la reacción para explicar la relativa ocurrencia de las especies formadas sobre catalizadores sólidos ácidos (HBEA), poniendo énfasis en la distribución de los productos.



CARACTERIZACIÓN

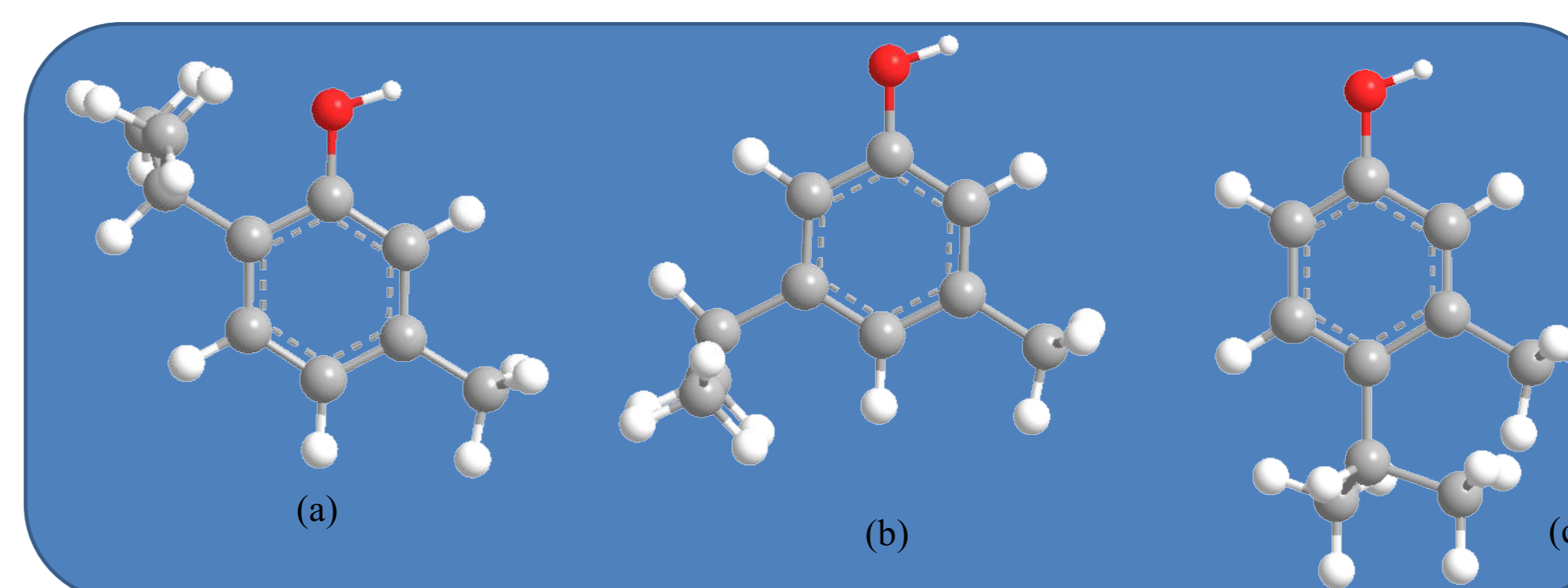
Catalizador	Composición Química (%p/p)			Sg (m ² /g)	TPD de NH ₃ (μmol/g)	IR Piridina Área/g			
	Na	Zn	Si/Al			T _{desorción} = 150 °C		T _{desorción} = 300 °C	
						Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted
HBEA	0.04	-	12.5	560	432	309	387	122	372

✓ HBEA poseen ambos tipos de sitios (Brønsted y Lewis).

✓ HBEA posee una relación de B/L = 1.25 a 150 °C.

RESULTADOS

Cálculos Teóricos



Estructuras optimizadas de 2-isopropil-5-metilfenol (215MF, timol) (a), 3-isopropil-5-metilfenol (315MF) (b) y 4-isopropil-5-metilfenol (415MF) (c) a nivel M062X/6-311+g(d,p).

Energía total y energías relativas de timol y sus isómeros.

Estructura	Energía (u.a.)	Energía Relativa (kcal mol ⁻¹)
215MF	-464,381292	0.00
315MF	-464,380253	0.65
415MF	-464,373805	4.70

Distribución de isómeros calculada y determinada experimentalmente para la reacción de alquilación de m-cresol a 473 K (mol%)^{a,b}

Isómero	Relación de isómeros	
	Calculada	Experimental
215MF	66	47
315MF	33	44
415MF	1	9

✓ Existe una tendencia predicha teóricamente respecto de la baja relación que se obtiene para el isómero 415MF.

^a Cálculos basados en ΔG₂₉₈ recalculado a 473K.

