



Deshidratación selectiva de 1-feniletanol a estireno en fase líquida sobre catalizadores eco-compatibles.

Nicolás M. Bertero, Carlos R. Apesteguía y Alberto J. Marchi*

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

* email: amarchi@fiq.unl.edu.ar

Resumo-Abstract

Se estudió la deshidratación de 1-feniletanol (FE) en fase líquida, a 363 K, sobre diferentes sólidos ácidos. Se observó que la actividad y selectividad mostraron una dependencia significativa con la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales. Las muestras que contienen solamente sitios ácidos de Lewis (L) de fuerza moderada o débil ($\text{ZnO}(20\%)/\text{SiO}_2$) resultaron poco activas y altamente selectivas a alfa-metilbencil éter (ET). La muestra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, que posee mayoritariamente sitios ácidos de L de mediana y fuerte acidez transformó selectivamente el FE en ET, el cual reaccionó consecutivamente formando estireno (ES) y productos pesados (PP). $\text{HPA}(28\%)/\text{SiO}_2$, que contiene mayoritariamente sitios ácidos fuertes de Brønsted (B) deshidrató el FE principalmente a ET y en menor medida a ES; a partir de los cuales se formó gran cantidad de PP. Las zeolitas HBEA y HZSM-5, con similar densidad de sitios ácidos de L y B, convirtieron inicialmente el FE mayoritariamente en S, y en menor cantidad a ET. Sobre la zeolita de tamaño de poro grande (HBEA) se obtuvieron todos los productos de reacción. Mientras que con HZSM-5 se obtuvo ES con una selectividad superior al 93% gracias a la selectividad de forma.

The liquid-phase dehydration of 1-phenylethanol (FE) was studied at 363 K on different acid solid catalysts. The catalyst activity and selectivity greatly depended on the nature and strength of surface acid sites. Samples containing exclusively Lewis (L) acid sites of moderate or weak strength ($\text{ZnO}(20\%)/\text{SiO}_2$) exhibited a poor activity and high selectivity to alfa-methylbenzyl ether (ET). $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, containing predominantly L acid sites of moderate and strong acidity, selectively transformed FE to ET that was sequentially converted to ES and heavier products (PP). $\text{HPA}(28\%)/\text{SiO}_2$, containing mainly strong Brønsted acid sites, dehydrated FE mainly to ET and to ES but in lower amount; then both products were consecutively transformed to PP at high rate. Zeolites HBEA and HZSM-5, which contain similar density of Brønsted (B) and Lewis (L) acid sites, converted initially FE into ES in a higher degree than to ET. Over larger size pore zeolite (HBEA) all reaction products were formed. Instead, over HZSM-5, probably due to the shape selectivity, the S selectivity was boosted to a value higher than 93%.

Introducción

La deshidratación de alcoholes, reacción ampliamente usada para producir olefinas, ha sido tradicionalmente llevada a cabo en fase líquida utilizando catalizadores ácidos fuertes del tipo mineral como son H_2SO_4 , KHSO_4 , H_3PO_4 o ácido p-toluensulfónico [1]. Estos catalizadores homogéneos traen problemas en su separación del medio reaccionante y posterior reutilización, originando corrosión en equipos y generando efluentes nocivos para el medio ambiente. Por esto, es necesario el desarrollo de catalizadores heterogéneos eco-compatibles, de separación y reutilización sencilla.

Un alcohol cuya deshidratación presenta interés industrial es el 1-feniletanol (FE), que como puede verse en la Figura 1, al deshidratarse conduce a la olefina denominada estireno (ES). Esta es una reacción conocida de aplicación industrial dado que el 15% del estireno mundialmente producido se obtiene de la deshidratación del 1-feniletanol, subproducto en el proceso de producción de óxido de propileno [2,3]. El estireno se utiliza ampliamente para la elaboración de una gran variedad de productos poliméricos: termoplásticos, elastómeros, dispersiones, para fabricar juguetes, autopartes, tanques, cauchos, látex para pinturas, etc.[4]. Esta reacción también puede utilizarse como reacción test para el estudio de la