

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

*ALQUILACIÓN DE TOLUENO CON 1-HEXENO*

*UTILIZANDO  $WO_x/ZrO_2$*

Tesis que para obtener el Grado de Maestra en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta

**IQ. GUILLERMINA RIOS CALOCH**

**Vo.Bo.**

---

**ASESOR : DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA**

**MÉXICO, D.F., MAYO DEL 2001.**

## **AGRADECIMIENTOS**

*A Dios por permitirme alcanzar  
una de mis metas más anheladas.*

*A mis padres por su amor, cariño, apoyo y ejemplo.*

*A mis hermanos por su cariño y aliento.*

A mi asesor, el Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita, por la dirección durante la realización de este proyecto, su paciencia y su apoyo en todo momento.

Al Dr. Enelio Torres García, a quien le agradezco sus valiosas críticas y comentarios acerca de este trabajo.

Al M en C. Cuauhtémoc Pérez González por sus comentarios y sugerencias sobre este trabajo.

A los Dres. José Antonio Rocha Uribe, Sergio Fuentes Moyado, Nina Bogdanchikova y Vitalli Petranovsky, con quienes realicé estancias de investigación y quienes me contagiaron su interés por la ciencia y amor por la investigación científica.

A los Dres. José Escobar Aguilar y Concepción Barrera, gracias por su constante preocupación, consejos y por todo el apoyo que me han brindado.

A mis amigos y compañeros, muchas gracias por su invaluable ayuda. A quienes con sus ideas, sugerencias, afecto y, con su sola presencia, me alentaron. Este trabajo es suyo también.

También agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el soporte financiero a través de la beca-crédito que me fue proporcionada durante la realización de este trabajo.

El trabajo experimental se desarrolló dentro del Proyecto no. 400200-5-C-039A, “Síntesis y Caracterización de Nuevos Catalizadores Ácidos basados en clusters de  $WO_x$ ”, bajo la dirección del Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita.

## ÍNDICE

### Resumen

<b>Capítulo 1. Introducción</b>	1
<b>Capítulo 2. Antecedentes bibliográficos</b>	4
2.1 Sistema $WO_x/ZrO_2$	4
2.1.1 Características estructurales y texturales del sistema $WO_x/ZrO_2$	4
2.1.1.1 Estructura superficial del tungsteno en el sistema $WO_x/ZrO_2$	5
2.1.1.2 Características estructurales del $ZrO_2$ en el sistema $WO_x/ZrO_2$	7
2.1.1.3 Área superficial	8
2.1.2 Influencia del método de preparación sobre la estructura cristalina final	9
2.1.3 Relación entre actividad catalítica y estructura	11
2.1.4 Propiedades ácidas superficiales	11
2.2 Alquilación de aromáticos con olefinas	12
2.2.1 Generalidades	12
2.2.2 Mecanismo de la alquilación de aromáticos con olefinas	15
2.2.2.1 Alquilación de anillos	15
2.2.2.2 Alquilación de cadenas laterales	19
2.2.3 Alquilaciones industriales	21
<b>Capítulo 3. Métodos experimentales</b>	24
3.1 Síntesis del catalizador	24
3.1.1 Precipitación selectiva	24

3.1.2 Impregnación incipiente	24
3.2 Técnicas de caracterización	25
3.2.1 Difracción de rayos X	25
3.2.2 Espectroscopía Raman	25
3.3 Pruebas de reacción	25
3.4 Identificación de productos	26
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión</b>	<b>27</b>
4.1 Estructura de los catalizadores	27
4.1.1 Método de precipitación selectiva	28
4.1.2 Método de impregnación incipiente	29
4.2 Técnicas de caracterización	30
4.2.1 Difracción de rayos X	30
4.2.2 Espectroscopía Raman	32
4.3 Alquilación de tolueno con 1-hexeno	36
4.3.1 Isomerización de la olefina	38
4.3.2. Alquilación del aromático	48
4.3.3. Esquema de reacción	56
<b>CAPÍTULO 5. Conclusiones</b>	<b>58</b>
<b>Apéndice A</b>	<b>I</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>59</b>

## RESUMEN

El presente trabajo aborda el estudio del sistema catalítico  $WO_x/ZrO_2$  como alternativa a los catalizadores tradicionales, en la alquilación de tolueno con 1-hexeno. Los materiales se prepararon mediante dos rutas de síntesis: impregnación incipiente y precipitación selectiva. Se estudiaron concentraciones del 9 y 15% de tungsteno en peso. La caracterización de estos materiales se realizó mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Los resultados obtenidos por estas técnicas permitieron establecer que las oxoespecies de tungsteno están situadas en la superficie, altamente dispersas. Su presencia en la superficie del oxihidróxido de circonio inhibe la sinterización de las partículas, lo que aumenta el área superficial final, además de estabilizar la fase metaestable tetragonal del  $ZrO_2$ . La dispersión superficial depende del método de preparación, ya que con el método de precipitación selectiva se logró una mayor dispersión y homogeneidad de las oxoespecies de tungsteno sobre la superficie del óxido de circonio. Ambos materiales, con 9 y 15% de tungsteno en peso, presentaron reactividad para la alquilación de tolueno con 1-hexeno. Los productos de la reacción de alquilación se identificaron mediante cromatografía-espectrometría de masas. Se detectó la presencia de reacciones de mono y dialquilación de la molécula aromática, y de isomerización de tipo enlace en el 1-hexeno, como reacción colateral. No se observaron productos de rompimiento o dealquilación. Los materiales con 9% de tungsteno en peso producen monoalquilados, principalmente. Al aumentar el contenido de tungsteno (15% en peso) aumenta la producción de dialquilados. Esto indica que una alta dispersión de oxoespecies de W (concentración de monocapa) favorece las reacciones de monoalquilación.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La catálisis ácida es muy importante en la industria del petróleo y la industria química en general. Procesos tales como la isomerización y la alquilación se llevan a cabo utilizando catalizadores que van desde los ácidos líquidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ), hasta óxidos metálicos promovidos por halógenos ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HCl}$ ). Sin embargo, los materiales empleados frecuentemente son corrosivos, contaminan y requieren un manejo cuidadoso. Por ello, ha habido interés en desarrollar catalizadores sólidos que, manteniendo una acidez elevada, sean más estables, menos contaminantes y fácilmente separables de los productos [1]. Esto, de manera natural, ha favorecido al desarrollo de catalizadores sólidos.

Arata e Hino [2] encontraron que la impregnación de oxihidróxido de circonio ( $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) con metatungstato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  acuoso), seguida de calcinación en aire a altas temperaturas (1073-1123 K), conduce a la formación de sitios superficiales fuertemente ácidos. Este sistema mostró buenas características catalíticas, siendo muy estable.

La síntesis empleada difiere de la impregnación tradicional, en la que se emplea  $\text{ZrO}_2$  cristalino [3]. Hino y Arata indicaron que se requiere el empleo del oxihidróxido de circonio para que los aniones tungstato se fijen a la superficie. Ellos encontraron que no había acidez elevada si se empleaba  $\text{ZrO}_2$  cristalino para la preparación del catalizador. También reportaron que la actividad catalítica depende de la temperatura de calcinación antes de la impregnación con tungstato. Se concluyó que las especies  $\text{WO}_x$  se combinan con el oxihidróxido de circonio para crear sitios altamente ácidos, a la vez que el  $\text{ZrO}_2$  pasa de la fase amorfa a la tetragonal. Así, el sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  surge como alternativa al sistema  $\text{SO}_x/\text{ZrO}_2$  [4, 5], el cual se desactiva con mayor rapidez por la menor estabilidad

térmica de las especies  $SO_x$  con respecto a las de  $WO_x$ , así como debido a la formación de compuestos desactivantes durante la reacción, probablemente causada por la elevada acidez del material.

El sistema  $WO_x/ZrO_2$  ha sido empleado en diversas reacciones. Se ha encontrado que la adición de pequeñas cantidades de un componente metálico (<1% en peso de Pt) al sistema  $WO_x/ZrO_2$  conduce a la isomerización de n-alcános [6-8] y a la apertura del anillo de cicloalcános [9]. Chang y col. [10] utilizaron el sistema  $WO_x/ZrO_2$  para llevar a cabo la oligomerización de olefinas, útiles en la obtención de precursores de lubricantes. Iglesia y col. [11] estudiaron la isomerización de alcános  $C_{7+}$  utilizando los sistemas Pt/ $SO_x/ZrO_2$  y Pt/ $WO_x/ZrO_2$ . Arata [12] reportó que el sistema  $WO_3/ZrO_2$ , calcinado a temperaturas entre 1073 y 1123K, presentó la máxima actividad en la reacción de isomerización de butano a 323K y de pentano a 303K. Santiesteban y col. [13] estimaron que en la isomerización de n-pentano, la concentración de sitios ácidos fuertes sobre  $WO_x/ZrO_2$  fue aproximadamente cuatro órdenes de magnitud mayor que aquélla presente en la zeolita- $\beta$  (con base en  $8.72 \times 10^{-5}$  moléculas de n-pentano convertidas / (sitio metálico por segundo)). Barton y col. [14] reportaron que la tasa de isomerización de o-xileno por átomo de tungsteno fue máxima ( $0.0023 \text{ s}^{-1}$ ) cuando la densidad superficial de  $WO_x/ZrO_2$  era de  $10 \text{ W nm}^{-2}$ , lo que es mayor que la existente en la concentración de monocapa ( $7 \text{ W nm}^{-2}$ ) [14].

Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta el sistema  $WO_x/ZrO_2$  en las reacciones arriba mencionadas, aún no ha sido probado en reacciones de alquilación de hidrocarburos aromáticos.

En el caso de la alquilación del anillo aromático, los catalizadores ácidos hasta hoy empleados son del tipo Brønsted [15]. Éstos contienen protones ácidos: óxidos y zeolitas

ácidas; mezcla de haluros ácidos con cocatalizadores, como cloruro de aluminio o fluoruro de boro; ácidos protónicos, como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y fluorhídrico; y resinas poliméricas de intercambio iónico conteniendo grupos sulfónicos. Los haluros ácidos, típicamente ácidos de Lewis [15], tienen poca o nula actividad en estado puro, por lo que son activados mediante la adición de ácidos de Brønsted o cocatalizadores en pequeñas concentraciones, como agua, alcoholes o haluros de hidrógeno. Los promotores interactúan con los ácidos Lewis para generar protones con gran fuerza ácida, los llamados superácidos.

Un aspecto importante a considerar en la elección del catalizador es que, además de sus propiedades catalíticas deseables, sea un material estable, no corrosivo ni contaminante. Desafortunadamente, los catalizadores tradicionalmente empleados en la alquilación de aromáticos líquidos (tipo Brønsted y Friedel-Crafts [16]) no cumplen estos requisitos.

En este trabajo se estudia la actividad catalítica del sistema  $WO_x/ZrO_2$  en la alquilación de tolueno, como alternativa a los catalizadores tradicionales. La reacción seleccionada fue la alquilación de tolueno con 1-hexeno.



## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

### 2.1 Sistema $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$

El sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  ha despertado gran interés en los últimos años dentro del campo de la catálisis debido a sus características ácidas, no corrosivas y elevada estabilidad térmica. Este sistema parece ser una mejor alternativa que el  $\text{ZrO}_2$  sulfatado para eliminar el uso de catalizadores líquidos en reacciones de isomerización y alquilación. No obstante que el sistema  $\text{SO}_x/\text{ZrO}_2$  es más activo a baja temperatura, sufre desactivación rápida [17] y tiende a formar compuestos de azufre volátiles [18] durante las reacciones a temperaturas altas [19] y durante su regeneración [14]. Eso limita su aplicación en procesos de isomerización y alquilación. Por su parte, la relación reactividad-estabilidad del sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  es buena debido a que las especies  $\text{WO}_x$  son mucho más estables que las  $\text{SO}_x$  a altas temperaturas [20] y en atmósferas reductoras [19].

En el resto del capítulo se hará referencia al sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  preparado mediante la técnica de impregnación empleada por Hino y Arata [2], la cual difiere de la impregnación tradicional, donde se emplea directamente  $\text{ZrO}_2$ .

#### 2.1.1 Características estructurales y texturales del sistema $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$

El sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  fue reportado por primera vez por Hino y Arata [2]. La impregnación del oxihidróxido de circonio  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  con solución de metatungstato de amonio  $((\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$  estabiliza la fase tetragonal metaestable del óxido de circonio después de la calcinación. De la síntesis de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  se debe resaltar lo siguiente [2, 11, 12, 14, 21, 22]: a) las características altamente ácidas se obtienen por impregnación del oxihidróxido de circonio amorfo con solución de metatungstato de amonio o de ácido

túngstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$  disuelto en una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 4% [2, 23]); b) mediante difracción de rayos X se encontró que la forma cristalina estabilizada del óxido de circonio es la tetragonal metaestable; c) el área superficial de los catalizadores es mucho mayor que la del óxido de circonio sin tungsteno, especialmente después de la calcinación a 1073K.