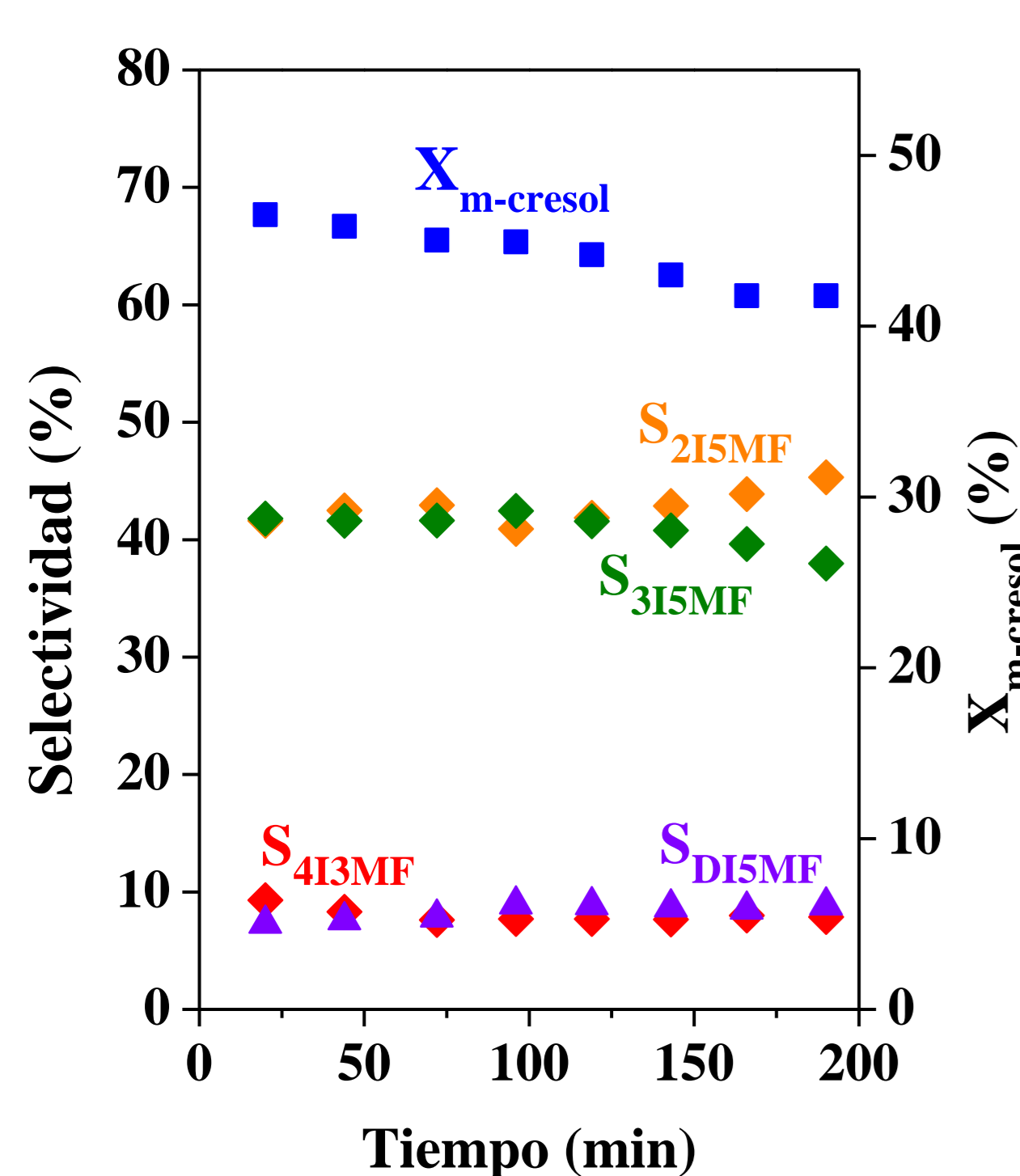
^b El isómero 215MF se eligió para la comparación. (G₄₇₃ = -464,381292 a nivel MO6X/6-31g(d,p); 1 hartree = 627.50957 kcal/mol).

CONCLUSIONES

- La alquilación de m-cresol con 2-propanol en fase gas sobre catalizadores sólidos ácidos fue selectiva a productos de C-alkilación.
- A partir de la selectividad en función de la conversión en zeolita HBEA a 200°C se observa que tanto 215MF, como 413MF son productos primarios, mientras que el 315MF es formado por isomerización.
- Los cálculos teóricos, realizados a nivel M062X/6-311+g(d,p) muestran una tendencia cinética a la formación de 215MF y 415MF que está en línea con la estabilidad estructural de estos compuestos ya que entre los tres los isómeros, 215MF y 315MF poseen la más baja energía y la mayor energía del isómero 415MF explicaría la menor proporción obtenida en todo el rango de conversiones.

