
Alquilación de m-cresol con 2-propanol sobre catalizadores ácidos

Acevedo, Mauro D.^{1*}; Okulik, Nora B.¹; Padró, Cristina L.²

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

²Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC)/INCAPE, (UNL-CONICET), Predio CCT Conicet, Paraje El Pozo, CP 3000, Santa Fe, Argentina.

*E-mail: macevedo@uncaus.edu.ar

Palabras Claves: Alquilación, Timol, catálisis ácida, m-cresol.

Resumen

En este trabajo se estudió la reacción de alquilación de m-cresol con 2-propanol (IPA) en fase gas sobre catalizadores sólidos ácidos. La acidez de los catalizadores se determinó mediante FTIR de piridina y TPD de NH₃. La influencia de las características de los catalizadores se estudió utilizando HBEA, ZnY y HZSM5. Usando HBEA se observó una disminución de la conversión al aumentar la temperatura ya sea por aumento de desactivación o por limitación termodinámica. Variando el tiempo de contacto se pudo concluir que el 2-isopropil-5-metilfenol (timol) es un producto primario que se forma mayoritariamente a bajas conversiones (y en menor medida se forma el 4-isopropil-3-metilfenol) (4I3MF) y se convierte al isómero más estable 3-isopropil-5-metilfenol (3I5MF) al aumentar la conversión. La conversión de m-cresol sobre ZnY es menor que sobre HBEA, a pesar de que la zeolita ZnY tiene mayor acidez que HBEA indicando que los sitios ácidos de Lewis fuertes que posee este material serían menos activos en esta reacción. HZSM5 fue muy poco activa lo que puede deberse a limitaciones difusivas. Probablemente debido a la baja conversión, la selectividad a timol fue elevada (80%) sobre este catalizador. Los productos de O-alquilación no se formaron sobre ningún catalizador ni condición empleada.

Abstract

In this work, the alkylation reaction of m-cresol with 2-propanol (IPA) in gas phase on solid acid catalysts was studied. The acidity of the catalysts was determined by FTIR of pyridine and TPD of NH₃. The influence of the characteristics of the catalysts was studied using HBEA, ZnY and HZSM5. Using HBEA, a decrease in the conversion was observed when the temperature increased, either due to increased deactivation or thermodynamic limitation. By varying the contact time it could be concluded that 2-isopropyl-5-methylphenol (thymol) is a primary product that is formed predominantly at low conversions (and to a lesser extent 4-isopropyl-3-methylphenol is formed) (4I3MF) and is converted to the more stable isomer 3-isopropyl-5-methylphenol (3I5MF) when increasing the conversion. The conversion of m-cresol on ZnY was lower than on HBEA, despite the fact that ZnY zeolite has higher concentration of acid sites than HBEA indicating that the strong Lewis acid sites that this material possesses would be less active in this reaction. HZSM5 was almost inactive, which may be due to diffusive limitations. Probably due to the low conversion, the selectivity to thymol was high (80%) on this catalyst. O-alkylation products were not formed on any catalyst or condition used.



Introducción

A partir de la alquilación de m-cresol con 2-propanol (IPA) (Figura 1) se obtiene por C-alquilación los productos, 2-isopropil-5-metilfenol (2I5MF) (Timol), 2-isopropil-3-metilfenol (2I3MF), 3-isopropil-5-metilfenol (3I5MF), 4-isopropil-3-metilfenol (4I3MF) y por O-alquilación se puede formar isopropil-3-metilfenil éter (I3MFE). Los productos de la C-alquilación dan productos dialquilados (Diisopropil-5-metilfenol) (DI5MF). El Timol, uno de los productos de la reacción, tiene gran importancia comercial debido a las propiedades antisépticas, la actividad antimicrobiana en bacterias involucradas en infecciones de las vías respiratorias superiores, y la actividad inhibitoria contra *Escherichia coli* y *Salmonella typhimurium* y en bacterias orales. También se ha observado una elevada eficacia antioxidante, por ejemplo, durante la oxidación de los triacilglicerolos del aceite de girasol y es un importante intermediario utilizado en perfumería. Por hidrogenación se produce mentol, que se utiliza como materia prima para la producción de antisépticos, anestésico local, agentes antibacterianos y antifúngicos, sabores, fragancias y como antioxidante [1].