### 2.1.1.1 Estructura superficial del tungsteno en el sistema $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$

La creación de sitios superficiales fuertemente ácidos requiere de la presencia de clusters de  $\text{WO}_x$  sobre la superficie del  $\text{ZrO}_2$  [2, 11, 14, 21]. De los trabajos relacionados con la caracterización superficial de especies de tungsteno disperso sobre otros óxidos [18-32], se puede concluir que al menos tres especies están presentes cuando se emplean métodos de preparación tradicionales: a)  $\text{WO}_3$  cristalino; b) politungstatos tridimensionales; y c) las poliespecies de  $\text{WO}_x$  que forman la llamada monocapa bidimensional [33-35]. En la figura siguiente [33] se ejemplifica lo anterior:

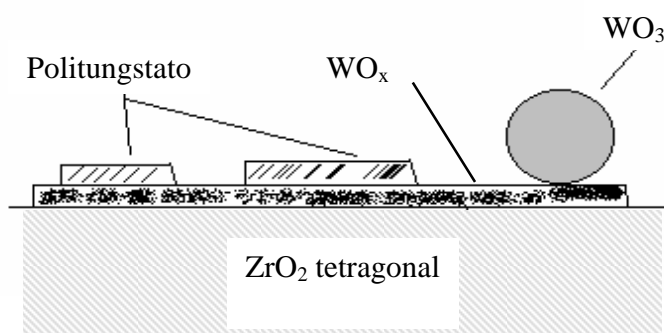


Figura 1. Representación de la posible distribución de oxoespecies de tungsteno en la superficie del óxido de circonio.

La presencia de una u otra especie depende de las condiciones de preparación [33]. Las variaciones en el precursor, la concentración, el pH [34] y el tipo y/o concentración de sitios de interacción en la superficie influyen en la actividad y selectividad del catalizador.

En la etapa de impregnación los óxidos inorgánicos que usualmente se emplean como soportes catalíticos se polarizan y adquieren una carga neta positiva o negativa en la superficie una vez suspendidos en solución acuosa [36]. La carga superficial puede ser controlada variando el pH de la solución. El control del pH determina la presencia de especies monoméricas o poliméricas en la solución de impregnación [37], y el tipo de especies adsorbidas finalmente en la superficie del soporte. La existencia de un equilibrio de especies complejo en la solución de impregnación puede conducir a una distribución heterogénea de especies de  $WO_x$  sobre el soporte, lo que puede afectar el grado de dispersión final sobre el mismo [37], así como la abundancia relativa de la especie activa.

De los estudios sobre la estructura de las especies superficiales en el sistema  $WO_x/ZrO_2$ , Barton y col. [14] y Scheithauer y col. [38] se inclinan por la existencia de una estructura bidimensional de poliespecies de  $WO_x$  interconectadas, de coordinación octahédrica. Se establece que esta estructura se alcanza durante la calcinación del sólido y que el anclaje de estas especies en la superficie del soporte durante el tratamiento térmico es la causa de sus propiedades reactivas superficiales, supuestamente derivadas de la formación de nuevos enlaces Zr-O-W. También se ha propuesto que los sitios fuertemente ácidos [2, 11, 14] se generan por la interacción producida durante la cristalización del  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  a  $ZrO_2$  con estructura tetragonal metaestable. Scheithauer y col. [38] han propuesto que los cationes  $Zr^{4+}$  forman parte de una estructura de conglomerados poliméricos, que contribuyen a la formación de una superficie molecular análoga a la de los heteropolitungstos. La creación de sitios superficiales fuertemente ácidos requiere de la presencia de estos conglomerados de  $WO_x$ . Los trabajos de caracterización mediante espectroscopía de absorción de rayos X [11, 22] indican que en la superficie del  $ZrO_2$  predominan estructuras de octaedros distorsionados de  $W^{6+}$ , y en la caracterización por

UV-vis [11, 14] se demuestra que el tamaño de estos conglomerados o dominios de  $\text{WO}_x$  aumenta con la concentración de tungsteno.

### **2.1.1.2 Características estructurales del óxido de circonio en el sistema $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$**

El óxido de circonio sin aditivos presenta tres modificaciones cristalinas: la monoclinica, estable hasta 1473K; la tetragonal, estable hasta 2173K; y la cúbica, estable por encima de 2173K. Además, se conoce una forma tetragonal metaestable, que es estable hasta 923K [39, 40].

La estabilización de fases cristalinas en el  $\text{ZrO}_2$  por adición de impurezas o aditivos inorgánicos es un evento común en el campo de los materiales, y conduce a los llamados óxidos de circonio estabilizados. La adición de aditivos inorgánicos ha permitido modificar también sus características superficiales [41-45]. Los métodos de estabilización parcial de óxidos de circonio [39] se pueden resumir en:

a) Método húmedo: consiste en la coprecipitación o interacción del sólido con una solución que contiene el componente de interés. Por ejemplo, las mezclas de disoluciones de sales de circonio con sales de calcio o ytrio [43], y la interacción del  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  sólido con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [12].

b) Método térmico: consiste en calcinar una mezcla de óxidos a alta temperatura por largos periodos de tiempo. Por ejemplo, las mezclas de  $\text{ZrO}_2$  con  $\text{CaO}$  o  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Las fases comúnmente estabilizadas bajo los esquemas anteriores son la tetragonal y la cúbica.

En el sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  la interacción de especies de tungsteno con el  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  estabiliza la fase tetragonal metaestable del  $\text{ZrO}_2$  al calcinar el material [2, 14]. En relación con la existencia de la forma tetragonal metaestable de baja temperatura, Brune y col. [43]

y Wei-Ping Dow y col. [44, 45] han propuesto que se debe al efecto de aditivos, y Yamaguchi y col. [46] la relacionan con la existencia de un radio crítico de los cristalitas por debajo del cual la forma tetragonal es estable.

La transición tetragonal-monoclínica en el sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ , ocurre alrededor de 1173K [33], cuando el contenido de W es de aproximadamente el 15%, aunque depende del método de preparación. Esta variación en la temperatura de transición se debe a la interacción de las especies  $\text{WO}_x$  con el  $\text{ZrO}_2$ , probablemente a través de enlaces W-O-Zr [37]. Estos enlaces provocan una disminución de la energía libre superficial de las partículas pequeñas, inhibiendo el crecimiento de las unidades estructurales en el oxihidróxido y la sinterización, y estabilizando la fase tetragonal metaestable [37]. La estabilización superficial se manifiesta por un aumento en la temperatura del proceso exotérmico relacionado con la temperatura de cristalización del sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ , con respecto a la del  $\text{ZrO}_2$  sin aditivos [48]. Esta temperatura depende del grado de saturación superficial del  $\text{ZrO}_2$  con especies de  $\text{WO}_x$ .

### **2.1.1.3 Área Superficial**

El área superficial del  $\text{ZrO}_2$  decrece con la temperatura de calcinación [48]. Cuando la calcinación se realiza entre 773K y 873K, el área superficial obtenida está entre 40 y 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , mientras que al calcinar por encima de 1073K el área disminuye hasta llegar al intervalo de 2 a 6  $\text{m}^2/\text{g}$  [39, 48]. El decremento en el área específica del  $\text{ZrO}_2$  alrededor de la temperatura de cristalización ( $\sim 720\text{K}$ ) se debe al crecimiento de los cristalitas y a la sinterización de los mismos (mediante la formación de cuellos y su crecimiento). A la vez, esto va acompañado de una transformación de fase [48], predominando la fase monoclínica.

El área superficial del  $\text{ZrO}_2$  puro es pequeña comparada con las de otros soportes usados en catálisis. La dispersión de un segundo componente, como las oxoespecies de tungsteno [39], sobre la superficie del  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  antes de la calcinación modifica de forma marcada las propiedades ácido-base del oxihidróxido, por un lado, y permite obtener materiales con área específica elevada comparada con la del  $\text{ZrO}_2$  puro a la misma temperatura. Esto es función de la concentración de tungsteno soportado, de la temperatura de calcinación y del método de preparación [14, 21, 45].

El área superficial del sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  a una temperatura de calcinación fija aumenta con la concentración de  $\text{WO}_x$ . Barton y col. [14] reportaron que el área superficial del  $\text{ZrO}_2$  puro a 1073K es de  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ , pero si el material contiene un 7.9 % de W en peso, el área es de  $51 \text{ m}^2/\text{g}$ . En este caso, la fuerte interacción superficial de las especies de tungsteno con el  $\text{ZrO}_2$  inhibe la sinterización de los cristalitas, aparentemente por disminución de la difusión superficial [14]. Esto provoca la estabilización del área específica en el material impregnado.

### **2.1.2 Influencia del método de preparación sobre la estructura cristalina final**

La forma cristalina final del sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  depende del oxihidróxido precursor [5, 39, 48, 40]. El envejecimiento de la solución por un largo período (por ejemplo,  $100^\circ\text{C}$  durante 120 horas) conduce a la formación preferente de la estructura monoclinica. Si no hay envejecimiento, la forma predominante es la tetragonal [5, 39, 48]. Las condiciones de precipitación del hidróxido de circonio y las del tratamiento térmico también influyen sobre la estructura final del óxido de circonio, porque ocurre un cambio en la unidad estructural del oxihidróxido [46]. Al precipitar el hidróxido de circonio el producto mayoritario es el

$\alpha$ -hidróxido, el cual por envejecimiento se transforma en  $\beta$ -hidróxido y finalmente en un  $\gamma$ -hidróxido. Estos procesos van acompañados de la pérdida de grupos OH. El  $\alpha$ -hidróxido es el precursor de la fase tetragonal y el  $\gamma$ -hidróxido de la fase monoclinica. En el siguiente esquema se muestran las estructuras modelo de policationes de circonio [46]:

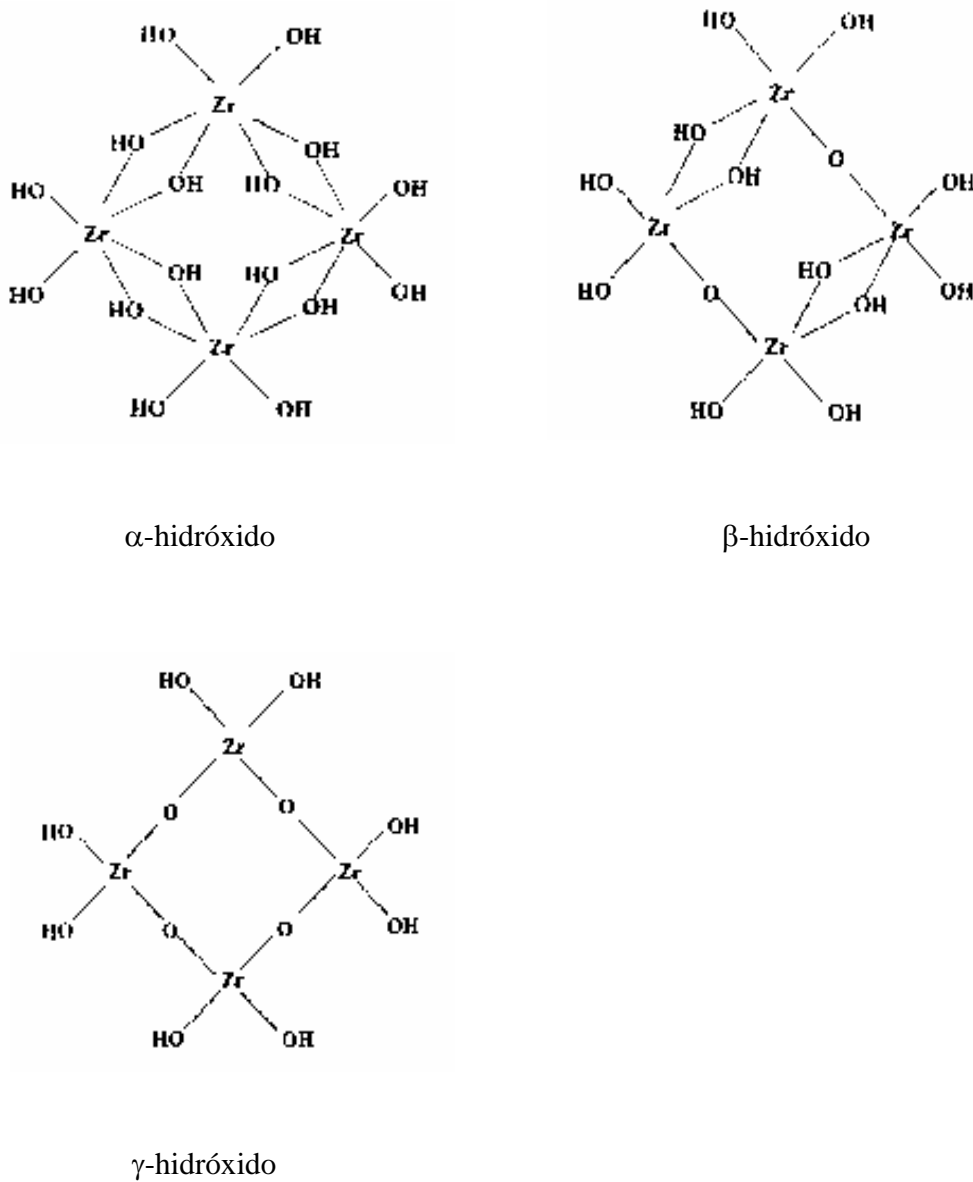


Figura 2. Estructura de los policationes de circonio.