Alquilación de m-cresol con 2-propanol sobre HBEA

T=200 °C; P_T=1 atm; Relación IPA: m-cresol (5:1);
W/F_{m-cresol}⁰ = 198 [g.h.mol⁻¹].



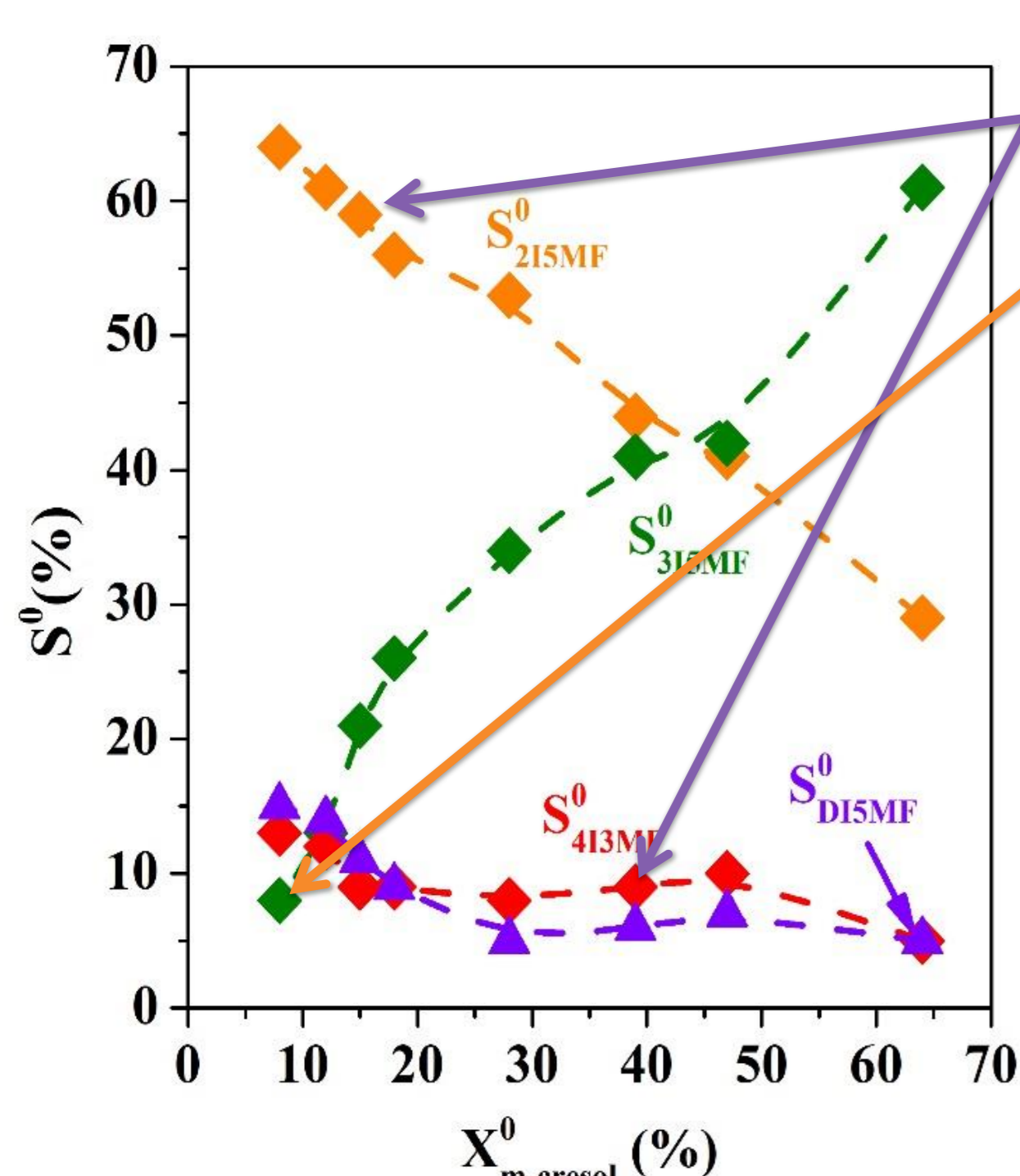
✓ La $X_{m-cresol}$ disminuye en el tiempo

✓ La S_{215MF} aumenta levemente con el tiempo mientras S_{315MF} disminuye levemente

✓ El Diisopropil-5-metilfenol fue el principal dialquilado formado.

Selectividad en función de la conversión de m-cresol sobre HBEA

T=200 °C; P_T=1 atm; Relación IPA: m-cresol (5:1).



No son nulas a $X_{m-cresol}^0$ tendiente a cero

nula a $X_{m-cresol}^0$ tendiente a cero

215MF y 413MF productos primarios

315MF producto secundario, formado por isomerización