En el proceso industrial empleado por Bayer AG, el timol es obtenido en fase líquida por isopropilación de m-cresol utilizando propileno como agente alquilante y alúmina como catalizador a 360 °C y 50 atm de presión [2].

Velu y Sivasanker [3] estudiaron en fase gas la alquilación de m-cresol con IPA en presencia de óxidos mixtos de Mg/Al e informaron una elevada selectividad (79.9 %) a timol para una conversión de m-cresol de 36.4 % a una temperatura de 400 °C. Otros autores estudiaron la reacción sobre $ZnAl_2O_4$

[4] a una temperatura de 255 °C en fase gas, obtuvieron una selectividad de 88.4 % a timol para una conversión de m-cresol de 78.2 %.

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de la naturaleza, densidad y fuerza de sitios ácidos y la estructura porosa de los catalizadores sólidos en la reacción de alquilación de m-cresol con 2-propanol (IPA) en fase gas con el objetivo de evaluar las selectividades de los productos de C-alquilación, en particular el timol (2I5MF).

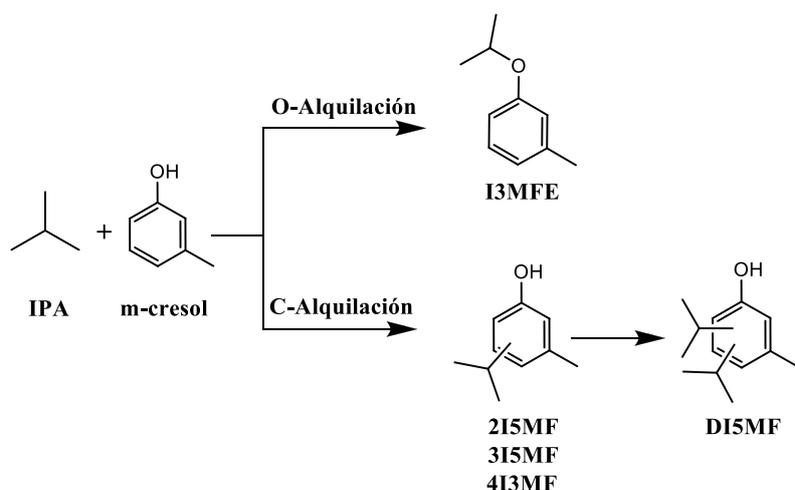


Figura 1. Alquilación de m-cresol

Experimental

Síntesis de catalizadores

Las zeolitas comerciales HBEA (Zeocat Pentasil PB, Si/Al=12.5), HZSM5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54, Si/Al=20) fueron calcinadas en aire a 450 °C previo a su uso. La zeolita ZnY fue obtenida mediante intercambio iónico a partir de la zeolita NaY (UOP-Y, Si/Al=2.4). Se realizaron 3 intercambios a 80 °C utilizando una solución de nitrato de Zinc 0.5 M ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, (Riedel de Haën, 98%).

Posteriormente la muestra se secó en estufa a 100 °C durante toda la noche y se la calcinó en aire a 450 °C.

Caracterización de catalizadores:

Las superficies específicas de las muestras fueron medidas mediante fisisorción de N₂ a -196 °C en un Sortómetro Quantachrome instrument model autosorb-1C. La composición química de la zeolita intercambiada fue analizada utilizando el equipo de espectroscopía de absorción atómica 3110 Perkin Elmer. La estructura cristalina de la zeolita ZnY por intercambio iónico fue confirmada mediante DRX.