### **2.1.3 Relación entre actividad catalítica y estructura**

Hino y Arata [2] y Barton y col. [14] reportaron que la fase catalíticamente activa del óxido de circonio en el sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  es la tetragonal, estabilizada mediante la adición de tungsteno. Los reportes de las pruebas catalíticas muestran la necesidad de estabilizar esta fase para obtener una adecuada reactividad. Sin embargo, Iglesia y col. [11] y Barton y col. [14] reportaron la actividad catalítica como una función de la densidad superficial de especies de  $\text{WO}_x$ , expresada como átomos de W  $\text{nm}^{-2}$ . Sus resultados sugieren que la reactividad del sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  depende de la densidad superficial de especies  $\text{WO}_x$  y que es independiente de la temperatura de calcinación y de la concentración de  $\text{WO}_x$  usada para obtener una densidad superficial particular de especies de  $\text{WO}_x$ . Esto es, que la estructura tetragonal sólo es consecuencia de la presencia superficial de especies de  $\text{WO}_x$  y aún no es clara su relación con la estructura activa del sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ .

### **2.1.4 Propiedades ácidas superficiales**

Las propiedades ácidas del sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  se han estudiado por adsorción de piridina [22], 2,6-dimetilpiridina [13] y monóxido de carbono a bajas temperaturas [21, 38] y se ha observado la existencia de sitios ácidos Brønsted y Lewis.

Scheithauer y col. [21] han propuesto que, de tratarse de una superficie de aniones heteropolioxo, se requieren cationes -protones- para garantizar la neutralidad o compensación de cargas, y esto puede ser la causa de la fuerte acidez Brønsted observada en estos materiales. La acidez tipo Lewis se asocia con la presencia de iones  $\text{Zr}^{4+}$  superficiales de coordinación no saturada. La densidad de estos sitios decrece



significativamente cuando el contenido de tungsteno se aproxima a la saturación superficial y los grupos Zr-OH desaparecen simultáneamente [21, 38].

La obtención de la superficie ácida depende en gran parte del método de preparación usado [37]. Las muestras preparadas por calcinación del  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  impregnado con sales de tungsteno presentan una alta acidez de Lewis y Brønsted y el contenido relativo de sitios ácidos de Lewis y Brønsted también depende de la concentración de tungsteno y del tratamiento previo del material. Si la temperatura de calcinación no es suficientemente alta, por encima de la temperatura de cristalización del óxido de circonio ( $\sim 700K$ ), es muy probable que no se presenten características fuertemente ácidas. Se puede concluir que las características ácidas se deben a la interacción soporte-compuesto superficial, a través de enlaces W-O-Zr.

La caracterización de la estructura molecular superficial y su relación con el carácter ácido-base de este sistema se ha estudiado mediante espectrofotometría infrarroja [21, 48] y Raman [50, 51] principalmente, con particular atención a la influencia del soporte sobre la dispersión de la fase activa.

Aún existe incertidumbre sobre cuál es la relación estructura-actividad [38], debido a que no se ha podido determinar cuál es la especie activa y cuál es la relación entre acidez superficial y actividad catalítica.

## **2.2 Alquilación de aromáticos con olefinas**

### **2.2.1 Generalidades**

La alquilación de compuestos aromáticos se emplea extensamente en la síntesis de compuestos petroquímicos a gran escala [15, 16], como etilbenceno –precursor del

estireno-, isopropilbenceno o cumeno, etiltolueno –precursor del poliviniltolueno-, etc., además de una gran variedad de productos químicos finos e intermedios.

La alquilación de un aromático con una olefina normalmente resulta en la formación de una mezcla compleja de productos [52]. La distribución de productos es controlada por la reactividad de las moléculas de aromático y de la olefina, y la actividad del catalizador. Algunas de las reacciones que se llevan a cabo durante las alquilaciones son: la mono- y la polialquilación, la isomerización (del grupo alquilo sustituyente y/o en el anillo aromático), la transalquilación y la polimerización.

Como agentes alquilantes se emplean alquilhaluros, alcoholes y éteres, alquenos, dienos y alquinos [15]. En las alquilaciones a gran escala se emplean exclusivamente alquenos, debido a que no dan lugar a subproductos y pueden obtenerse a partir de procesos de rompimiento catalítico o térmico. Los catalizadores corrientemente empleados son ácidos líquidos como el ácido sulfúrico, ácido fosfórico sobre kieselguhr y ácido fluorhídrico; y ácidos sólidos que contienen halógenos como el cloruro de aluminio y fluoruro de boro.

Respecto a la alquilación de parafinas (isobutano, por ejemplo), la mayoría de las alquilaciones comerciales son catalizadas por ácidos líquidos, siendo los más usados el ácido sulfúrico y el fluoruro de hidrógeno.

En las plantas de alquilación con  $H_2SO_4$ , la concentración de ácido debe mantenerse en aproximadamente 90% [3, 16] mediante la adición de ácido fresco al 98-100%. A concentraciones mayores del 99%, el  $SO_3$  reacciona con el isobutano, mientras que a concentraciones menores de 85-88% la actividad del catalizador disminuye sustancialmente. Dependiendo de las condiciones, el mejor rendimiento a alquilado de máxima calidad se obtiene en la región de 95-97% en peso de  $H_2SO_4$ .

En las plantas comerciales la concentración de ácido empleado se determina con base en un balance entre rendimiento a alquilado y vida del catalizador [3]. Los hidrocarburos solubles en agua formados en las reacciones colaterales pueden tener un efecto benéfico en la calidad del producto alquilado, dadas sus excelentes propiedades surfactantes [53] y de transferencia de hidrógeno, pero si su concentración es demasiado alta desactivan al catalizador, con el correspondiente impacto negativo en el consumo de ácido. Por su parte, la presencia de agua en el ácido influye no sólo en la calidad del alquilado, sino también en la cinética de la reacción. Por lo tanto, la composición óptima del ácido dependerá de los materiales utilizados y de las condiciones específicas de operación. La temperatura de reacción en los procesos con  $H_2SO_4$  usualmente está en el rango de 0-10°C. A mayores temperaturas, las reacciones de oxidación son cada vez más importantes, por lo que aumenta el consumo de ácido. Si se emplean temperaturas bajas disminuye la efectividad debido al incremento de la viscosidad del ácido y a que la solubilidad de los hidrocarburos en la fase ácida disminuye. Las relativamente bajas temperaturas empleadas en los procesos con  $H_2SO_4$  tienen un efecto significativo en los costos de refrigeración. Otra desventaja de emplear  $H_2SO_4$  es que, a pesar de su bajo costo y facilidad de manejo, es un agente fuertemente oxidante y sulfonante.

Lo arriba mencionado respecto a la importancia de la concentración del  $H_2SO_4$ , también puede aplicarse a las plantas de alquilación con HF [3]. La formación de hidrocarburos solubles en el ácido durante la reacción y la presencia de agua en el ácido desactivan al catalizador. Sin embargo, las plantas que emplean  $H_2SO_4$  son más flexibles que las que usan HF, ya que en éstas la alimentación a la sección de alquilación debe estar perfectamente seca. Por otro lado, el procesamiento con HF es menos sensible a la temperatura y puede operarse a temperaturas más altas, generalmente en el rango de 10-

40°C, lo que permite usar el agua como refrigerante y así disminuir los costos respectivos. Entre las ventajas de emplear HF podemos mencionar que el consumo de ácido es menor que en el proceso con ácido sulfúrico, haciendo competitivo al fluoruro de hidrógeno a pesar de su costo más elevado. Además, su bajo punto de ebullición permite recuperarlo mediante destilación, mientras que el ácido sulfúrico tiene que enviarse a una planta de regeneración donde se separa de los productos y de los hidrocarburos sin reaccionar, para después enviarse a reacción nuevamente.

En conclusión, los problemas ambientales y de corrosión provocados por el uso de catalizadores ácidos líquidos y ácidos sólidos que contienen halógenos han motivado el desarrollo de catalizadores sólidos con características ácidas y ambientalmente no-agresivos. Sin embargo, cualquiera que sea el tipo de catalizador sólido usado, el proceso de regeneración será frecuentemente necesario. En consecuencia, si se quiere un proceso más rentable que los ya existentes y con aplicación a escala industrial, cualquier progreso en alquilación deberá combinar el desarrollo de nuevos catalizadores, una adecuada capacidad de regeneración y un adecuado diseño del reactor.

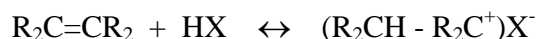
## **2.2.2 Mecanismo de la alquilación de aromáticos con olefinas**

La principal característica de la alquilación de aromáticos es la sustitución de un átomo de hidrógeno del compuesto aromático por un grupo alquilo derivado del agente alquilante.

### **2.2.2.1 Alquilación de anillos**

Este proceso es un ejemplo de sustitución electrofílica [15, 16]. El mecanismo aceptado para la alquilación de aromáticos con una olefina en medio ácido (ácido protónico:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF,  $\text{H}_2\text{PO}_3$ , o por uno del tipo Friedel-Crafts:  $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ ,  $\text{BF}_3\text{-HF}$ ), involucra la

protonación de una molécula olefínica seguida por la adición del ion carbenio resultante (especie deficiente en electrones), a un par de electrones  $\pi$  en el anillo aromático (posición rica en electrones).



$X^-$  representa un anion. El ion carbenio resultante (representado abajo como  $R^+$ ), una especie deficiente en electrones, se une a un sitio rico en electrones en el anillo aromático. El intermediario formado, que ha sido descrito como un complejo [54], libera un protón para producir el benceno alquilado y un protón regenerado.



Se puede considerar que la reacción completa consta de dos etapas [16]:

a) Formación del ion carbenio a partir de la olefina. Este proceso está controlado por la naturaleza de la olefina específica y del catalizador. La olefina menor y más difícil de reaccionar es el etileno. Para que reaccione se emplean catalizadores como  $AlCl_3$  o elevada temperatura. Las olefinas de bajo peso molecular que contienen un átomo de carbono terciario, como el isobutileno, pueden reaccionar fácilmente, pero a medida que aumenta el peso molecular de la olefina, la selectividad a alquilado disminuye y predominan las reacciones colaterales;

b) Una vez formado, el ion carbenio ataca preferentemente a los átomos de carbono en el anillo bencílico, donde hay mayor disponibilidad electrónica. La presencia de un sustituyente en el anillo puede alterar la disponibilidad de electrones por dos vías. Estas involucran un mecanismo inductivo o un mecanismo conjugado. Por ejemplo, el grupo metilo en el tolueno favorece la sustitución electrofílica, un cloruro la hace más difícil, y un grupo nitro prácticamente elimina la posibilidad de sustitución por un grupo alquilo.

### ***Efecto de la olefina***

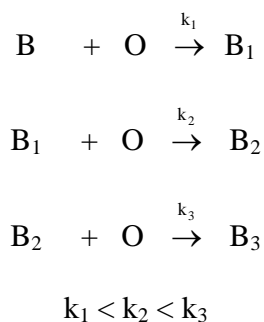
En la alquilación con alquenos utilizando catalizadores sólidos, usualmente se obtienen productos que provienen del ion carbenio más estable [15]. Al usar alquenos de cadena larga como el 1-octeno se da lugar a isómeros donde el anillo aromático está unido a cadenas laterales a través de los diferentes carbonos secundarios de la cadena del alqueno, lo que indica que hay isomerización del doble enlace en el alqueno previo a la alquilación [15].

La isomerización de olefinas es generalmente más rápida que la alquilación. El desplazamiento del doble enlace es rápido aún a temperaturas bajas, necesitándose una temperatura elevada para que isomerice el esqueleto [52].

### ***Efecto del sustituyente***

En la alquilación de benceno, la adición del primer grupo alquilo facilita la adición de un segundo grupo alquilo y los rendimientos de derivados di- y trialquilados pueden ser significativos. La manera de maximizar el rendimiento del producto primario monoalquilado, consiste en operar con un gran exceso molar de aromático respecto al agente alquilante. Hay reportes de que la polialquilación se minimiza al utilizar una proporción de benceno a alqueno en el rango de 4-10 [16]. La naturaleza del catalizador también afecta la fracción de polisustitución durante la operación. Los monoalquilbencenos se forman con un buen rendimiento a partir de olefinas pesadas ( $>C_6$ , n- $C_6$  a n- $C_{18}$  [55]) y cicloolefinas (ciclo- $C_6$  [56]), y mediante una adecuada elección de las condiciones, incluso a partir de etileno y propeno [57].