La densidad y fuerza de los sitios ácidos fue estudiada por desorción a temperatura programada (TPD) de NH₃ utilizando un espectrómetro Baltzers modelo Omnistar GSD 300 O3. Previo a la adsorción, los catalizadores fueron pretratados en He a 500 °C durante dos horas. La adsorción se realizó a 100°C utilizando una corriente de 1% NH₃/He hasta saturación. El NH₃ fisisorbido es removido en flujo de He a la misma temperatura. El TPD se realizó utilizando una rampa de 10 °C/min de 100°C a 800°C y el NH₃ desorbido se analizó mediante espectrometría de masas.

La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos fue estudiada mediante IR utilizando piridina como molécula sonda en un espectrómetro IR con transformada de *Fourier Shimadzu FTIR-Prestige-21*. La muestra fue pretratada en vacío a 450 °C durante 4 h. Se inyectó 5µl de piridina y se obtuvieron los espectros de IR antes de la inyección de piridina y luego de evacuar a 25°C, 150 °C y 300 °C.

Reacción catalítica

La reacción de alquilación de m-cresol (Sigma-Aldrich, > 98%) con 2-propanol (IPA) (Merck, 99.8%) en fase gas se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo entre 200 y 250 °C. El catalizador fue tratado en aire a 450°C *in situ* previo a la reacción. La alimentación del reactivo (solución de IPA - m-cresol, relación molar de IPA: m-cresol: 5:1) se realizó mediante una bomba de jeringa en una corriente de N₂ y es vaporizada mediante mantas calefactoras antes del ingreso al reactor.

Los productos de reacción fueron analizados on-line utilizando un cromatógrafo gaseoso Agilent 7820A equipado con un detector de ionización de llama (FID), una columna capilar HP – 5 de 30 m (diámetro interno: 0.32 mm, espesor del film: 0.25 µm).

La conversión de m-cresol se calculó según $X_{m-cresol} = [\sum Y_i / (\sum Y_i + Y_{m-cresol})]$, donde Y_i es la fracción molar de todos los productos de reacción provenientes del m-cresol y la fracción molar de m-cresol a la salida del reactor es $Y_{m-cresol}$. La selectividad hacia los distintos productos provenientes del m-cresol (S_i , mol de producto i /mol de m-cresol reaccionado) se definió según $S_i(\%) = [Y_i * 100 / \sum Y_i]$.

Resultados y discusión

Caracterización

Los resultados de la caracterización (composición química, área superficial específica, densidad y naturaleza de los sitios ácidos) se resumen en la Tabla 1.

A partir de la integración de los perfiles de TPD de NH₃ (no presentados en el trabajo) se obtienen las densidades totales de sitios ácidos para todos los catalizadores. La zeolita ZnY presenta la mayor densidad de sitios ácidos seguida de las zeolitas HBEA y HZSM5, que poseen densidades de sitios ácidos similares.

La naturaleza de los sitios ácidos fue determinada mediante IR utilizando piridina como molécula sonda. A partir de los espectros obtenidos luego de la adsorción de piridina y evacuación a 150 °C y 300°C en la región comprendida entre 1700 cm⁻¹ y 1400 cm⁻¹ se obtuvo las contribuciones de los sitios Lewis (banda a 1450 cm⁻¹) y sitios Brønsted (banda a 1540 cm⁻¹) para los distintos catalizadores.

La zeolita ZnY posee una acidez de naturaleza Lewis fuerte ya que se observa que aún luego de la desorción a 300°C los sitios presentes retienen gran parte de la piridina adsorbida. Las zeolitas HBEA y HZSM5 poseen ambos tipos de sitios (Brønsted y Lewis) en una relación de Brønsted/Lewis 1.26 y 1 respectivamente luego de la evacuación a 150°C, mientras que luego de la evacuación a 300°C estas relaciones fueron 3 y 1, demostrando una elevada fuerza de los sitios Brønsted de la zeolita HBEA.

Tabla 1. Acidez y propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

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	
						Sitios Lewis	Sitios Brønsted	Sitios Lewis	Sitios Brønsted
ZnY	0.40	9.30	2.40	612	1787	1200	37	880	9
HBEA	0.04	-	12.5	560	432	309	387	122	372
HZSM5	0.43	-	20	350	475	341	337	232	240

Actividad Catalítica

Los productos que se observaron en la reacción de alquilación de m-cresol con 2-propanol son, 2-isopropil-5-metilfenol (2I5MF) o timol, 4-isopropil-3-metilfenol (4I3MF), 3-isopropil-5-metilfenol (3I5MF), productos de la primer C-alquilación y como productos de segunda C-alquilación son los Diisopropil-5-metilfenol (DI5MF). No se observó la formación del isopropil-3-metilfenil éter (I3MFE) producto de la O-alquilación.

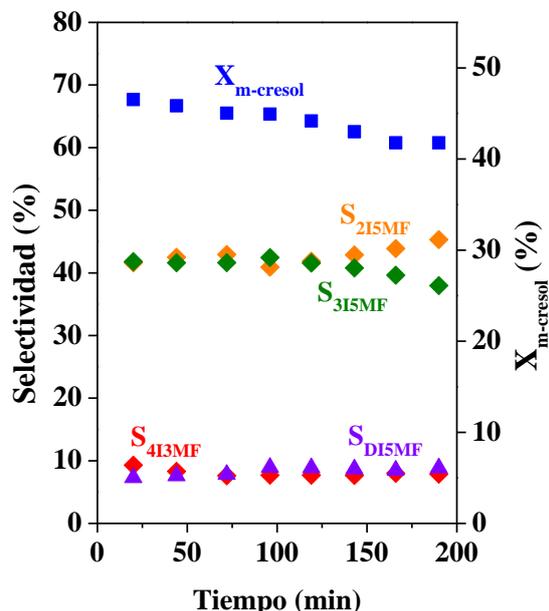


Figura 2. Alquilación de m-cresol con metanol; Cat: HBEA; T=200 °C; P_T=1 atm; Relación IPA: m-cresol (5:1); $W/F_{m-cresol}^0 = 198$ [g.h.mol⁻¹].

incluidos en la Tabla 2. La conversión inicial de m-cresol fue de 47, 42 y 28 % a 200, 225 y 250 °C, respectivamente observándose una disminución con la temperatura. Este resultado podría ser explicado

En la Figura 2 se observa a modo de ejemplo los resultados de la reacción sobre HBEA a 200°C como conversión de m-cresol y selectividad a los distintos productos en función del tiempo de reacción. La conversión disminuyó durante el tiempo de reacción debido a desactivación del catalizador, y en consecuencia se observa también una variación en la distribución de productos. Los productos principales que se obtuvieron fueron el 2I5MF (timol) y el 3I5MF, ambos productos de la C-alquilación con selectividades iniciales de 41 y 44%, respectivamente. El 4I3MF se obtuvo en mucho menor proporción ($S_{4I3MF} \cong 10\%$) probablemente debido a problemas estéricos. Productos dialquilados se formaron en baja proporción (5%).

Se realizaron reacciones a diferentes temperaturas (200, 225 y 250 °C) sobre HBEA con una relación molar de IPA:m-cresol = 5, y un tiempo de contacto $W/F_{m-cresol}^0 = 198$ [g.h.mol⁻¹]. Los resultados de conversión de m-cresol y selectividades extrapoladas a tiempo 0 son

Tabla 2. Resultados sobre HBEA a diferentes temperaturas

Temperatura	$X_{m\text{-cresol}}$	2I5MF	3I5MF	4I3MF	DI5MF
	$t=0$	Selectividad a $t=0$			
200	47	41	42	10	7
225	42	17	77	6	0
250	28	22	72	5	0

Relación molar: IPA:m-cresol (5:1); $W/F_{m\text{-cresol}}^0=198 \text{ g.h.mol}^{-1}$; $P_T=1 \text{ atm}$.

inicial muy rápida que enmascare estos resultados.