Los alquilbencenos se alquilan con mayor rapidez que el benceno, ya que son bases más fuertes, y el patrón cinético consiste en una serie de reacciones competitivas sucesivas [52]:



donde O = olefina, B = benceno y B<sub>i</sub> = poliisoyalquilbenceno (i=1, 2, ...,6). El impedimento estérico reduce la velocidad de las polisustituciones con grupos alquilo voluminosos [52].

La distribución de los polialquilados depende de la influencia directora activante del sustituyente o los sustituyentes [16]. El grupo alquilo entrante puede ser orientado en posiciones *orto*, *meta* o *para* por el grupo director; la posición tomada depende en gran parte de la reactividad del ion carbenio atacante y de factores estéricos. El segundo grupo alquilo preferencialmente adopta las posiciones *orto* y *para*; pero la isomerización intramolecular subsecuente produce la mezcla de equilibrio que es rica en el isómero *meta*. La posición *para* se ve favorecida cuando la *orto* es estéricamente imposible de lograr. La relación *orto/para* es controlada principalmente por efectos estéricos de ambos sustituyentes.

En el caso de un alquilbenceno, como el tolueno, la presencia del grupo alquilo aumenta la velocidad de sustitución, ya que incrementa la densidad electrónica en las posiciones *orto* y *para* mediante la inducción de electrones. Un ion carbenio muy reactivo, como el etilo, no es altamente selectivo para la orientación, mientras que un ion carbenio de baja reactividad, como el terbutilo, es selectivo.

En la Tabla 1 [16] se muestran los resultados de la distribución de isómeros, como porcentajes, en la alquilación de tolueno:

Tabla 1. Distribución de isómeros en la alquilación de tolueno.

<i>Grupo sustituyente</i>	<i>Orto</i>	<i>Meta</i>	<i>Para</i>
Metilo	53.8	17.3	29.8
Etilo	45.0	30.0	25.0
Isopropilo	37.5	29.8	32.7
Terbutilo	0.0	7.0	93.0

Olah y col. [58] señalaron la extrema importancia de la basicidad del disolvente, y demostraron que en disolventes fuertemente básicos ( $\text{NO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{SO}_2$ ), la mayoría de las reacciones colaterales queda suprimida, en tanto que la rapidez de alquilación disminuye y la distribución de isómeros, para varios catalizadores, se vuelve uniforme.

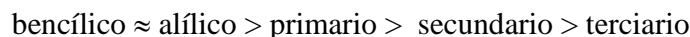
Como ejemplos de reacciones catalizadas por ácidos tenemos la obtención de etilbenceno, cumeno o isopropilbenceno, etiltolueno, *p*-etiltolueno, isopropiltolueno, diisopropilbenceno y alquilbencenos con 10-14 átomos de carbono en la cadena lateral, los que son intermediarios de los bencen-sulfonatos.

#### **2.2.2.2 Alquilación de cadenas laterales**

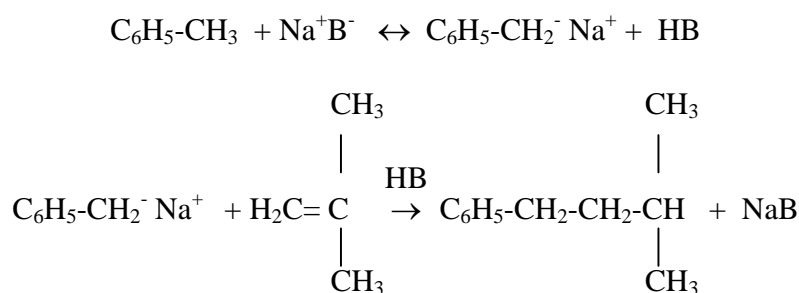
La alquilación de cadenas laterales presentes en el anillo aromático con olefinas [59] es catalizada por bases. Las reacciones de alquilación catalizadas por bases se llevan a cabo a



través de carbaniones [15]. El mecanismo de reacción, las velocidades relativas y las selectividades están determinadas por la estabilidad relativa de los carbaniones involucrados, la cual es:



Pines y Stalik [60] y Hattori [61] han estudiado los aspectos fundamentales de las reacciones catalizadas por bases. Los catalizadores básicos incluyen compuestos organometálicos como alquilsodio, y sodio o potasio metálicos [15]. Los catalizadores del género MR ó MH - en donde M = Na, Li, K; R = radical alquilo y H = hidrógeno - incluyen: Na + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClCH<sub>3</sub> [61], Na + C<sub>16</sub>H<sub>10</sub> [62], NaC<sub>2</sub>H [64], NaC<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> [65], Na, Li, K [66] y NaH [67]. Como lo establece el estudio de las reacciones de metalación, y como se espera de la estructura estabilizada de los carbaniones bencílicos, estos catalizadores actúan como bases fuertes hacia los átomos de hidrógeno bencílicos [52]. La reacción procede en dos pasos:



Este carbanión saturado recupera un protón del HB, y el catalizador se regenera, o bien, por el contrario, elimina otro hidrógeno bencílico en un mecanismo tipo cadena. Es importante mencionar que el etileno reacciona con mayor rapidez y da mayores rendimientos que otras olefinas. Cuando hay varios átomos de hidrógeno bencílico [62], con el etileno ocurre una polialquilación. Las principales reacciones colaterales al elevar la

temperatura son la transferencia de hidrógeno y la degradación de cadenas laterales [52]. La transferencia de hidrógeno forma cadenas laterales olefínicas y satura parte de la olefina [62]. El rompimiento del grupo alquilo produce alquilbencenos inferiores y puede entenderse como la eliminación de un carbanión pequeño en lugar de un ion hidruro, durante la transferencia del anión [67].

A pesar de que la metalación del anillo es predominante con alquilsodio [68], con catalizadores básicos no se observa ninguna alquilación del núcleo, siempre y cuando haya hidrógenos bencílicos presentes. Por otro lado, se sabe que los dienos conjugados reaccionan con hidrocarburos bencénicos en presencia de sodio, en condiciones más suaves que las correspondientes a las olefinas [69], para producir alquilbencenos.

Ejemplos de reacciones catalizadas por bases son la síntesis de estireno a partir de tolueno y metanol, isobutilbenceno, ter-amilbenceno y la butilación de alquilaromáticos.

### **2.2.3 Alquilaciones industriales**

Los catalizadores más empleados comercialmente son  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y HF, aunque la utilización de zeolitas es cada día mayor. A continuación mencionaremos algunas alquilaciones comerciales, así como las condiciones bajo las cuales se llevan a cabo.

El primer proceso comercial para obtener etilbenceno, precursor del estireno, fue desarrollado por Dow, BASF, Monsanto, Union Carbide-Badger y otros, en 1930. Se emplearon benceno y etileno en un sistema líquido-sólido con  $\text{AlCl}_3$  a baja presión a una temperatura menor a  $130^\circ\text{C}$ . En el proceso Alkar, se emplea  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BF}_3$  [70]. Sin embargo, este proceso ha dejado de ser atractivo [71] debido al alto costo de mantenimiento causado por corrosión severa. Con el surgimiento de las zeolitas como catalizadores y debido a la creciente preocupación por el ambiente, se han buscado procesos alternativos a aquellos en

los que se emplean catalizadores Friedel-Crafts. Por ejemplo, Mobil desarrolló el proceso Badger en 1970 [72], en el que emplean zeolita ZSM-5 con alto rendimiento a etilbenceno (arriba del 99%). La desactivación del catalizador es lenta, además de que puede regenerarse, por lo que tiene una larga vida.

El proceso en fase vapor para la obtención de cumeno desarrollado durante la Segunda Guerra Mundial para la obtención de gasolina continúa siendo el proceso comercial más usado. El catalizador que se emplea es ácido fosfórico sobre kieselguhr. El proceso se efectúa a 200-250°C y 15-35 bar. Como el catalizador no presenta actividad para la reacción de transalquilación, la producción de diisopropilbencenos (DIPB) usualmente se mantiene baja usando una proporción benceno/propileno alta en el reactor, lo cual incrementa los costos de operación. Alternativamente, puede emplearse un reactor de transalquilación separado para convertir el DIPB a cumeno. Comúnmente, el rendimiento a cumeno en un paso es del 96%, y con transalquilación, del 98%.

El etiltolueno se obtiene mediante la alquilación de tolueno con etileno en procesos similares a aquellos para la obtención de etilbenceno. La distribución de isómeros en el producto al usar  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  (reacción a 100°C) es rica en el isómero *meta* y baja en el isómero *orto*, y corresponde al equilibrio termodinámico [73]. El etilbenceno se deshidrogena catalíticamente, dando una mezcla de metilestirenos y se polimeriza para obtener el producto conocido comercialmente como poli-viniltolueno.

El isopropiltolueno o cimeno se produce comercialmente mediante la alquilación de tolueno con propileno [74]. Como en la producción de cumeno, se usa un catalizador sólido de ácido fosfórico. El cimeno es un importante intermediario en la producción de *m*-cresol y también se emplea como disolvente industrial.

Respecto a las síntesis de alquilbencenos catalizadas por bases, la producción de *t*-amilbenceno a partir de isopropilbenceno y etileno se efectúa con un catalizador sólido básico de KOH/K/γ-alúmina [75]. La reacción ocurre a temperatura ambiente.

La reacción de *o*-xileno con butadieno [15] conduce a la formación de un intermediario para la síntesis de 2,6-dimetilnaftaleno (2,6-DMN). El *o*-xileno reacciona con butadieno en presencia de carbonato de sodio o potasio para producir 1-metil-2-*n*-pentenilbenceno, el cual es convertido a 2,6-DMN mediante dehidrogenación e isomerización catalizadas por ácido fosfórico.

La alquilación de aromáticos bi- y polinucleares no ha sido estudiada ampliamente. Sin embargo, recientemente este campo ha llamado mucho la atención. Como ejemplo tenemos la alquilación de naftaleno. Los alquilnaftalenos son monómeros importantes para la producción de materiales aromáticos poliméricos avanzados [15].

De los ejemplos citados, es evidente la necesidad de mejorar los procesos de alquilación, ya que las altas temperaturas y presiones requeridas incrementan tanto el costo inicial como los costos de operación.

## CAPÍTULO 3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

### 3.1 Síntesis del catalizador

#### 3.1.1 Precipitación selectiva

El primer método de preparación utilizado fue el de precipitación selectiva. En éste se mezclaron disoluciones acuosas de metatungstato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ , Strem Chemicals, 99.9 %) al 0.5 M y  $\text{ZrOCl}_2$  ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, > 98% en peso, con un contenido de Hf < 0.5% en peso) 0.5 M, con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Baker, 28%) hasta pH=10 bajo agitación constante y adición controlada. El precipitado obtenido se filtró y lavó repetidas veces con solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de pH=10, hasta lograr la eliminación de iones cloruro. Esto fue comprobado en las aguas de lavado con solución de  $\text{AgNO}_3$  de concentración 3 M (<10 ppm de iones  $\text{Cl}^-$  residual). El precipitado se secó a 368K durante 15 horas. El material obtenido se calcinó a 1073K durante 3 horas en aire estático. Se preparó un total de 5 muestras con un contenido de tungsteno del 9% en peso.

#### 3.1.2 Impregnación incipiente

El oxihidróxido de circonio ( $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ ) se preparó mediante la hidrólisis de una solución 0.5 M de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, > 98% en peso, con un contenido de Hf < 0.5% en peso) mediante la adición controlada de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Baker, 28%) hasta pH=10, con agitación constante. El precipitado obtenido se filtró y se lavó repetidas veces por dispersión con solución amoniacal de pH=10, hasta la eliminación de iones cloruro (se comprobó de la misma manera que en el método anterior). Posteriormente se secó el precipitado a 368K durante 15 horas. Esto nos proporcionó el oxihidróxido de circonio. Las partículas secas fueron impregnadas por mojado incipiente con solución de metatungstato

de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, Strem Chemicals, 99.9 %). Las concentraciones deseadas de W se garantizaron por cálculos estequiométricos preliminares. El material obtenido se secó en aire a 368K durante 7 horas y luego se calcinó a 1073K durante 3 horas en aire estático. Se prepararon 5 muestras con un contenido de tungsteno del 15% en peso.

### **3.2 Técnicas de caracterización**

#### **3.2.1 Difracción de rayos X**

Los catalizadores se caracterizaron mediante difracción de rayos X usando el método de polvo (equipo DRX Siemens, Mod. D500 con radiación de K<sub>α</sub>Cu y empleando un filtro de Ni). Los difractogramas se obtuvieron en el entorno angular de 5 a 70° en 2θ, a temperatura ambiente.

#### **3.2.2 Espectroscopía Raman**

La caracterización mediante espectroscopía Raman se realizó en un equipo de doble monocromador (SPEX, modelo 1403-5A) con láser de Ar (Ionics Mod. 1400-5A). Se usó una potencia de 30 a 40 mW. Los registros se obtuvieron en el intervalo de frecuencia de 100 a 1200 cm<sup>-1</sup>. Las muestras fueron colocadas en una celda de cuarzo, y su espectro se determinó a temperatura ambiente y en atmósfera de aire.

### **3.3 Pruebas de reacción**

La alquilación de tolueno se llevó a cabo en un reactor batch de 100 ml durante 3 horas a 348 y 393K. Los reactivos se alimentaron en una proporción aromático/olefina de 4:1. La cantidad de catalizador fue de 10% en peso respecto a la cantidad de olefina empleada.

Antes de la reacción, el catalizador se trató a 773K durante 3 horas en aire estático. También se realizaron pruebas testigo sin catalizador. Se realizaron seis pruebas de reacción con cada catalizador y tres pruebas sin catalizador.

### **3.4 Identificación de productos**

El análisis de los productos de reacción se hizo mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-14A, Shimadzu; columna HP-5 de 30m x 0.032 mm x 0.25  $\mu$ m y GCMS-QP2000A). Como gas acarreador se empleó helio (99.998% min.). Para el análisis de productos se corrió una rampa de temperatura, desde 313 hasta 573K.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Estructura de los catalizadores

Antes de discutir cada método de preparación empleado, revisaremos algunos aspectos importantes referentes al circonio y al tungsteno.

En los estudios de la química del circonio [5, 45, 76] se ha establecido que en solución acuosa las especies  $Zr^{4+}$  polimerizan, y que la estructura de estas formas poliméricas consiste en iones tetraméricos del tipo  $(Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O)_4^{8+}$ . También se conoce la influencia de la acidez del medio en el grado de polimerización [5, 45]. Existe evidencia de que, a medida que disminuye la acidez de la solución, el grado de polimerización del tetrámero aumenta [5]. El sólido precipitado tiene la fórmula general  $(ZrO_x(OH)_{4-2x} \cdot yH_2O)_n$ . La cantidad de iones hidroxilo y moléculas de agua relativa al número de grupos oxo depende de las condiciones de precipitación. Si la precipitación es rápida, x tiende a valores pequeños, incrementándose el contenido de agua y de grupos hidroxilo. Si la precipitación es lenta, x aumenta. La obtención de una u otra forma cristalina del  $ZrO_2$  dependerá del método de preparación y del tratamiento del hidróxido de circonio [5, 44, 45].

En lo que respecta al tungsteno, debido a su carácter anfótero existe un equilibrio de especies complejo en medio acuoso, que es función del pH y la concentración [34, 76]. Como en el caso del circonio, la naturaleza de las especies presentes en solución depende no sólo de las condiciones instantáneas - pH -, sino también de su historia, ya que algunas de las conversiones son muy lentas [34, 35]. En el siguiente esquema se muestra una representación aproximada del equilibrio de especies [34]:





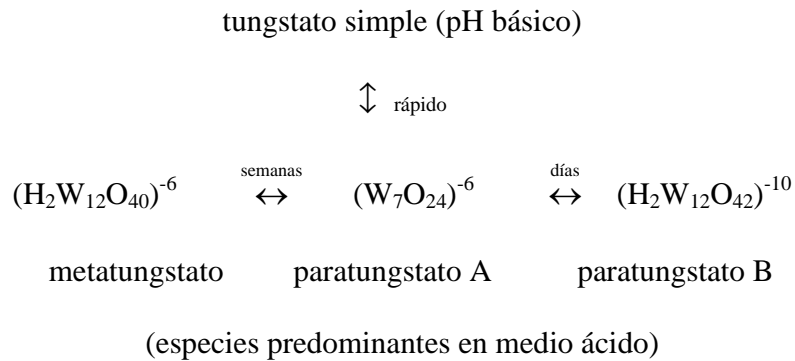


Figura 3. Equilibrio de especies de tungsteno en función del medio

La transformación representada en sentido vertical alcanza el equilibrio rápidamente, en minutos o segundos, mientras que para establecer los demás equilibrios se necesita de días o semanas.

La estructura de las especies acuosas de  $\text{WO}_x$  y las características de interacción con la superficie del soporte son los parámetros que determinarán la estructura final y concentración de las especies de tungsteno soportadas.

En vista de los aspectos ya citados, es clara la necesidad de controlar los parámetros que influyen sobre las características del  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  precipitado y sobre el equilibrio de especies  $\text{WO}_x$ .

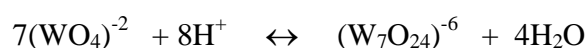
#### 4.1.1 Método de precipitación selectiva

Al mezclar disoluciones acuosas de  $\text{ZrOCl}_2$  0.5 M (pH inicial =0.2) y MTA 0.5 M (pH inicial = 4.3), el pH evoluciona rápidamente hasta alcanzar un valor constante de 0.6. En estas condiciones no se observó precipitación alguna. Sin embargo, el carácter fuertemente ácido del medio en esta solución nos sugiere la presencia de especies poliméricas de circonio y tungsteno, de acuerdo a lo anteriormente citado.

Al agregar el  $\text{NH}_4\text{OH}$  (al 28%) de manera controlada, se observó la precipitación de un sólido blanco gelatinoso. Ya mencionamos que el aumento del pH favorece la formación de especies  $(\text{WO}_4)^{-2}$ . Es posible entonces que estas especies monoméricas de coordinación tetraédrica puedan interactuar y ser intercambiadas con los grupos  $\text{OH}^-$  presentes en la superficie del oxihidróxido formado durante la precipitación. El hecho de que la reacción ocurra preferentemente con las especies monoméricas se puede justificar por la rapidez con que se da la interconversión entre el  $(\text{W}_7\text{O}_{24})^{-6}$  y el  $(\text{WO}_4)^{-2}$ .

#### 4.1.2 Método de impregnación incipiente

Este método es el que Hino y Arata [2] reportaron originalmente. Mediante él no es posible controlar el tipo de especie intercambiable, por lo que, además de las especies monoméricas  $(\text{WO}_4)^{-2}$ , también se pueden intercambiar especies poliméricas. Esto está relacionado directamente con el pH inicial de la solución de MTA, 4.3, condiciones bajo las que existe equilibrio entre especies monoméricas y poliméricas, que puede representarse como [37]:



La presencia de poliespecies en solución puede ser un aspecto limitante para garantizar la saturación superficial máxima. Debido a su mayor tamaño, estas especies pueden provocar una dispersión deficiente, dando lugar a la formación de fases adicionales de  $\text{ZrO}_2$  monoclinica y de  $\text{WO}_3$  cristalino durante la calcinación.

Se puede considerar que los dos métodos anteriores son similares y que la especie principal en el intercambio es el  $(\text{WO}_4)^{-2}$ . El intercambio preferencial con estas especies simples en lugar de especies poliméricas permite obtener una homogeneidad superficial elevada de las especies de tungsteno. Esto a su vez favorece que la concentración final de

especies segregadas -principalmente poliméricas- que se descomponen por calentamiento y generan el  $\text{WO}_3$  cristalino, sea mínima [37].

## **4.2 Técnicas de caracterización**

### **4.2.1 Difracción de rayos X**

Los difractogramas de rayos X se emplearon para el análisis cualitativo de fases presentes en el sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ .

Todas las muestras de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ , previamente secadas a 380K, presentaron espectros de difracción característicos de un material amorfo. Consistieron de bandas muy anchas en los intervalos de  $18-40^\circ$  y de  $40-70^\circ$  en  $2\theta$ .

Al calcinar a 1073K predomina la fase tetragonal metaestable de la circonia. Por otro lado, es importante mencionar que las intensidades de las líneas de difracción dependen de la cristalinidad, lo que a su vez varía con las condiciones de preparación y la concentración de W [37]. La ausencia de reflexiones en la zona  $2\theta < 26^\circ$ , correspondientes al  $\text{WO}_3$  cristalino, en las muestras calcinadas, es una evidencia del alto grado de dispersión superficial de las especies de  $\text{WO}_x$  o del pequeño tamaño de los cristalitas (menor a 5 nm) de esta fase.

Las muestras con concentración de 9% en peso de W presentaron pequeñas proporciones de fase monoclinica del  $\text{ZrO}_2$ . Esto se determinó mediante las reflexiones de baja intensidad con valor angular de  $28.2^\circ$  y  $31.4^\circ$  en  $2\theta$ . La presencia de la fase monoclinica puede deberse a que una fracción de las especies de tungsteno están poco o mal dispersas, o a la presencia de precursores de la fase monoclinica ( $\gamma$ -hidróxido [46]) en la disolución original, con aumento de la oxolación en las unidades estructurales de policationes de zirconio. Se detectó  $\text{WO}_3$  cristalino sólo en las muestras donde la concentración de tungsteno fue del 15%

en peso. Las Figuras 4 y 5 muestran los difractogramas característicos de los materiales preparados.

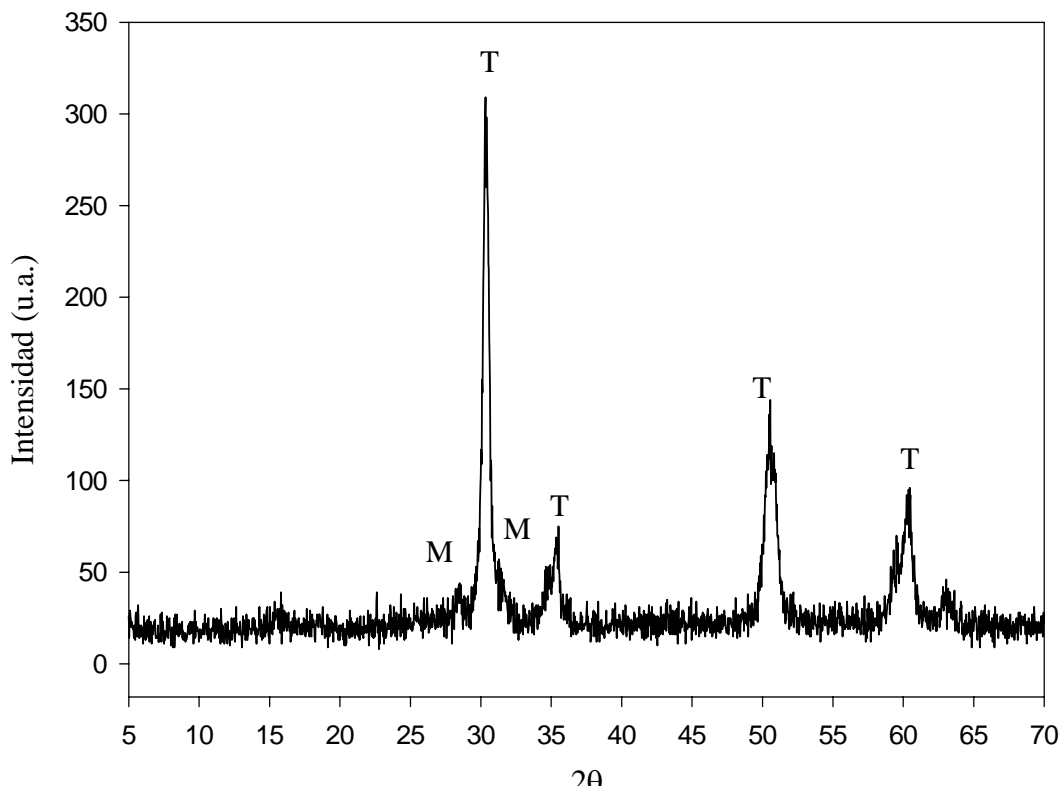


Figura 4. Difracción por rayos X de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ , 9% de W en peso y calcinada a 1073K (T: fase tetragonal metaestable de la circonia, M: fase monoclinica de la circonia).