Podemos observar que a la temperatura de 200 °C se obtuvo la mayor selectividad al 2I5MF (41 %) resultando la selectividad a 225 y 250 °C de 17 y 22 % respectivamente. Siendo a estas dos últimas temperaturas la selectividad del 3I5MF más elevada: 77 y 72 % a 225 y 250 °C, respectivamente, mientras que a 200 °C fue de 42 %. En el caso del 4I3MF disminuyeron con el aumento de la temperatura siguiendo el siguiente orden 10 %, 6 % y 5 %. Para 225 y 250 °C no se observó la formación de DI5MF esto puede ser debido a la desactivación los sitios activos favorables para la formación de productos dialquilados. Debido a estos resultados se realizaron las siguientes reacciones a 200 °C.

Se estudió el efecto del tiempo de contacto sobre la distribución de productos utilizando HBEA. Debido a la desactivación de los catalizadores, para obtener cada punto sobre el catalizador fresco se calcularon la conversión de m-cresol y selectividades de los productos iniciales por extrapolación a tiempo cero de las curvas correspondientes para cada tiempo de contacto. En la figura 3 se muestra las selectividades hacia los distintos productos a $t = 0$ (S_i^0) en función de la conversión inicial de m-cresol.

Podemos observar que las selectividades del 2I5MF y 4I3MF no son nulas cuando la conversión tiende a cero, lo cual indica que son productos primarios de reacción. Por el contrario, la selectividad del 3I5MF tiende a cero a conversiones cercanas a cero, esto nos indica que es un producto secundario de la reacción, probablemente formado por isomerización del 2I5MF en mayor medida y del 4I3MF en menor relación.

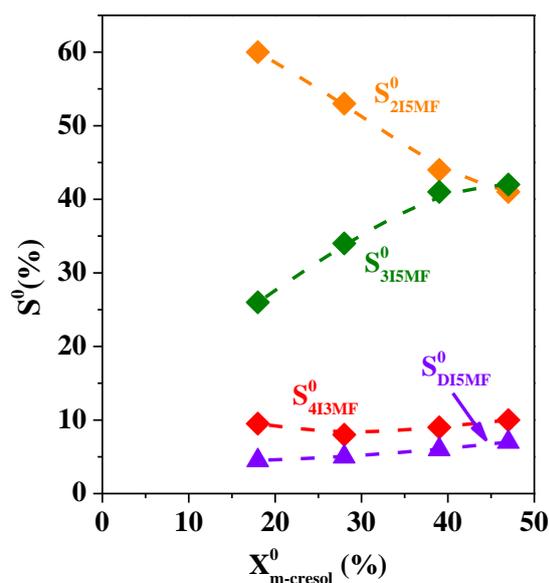


Figura 3. Selectividad en función de la conversión de m-cresol; Cat: HBEA; T=200 °C; $P_T=1 \text{ atm}$; Relación IPA: m-cresol (5:1).

por una limitación termodinámica, ya que la reacción es exotérmica, o bien a un aumento en la velocidad de desactivación al incrementar la temperatura. Si bien los resultados son extrapolados a $t=0$, el primer punto de la reacción es obtenido a 20 minutos y no puede descartarse la presencia de una desactivación

Teniendo en cuenta que los grupos OH y CH_3 son fuertes directores del ataque a las posiciones -orto y -para frente a la C-alkilación, los productos 2I5MF y 4I3MF resultan cinéticamente favorecidos. En cambio, el 3I5MF es el más estable termodinámicamente, y se forma por isomerización de los productos primarios 2I5MF y 4I3MF [5]. La isomerización a 3I5MF, como se observa en la tabla 2 se ve incrementada al aumentar la temperatura.

En la tabla 3 se muestran los resultados de reacción comparando HBEA, ZnY y HZSM5 en las mismas condiciones de reacción.

El catalizador que presentó mayor conversión fue HBEA con una conversión de 39%, y la selectividad hacia 2I5MF fue de 44 % mientras que hacia los isómeros 3I5MF y 4I3MF fue 41 y 9 %, respectivamente, formando un 6 % de DI5MF. Sobre ZnY, a pesar que posee mayor densidad de sitios ácidos que la zeolita HBEA la conversión de m-cresol fue levemente menor,



Tabla 3. Actividad catalítica.

Catalizador	$X_{m-cresol}$	2I5MF	3I5MF	4I3MF	DI5MF
	t=0				
HBEA	39	44	41	9	6
ZnY	35	34	46	8	12
HZSM5	5	80	6	14	0

Relación molar: IPA:m-cresol (5:1); $W/F_{m-cresol}^0=98.8$ g.h.mol⁻¹;

T=200 °C; P_T=1 atm.

alcanzó un valor de 35 %. A pesar que la conversión fue menor, la selectividad hacia el del 3I5MF fue mayor y dado que se forma principalmente a expensas del 2I5MF, la selectividad a este último fue menor (34 %), en este caso la formación de productos dialquilados fue superior con un 12 % de

selectividad. Sobre zeolita HZSM5 la conversión fue mucho menor probablemente como consecuencia de limitaciones difusivas debido al tamaño de los poros. Dado al bajo nivel de conversión alcanzado, los productos formados en mayor proporción fueron los productos primarios: 2I5MF, con un valor de selectividad inicial del 80 % y 4I3MF cuya selectividad fue de 14%. Estos resultados también podrían deberse a una limitación de selectividad de forma.

Conclusiones

La alquilación de m-cresol con 2-propanol en fase gas sobre catalizadores sólidos ácidos fue selectiva a productos de C-alquilación en el rango de 200-250°C empleado en este trabajo. Se observó que la conversión de m-cresol disminuye con el aumento de la temperatura, lo que podría deberse, tanto a un aumento en la velocidad de desactivación como a limitaciones termodinámicas de la reacción. La selectividad hacia el 3I5MF aumenta con la temperatura a expensas del 2I5MF. A partir de experiencias realizadas con zeolita HBEA a 200°C variando el tiempo de contacto se observa que tanto 2I5MF, como 4I3MF son productos primarios, mientras que el 3I5MF es formado por isomerización del 2I5MF en mayor medida y en menor proporción del 4I3MF.

La conversión de m-cresol sobre ZnY es menor que sobre HBEA, a pesar de que la zeolita ZnY tiene mayor acidez que HBEA indicando que los sitios ácidos de Lewis fuertes que posee este material serían menos activos en esta reacción. Sobre HZSM5 la conversión fue baja (5 %), lo que puede deberse a limitaciones difusivas dentro de los poros por ser de menor tamaño que en las otras zeolitas. La selectividad al 2I5MF obtenida con este catalizador fue del 80 % y no se observó la formación de compuestos dialquilados, lo que puede ser un efecto de la baja conversión alcanzada.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan su agradecimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional Del Chaco Austral (UNCAus) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el apoyo económico al trabajo.

Referencias

- [1] Enciclopedia de la Industria Química Ullmann sexta Edición (2012).
- [2] Bayer, DE 2 528 303, 1975 (W. Biedermann, H. Köller, K. Wedemeyer)
- [3] S. Velu, S. Sivasanker; Res. on Chem.Intermed. 24 (1998) 657-666.
- [4] H. Grabowska, W. Mista, J. Trawczynski, J. Wrzyszczyk, M. Zawadzki; Appl. Catal. A 220 (2001) 207-213.
- [5] L. Nie, D. E. Resasco; Appl. Catal. A 447-448 (2012) 14-21.