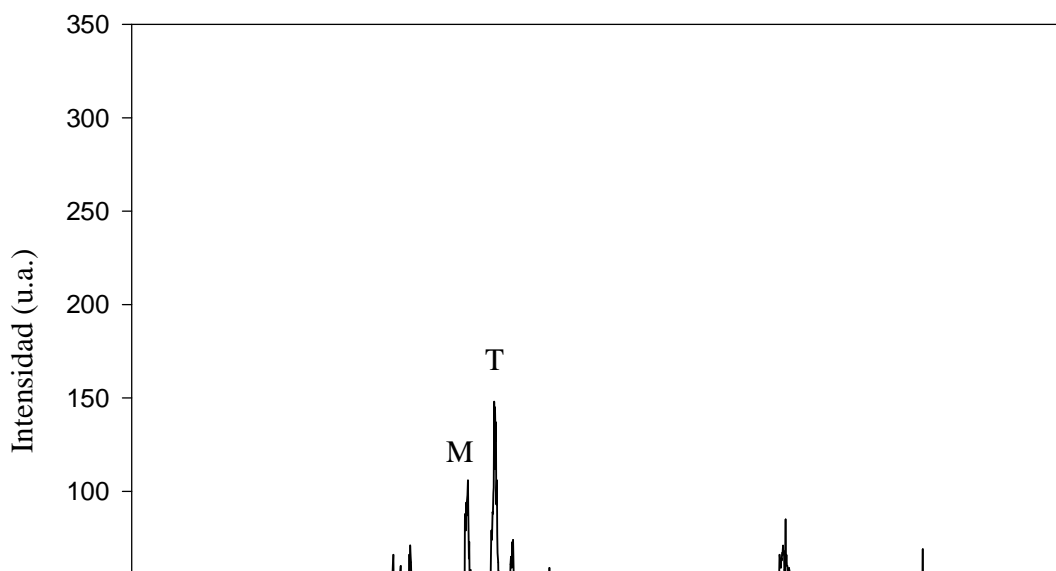


Figura 5. Difracción por rayos X de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ , 15% de W en peso y calcinada a 1073K (T: fase tetragonal metaestable de la circonia, M: fase monoclinica de la circonia).

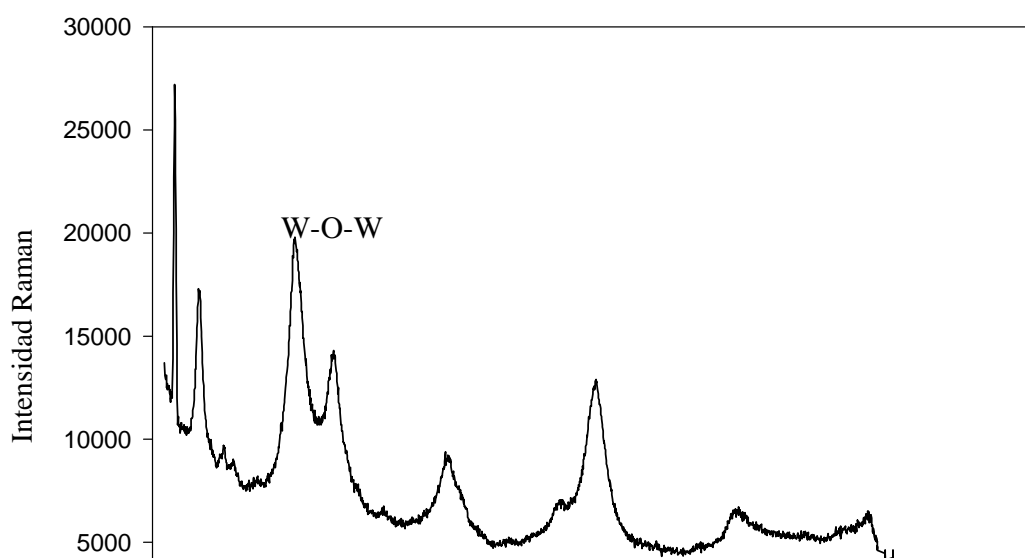
#### 4.2.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman ha sido la técnica empleada con mayor éxito en la caracterización de la estructura molecular superficial de las especies  $\text{WO}_x$ , debido a su capacidad para discriminar entre las distintas estructuras moleculares propuestas para especies químicas [50, 77]. Además, permite establecer los límites de capacidad de saturación de la superficie del soporte [78]. Puede usarse en sólidos y es muy útil a bajas frecuencias, donde se observan las vibraciones características de los enlaces metal-oxígeno.

La presencia de bandas alrededor de 807, 715 y 270  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada con la presencia de  $\text{WO}_3$  cristalino. Estas bandas han sido asignadas a modos simétricos de alargamiento de enlaces W-O, modos de desdoblamiento W-O y modos de deformación de enlaces W-O-W respectivamente [31, 77, 78]. También pueden presentarse bandas Raman de baja intensidad para el  $\text{WO}_3$  alrededor de 610 y 321-325  $\text{cm}^{-1}$  [29]. Respecto al  $\text{ZrO}_2$ , la fase tetragonal metaestable tiene bandas características en 268, 325, 478 y 648  $\text{cm}^{-1}$  [78]. A la fase monoclinica se han asignado las bandas en 220, 332, 380, 474, 620 y 640  $\text{cm}^{-1}$  [48].

El espectro Raman de la muestra con 9% de tungsteno (Figura 6) presenta bandas anchas con máximos en 822 y 989  $\text{cm}^{-1}$ . La banda en 822  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a los modos de alargamiento de enlaces W-O [51], mientras que la banda situada en 989  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a modos de vibración de enlaces W=O [51], que corresponden a oxoespecies de  $\text{WO}_x$  (politungstatos superficiales). También se detectaron politungstatos superficiales de coordinación octaédrica (del tipo  $\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{-12}$ ) con alto grado de distorsión [29] y bandas en Raman en 980-960  $\text{cm}^{-1}$  (W=O) y 330-190  $\text{cm}^{-1}$  (W-O-W).

En las muestras con 15% de tungsteno (Figura 7), la presencia de bandas asociadas al  $\text{WO}_3$  cristalino, principalmente las situadas en 802-804  $\text{cm}^{-1}$  (modo simétrico de alargamiento de W-O), 706-709  $\text{cm}^{-1}$  (modo de desdoblamiento de W-O) y 267-271  $\text{cm}^{-1}$  (modo de deformación de enlace W-O-W) [29], puede interpretarse de dos maneras: ocurre cuando se ha rebasado el límite de capacidad de monocapa y/o debido a una baja dispersión de las especies de  $\text{WO}_x$ . La formación de estas estructuras cristalinas tridimensionales se debe al exceso de MTA o a una baja interacción de las oxoespecies de tungsteno con el soporte durante la síntesis. Esto dará lugar a que durante la calcinación el MTA se descomponga y el tungsteno no estabilizado por interacción con la superficie del  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  se aglomere y forme  $\text{WO}_3$  cristalino como una fase cristalina adicional.



T  
T  
WO<sub>x</sub> WO<sub>x</sub>

Figura 6. Análisis por espectroscopía Raman de WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, (9% W en peso).

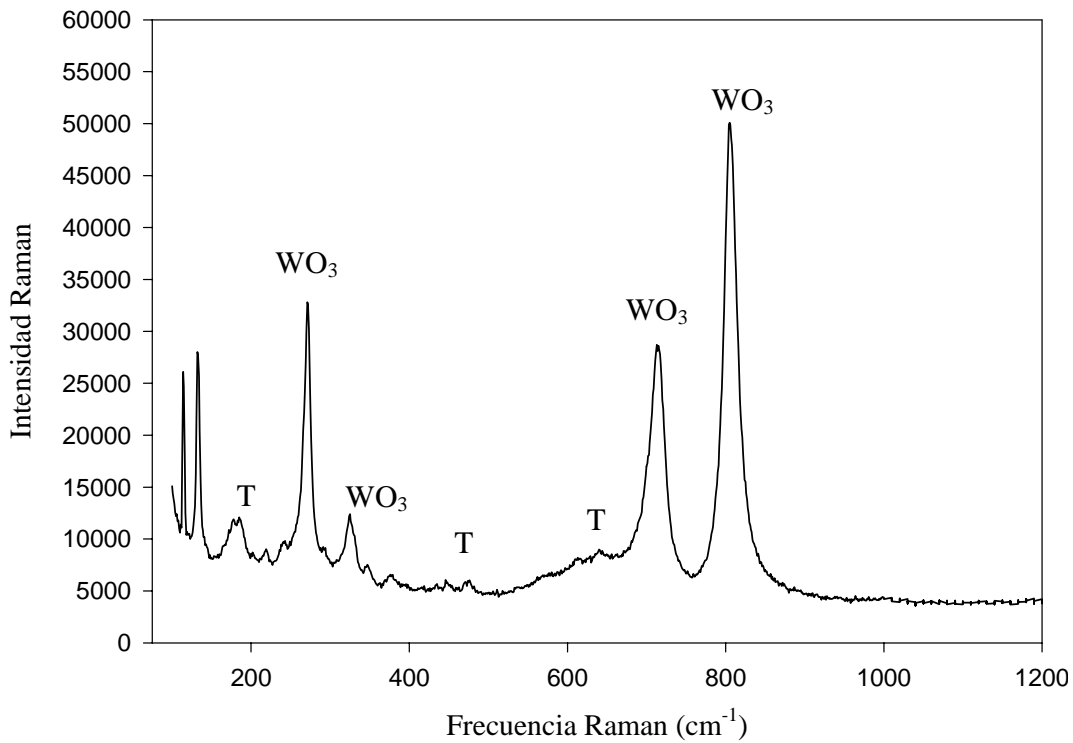


Figura 7. Análisis por espectroscopía Raman de WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> (15% W en peso).

A partir del análisis anterior, concluimos que la presencia de bandas asociadas con el soporte proporciona información sobre las posibles fases presentes, el grado de dispersión de las especies WO<sub>x</sub> en la superficie y la eficiencia del recubrimiento del ZrO<sub>2</sub>. El análisis de los espectros muestra que para bajas concentraciones de W el soporte es una mezcla de fases

tetragonal-monoclínica, y que al incrementar la cantidad nominal de W disminuye la intensidad de las bandas relacionadas con el soporte y se forma la fase tetragonal metaestable.

Es importante mencionar que el análisis de especies presentado hasta este momento está acorde a lo reportado por Barton y col. [14] y Torres G. E. [37] quienes han estudiado este sistema catalítico.

Otro aspecto importante que se desprende de estudios previos es que las características del material influyen en la actividad catalítica del mismo, y podremos comprobarlo en las secciones siguientes. De ahí que para este estudio se hayan elegido los porcentajes de 9 y 15 % de tungsteno, los cuales nos permitirán ver esta diferencia.

### **4.3 Alquilación de tolueno con 1-hexeno**

Al hacer pruebas de reacción sin catalizador encontramos que no hay alquilación directa de tolueno con 1-hexeno en el dominio de temperatura de 348-393K durante 1-3 horas.

En cambio, al introducir en el sistema reaccionante al  $WO_x/ZrO_2$  con 9% y 15% de W en peso, se observó reactividad en la alquilación de tolueno con 1-hexeno.



Los productos de reacción se identificaron mediante espectrometría de masas, de acuerdo al procedimiento siguiente: se analizó una muestra de la mezcla antes y después de la reacción, obteniéndose los cromatogramas mostrados en las Figuras 8 y 9. En el primer caso podemos observar sólo los picos de los reactivos 1-hexeno y tolueno. En el segundo, además de los picos correspondientes a los reactivos se registraron dos picos junto al pico del 1-hexeno y dos secciones bien definidas de picos, todos ellos correspondiendo a los productos (con ambos catalizadores, con 9 y 15% de W en peso, se obtuvieron cromatogramas similares). Para saber de qué tipo de compuestos se trataba, se obtuvo el espectro de fragmentación de cada pico en los cromatogramas. Su análisis nos permitió establecer que se trataba de compuestos mono- y dialquilados (alquilbencenos mono y disustituidos), además de isómeros de la olefina. En las secciones siguientes se detalla dicho análisis.

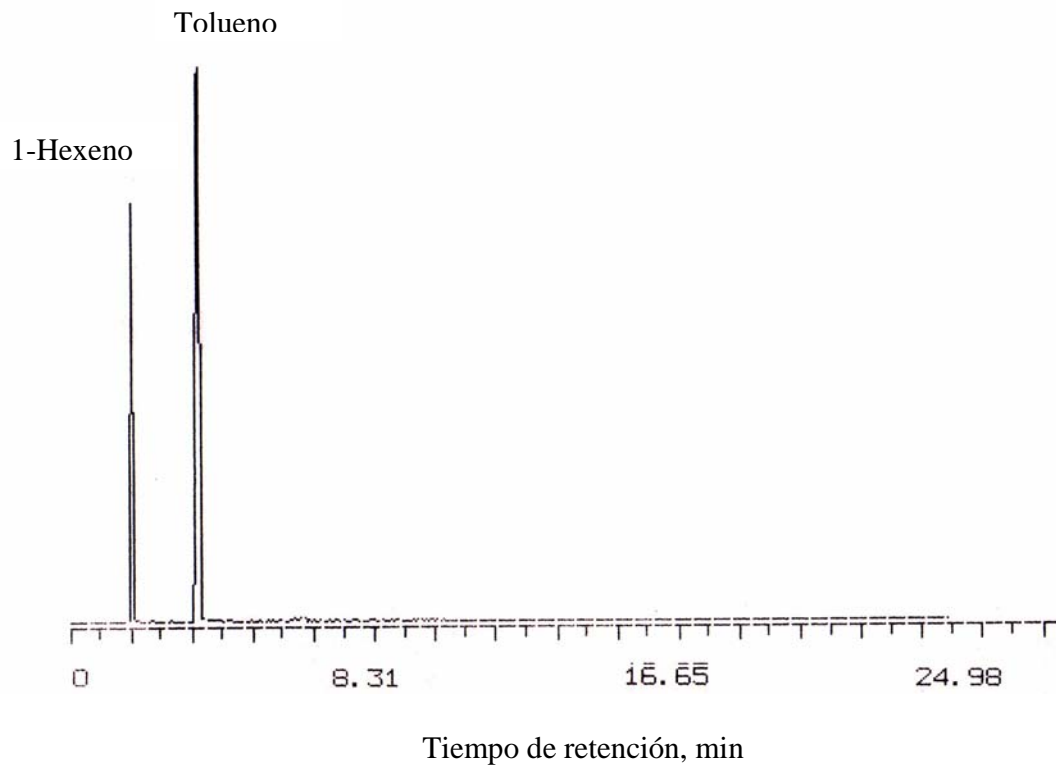


Figura 8. Cromatograma de la mezcla antes de reacción.

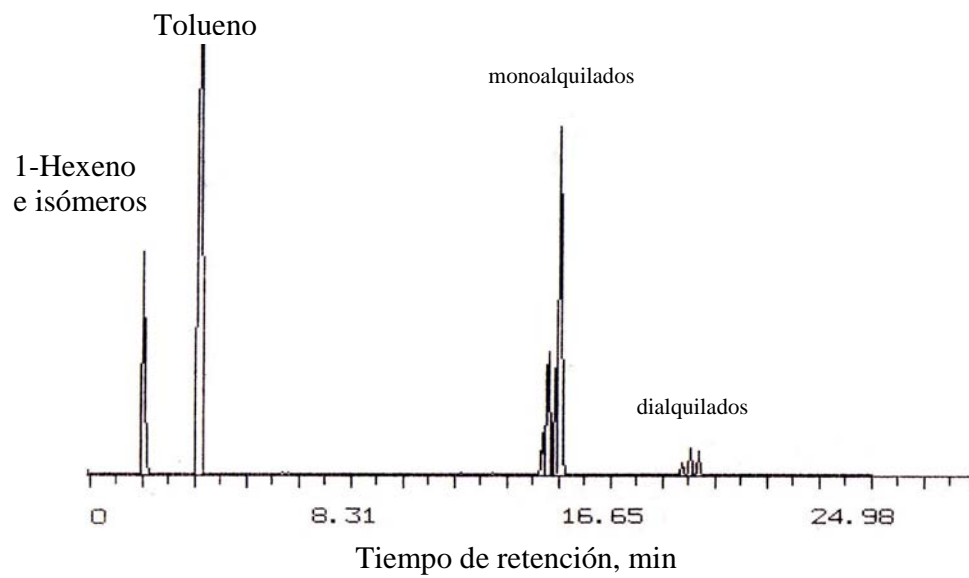


Figura 9. Cromatograma de la mezcla después de reacción.

### 4.3.1 Isomerización de la olefina

Analizamos primero la primera sección del cromatograma de la Figura 9, mismo que se muestra en la Figura 10, y para saber de qué tipo de isómeros se trataba se obtuvieron los espectros de fragmentación correspondientes a cada pico (Figuras 11, 12 y 13) y el espectro de fragmentación del 1-hexeno sin reacción (Figura 14).

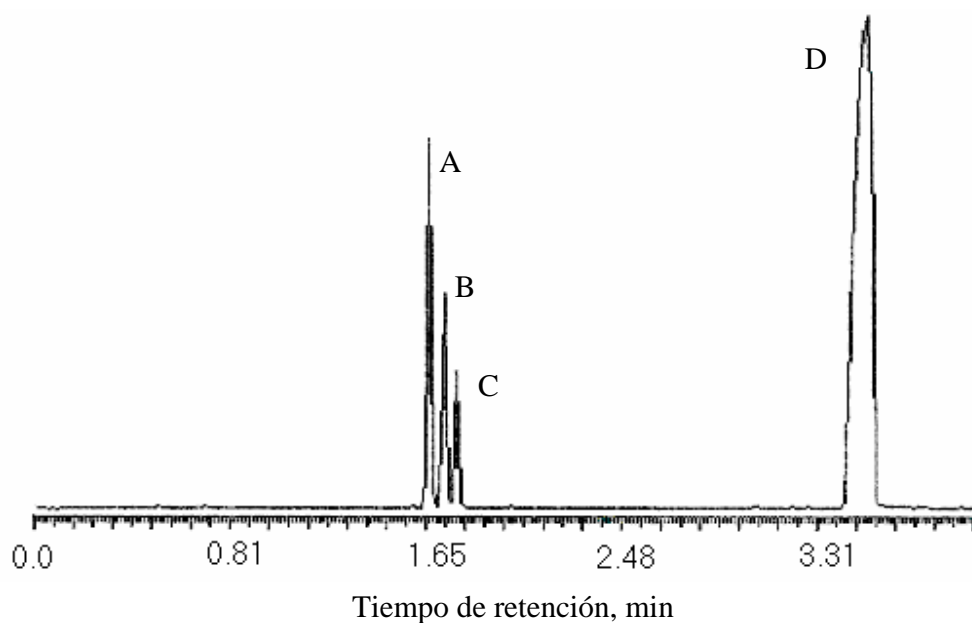
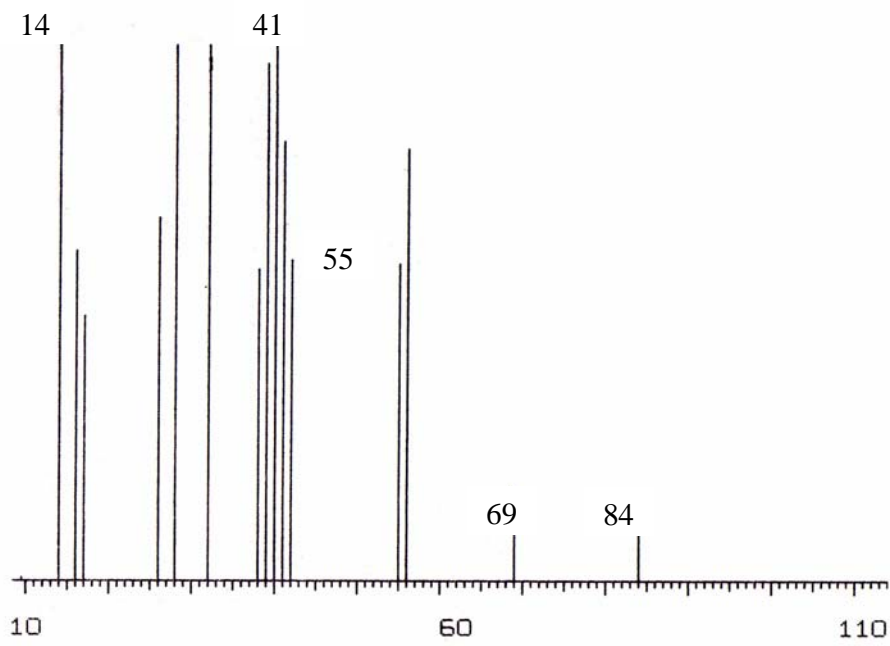
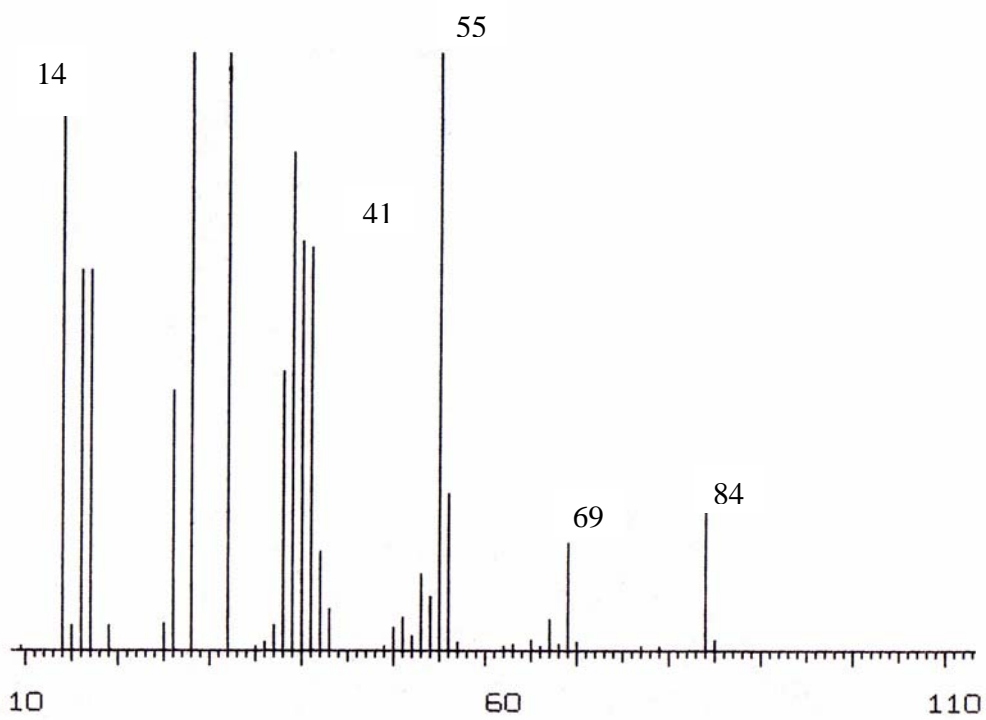


Figura 10. Cromatograma de productos de reacción (primera sección de la Figura 9).



Relación m/z

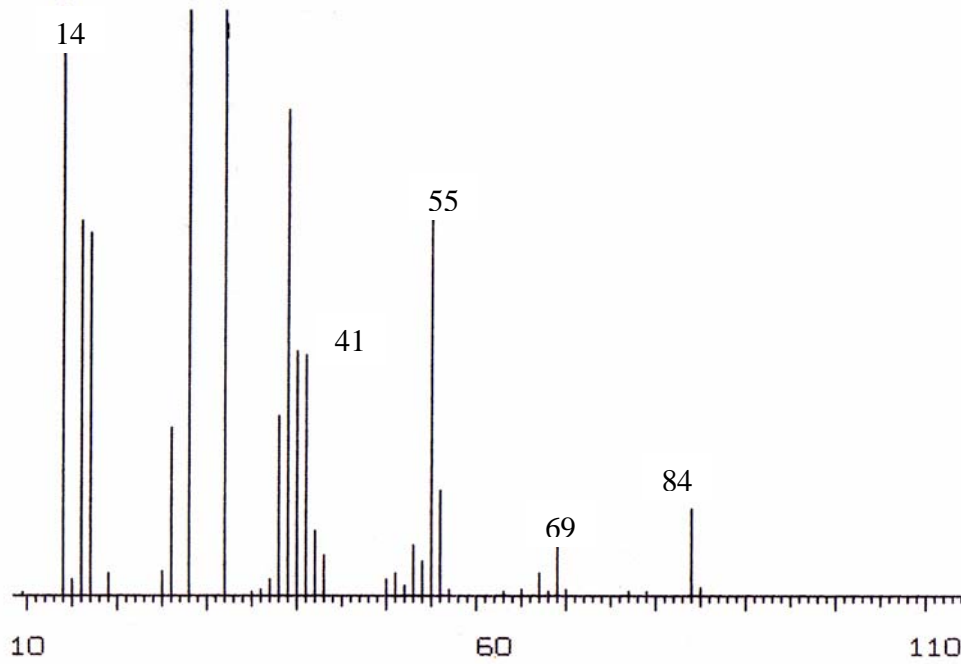
Figura 11. Espectro de fragmentación del pico A.



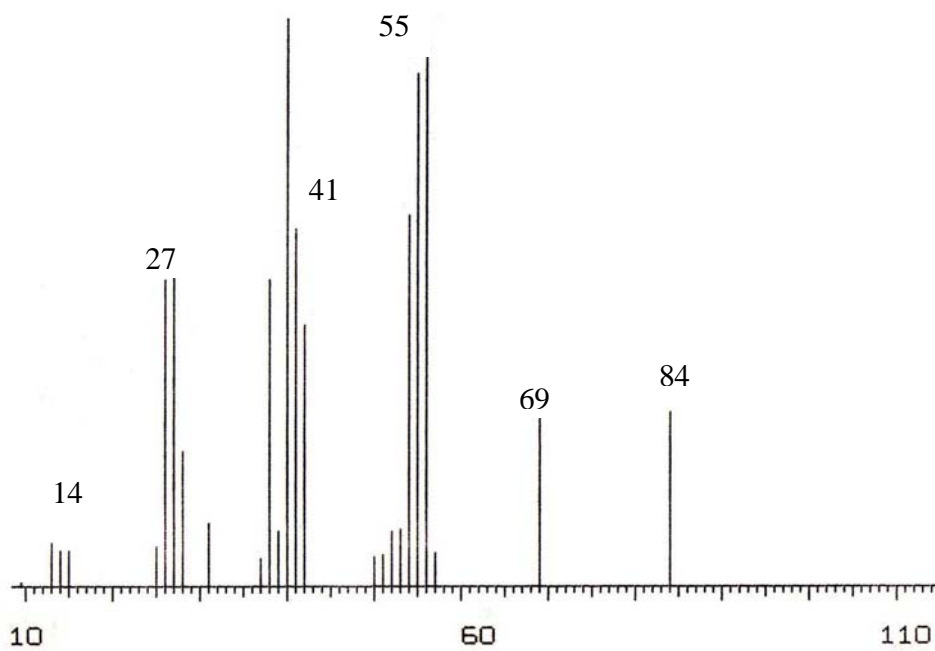
Relación m/z

Figura 12. Espectro de fragmentación del pico B.

Rel



Relación m/z  
 Figura 13. Espectro de fragmentación del pico C.



Relación m/z  
 Figura 14. Espectro de fragmentación del 1-hexeno.

Como se observa en las Figuras 11, 12 y 13 el espectro de fragmentación de los picos A, B y C es muy similar, lo cual dificulta su correcta identificación.

Comparando el espectro de fragmentación del pico A (Figura 11) con el correspondiente al del 1-hexeno (Figura 14) sin reacción, vemos que coinciden en el ion molecular (banda en  $m/z=84$ ) y en el pico base del espectrograma (banda en  $m/z=40$ ), así como en los picos principales ( $m/z=27, 41, 55$  y  $69$ ), que corresponden al rompimiento de la molécula olefínica. En resumen:

<i>Banda <math>m/z</math></i>	<i>Fragmentación</i>
84	No hay, corresponde a la molécula original
69	-CH <sub>3</sub>
55	-CH <sub>2</sub>
41	-CH <sub>2</sub>
27	-CH=CH <sub>2</sub> (-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )

Por lo tanto concluimos que se trata del mismo compuesto, es decir, el pico A en la Figura 10 corresponde al 1-hexeno.

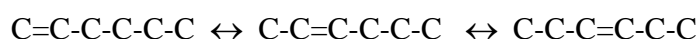
Respecto a las Figuras 12 y 13, vemos que la fragmentación de los picos B y C de la Figura 9 es muy similar (y también coincide con la Figura 10). En ambos vemos el mismo ion molecular (banda en  $m/z=84$ ) y los picos principales en  $m/z=41, 55$  y  $69$ , aunque cambia el pico base. Para definir de qué tipo de isómeros se trataba, tomamos en cuenta lo siguiente [79]:

- Los alquenos tienen dos unidades de masa atómica menos que el correspondiente alcano y dos unidades de masa atómica más que los dienos. Su masa  $M^+$  tiende a ser bastante intensa respecto a su análogo saturado porque la ionización ocurre en el doble enlace al remover uno de los electrones  $\pi$ , dejando el esqueleto carbonado relativamente sin modificaciones.
- Cuando los alquenos se fragmentan tienden a dar una serie de iones correspondientes a  $C_nH_{2n}^+$  y  $C_nH_{2n-1}^+$ , de los cuales el último es el más intenso. Estos fragmentos se forman por el rompimiento  $\beta$  del doble enlace, conocido como rompimiento alílico. Los iones alílicos formados, de estructura general  $R'-CH-CH=CH_2$  se estabilizan por resonancia y construyen la serie  $C_nH_{2n-1}^+$ . Esto nos conduce a uno de los problemas más grandes con los espectros de masas de alquenos: el doble enlace migra a lo largo de la cadena a través de una serie de saltos del hidrógeno.
- Lo anterior significa que se forman más iones del tipo  $C_nH_{2n-1}^+$  de los que se esperaban y, además, que los isómeros de los alquenos tienen la misma distribución de iones moleculares y el espectro de masas es virtualmente idéntico. Esto indica que la espectrometría de masas es una técnica pobre para tratar de localizar la posición del doble enlace en la mayoría de los alquenos. Una desventaja adicional es que una vez que se ha ionizado el doble enlace, es posible la libre rotación de isómeros *cis* y *trans*, que también dan espectros aproximadamente idénticos.

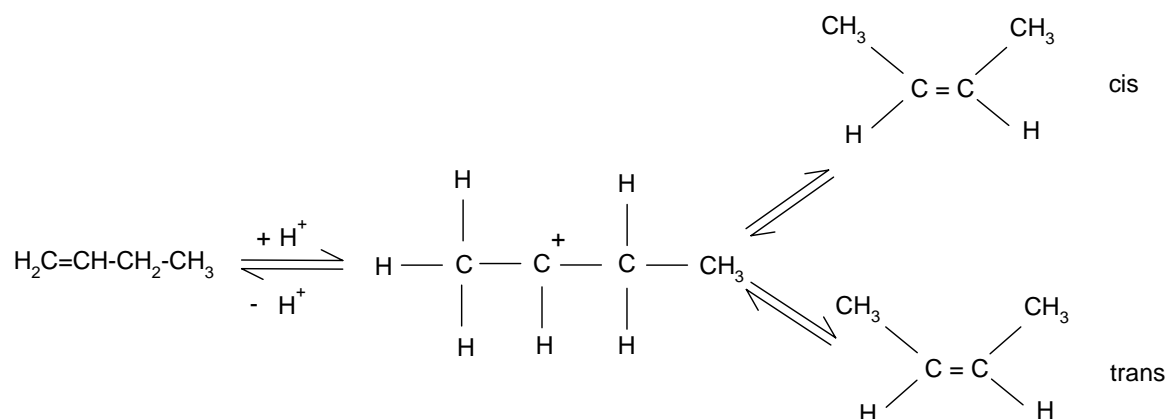
También se sabe [51, 80] que en la isomerización de alquenos en presencia de catalizadores ácidos se observan, por orden de dificultad creciente, isomerizaciones *cis-trans*, de doble enlace (cambio del doble enlace a una cadena lateral, o bien, cambio del doble enlace

a una cadena menos ramificada [80]) y de esqueleto (isomerización del esqueleto sin cambio en la longitud de la cadena y con cambio en la longitud máxima de la cadena [80]). Mediante una adecuada elección del catalizador y las condiciones de reacción, cualquiera de estas isomerizaciones puede llevarse a cabo sin que ocurra otra más difícil, pero no sin el acompañamiento de una menos difícil. El tipo de isomería que se presenta más frecuentemente es la del doble enlace.

Sobre catalizadores ácidos a 150°C en fase gaseosa, por ejemplo, el primer desplazamiento en el 1-hexeno (1-hexeno a 2-hexeno) es más rápido que el segundo (2-hexeno a 3-hexeno) [51]:



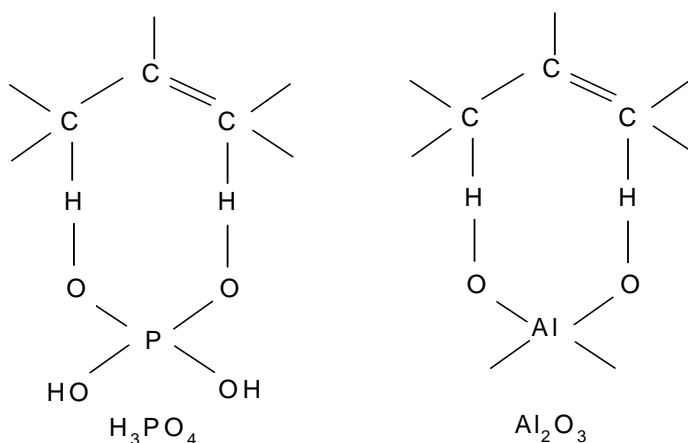
La teoría clásica de Whitmore [81] explica claramente las isomerizaciones *cis-trans* y de doble enlace de las olefinas. La adición de un protón del catalizador ácido al doble enlace forma un ion carbonio; la supresión de un protón de uno de los carbonos contiguos al átomo cargado conduce a cualquiera de los isómeros *cis* ó *trans*.



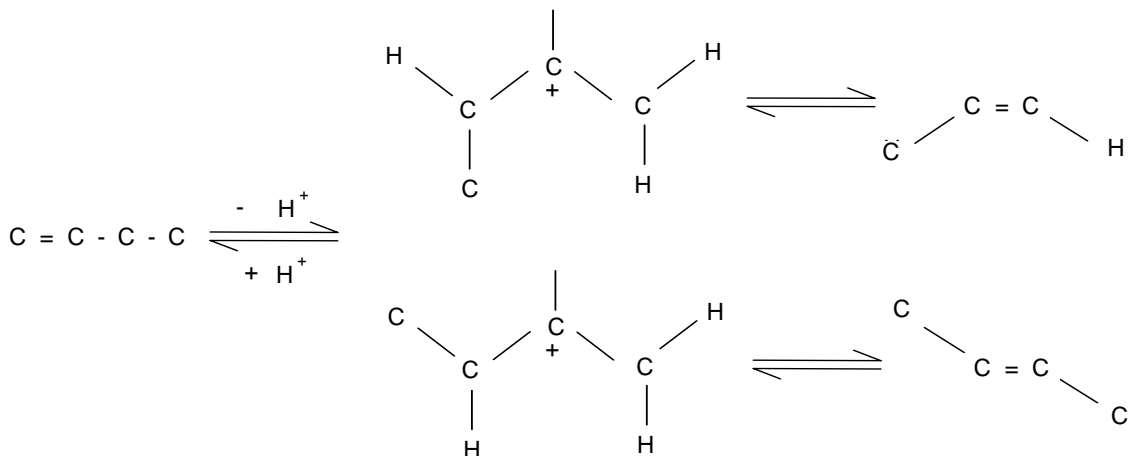


Con un ion carbonio libre, los dos átomos de H del carbono intermedio tienen la misma posibilidad de eliminarse, y se debe observar una relación inicial *cis/trans* cercana a la unidad, cualquiera que sea el catalizador empleado. Esta teoría se ajusta más a la catálisis homogénea en fase líquida [82], sin ser el caso de los catalizadores ácidos sólidos, con los que la formación del isómero *cis* se ve fuertemente favorecida, aparentemente por el efecto de la superficie del catalizador. Se han propuesto varios intermediarios de conformación estereoquímica fija.

Turkevich y Smith [83] han sugerido que hay un intermediario cíclico para la adición y eliminación simultáneas del protón:

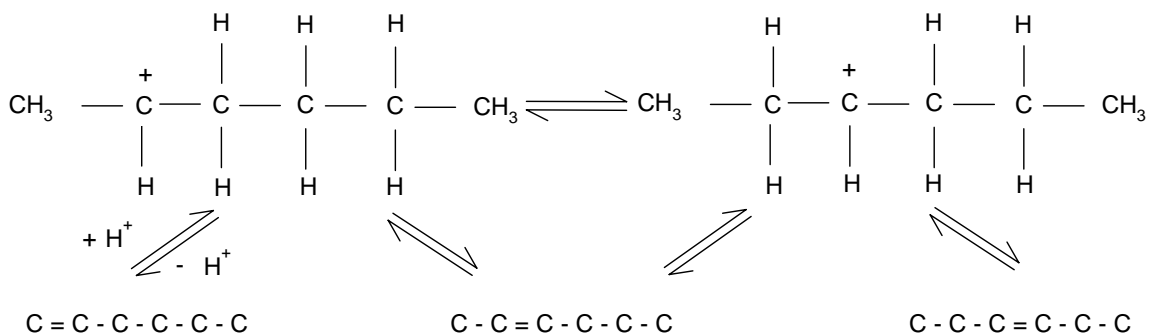


Considerando el que exista una acción concertada de un centro activo ácido y de uno básico, o siguiendo el mecanismo de cationes butenilo adsorbidos se tiene:



Los dos modelos anteriores tienen el inconveniente de que interfieren con el paso *cis-trans* directo que se ha observado experimentalmente. Una explicación simple es que debido a interacciones estéricas entre el ion carbonio enlazado y la superficie del catalizador, la conformación *cis*, siendo menos voluminosa, se ve favorecida, a menos que lo impidan las interacciones intramoleculares (como en el *cis*-3-hexeno).

A lo largo de las cadenas más largas se observa un desplazamiento del doble enlace debido a la aplicación del primer mecanismo en los isómeros sucesivos, o bien, directamente a través de un desplazamiento de hidruro a lo largo de la cadena.



El hecho de que los isómeros derivados del 1-hexeno aparezcan sucesivamente parece demostrar que el desplazamiento del hidruro es, en este caso, más lento que la supresión del protón: un desplazamiento de hidruro muy rápido causaría la formación de una mezcla de isómeros en equilibrio.

A temperaturas elevadas (300°C) los catalizadores ácidos (HBr, por ejemplo) causan, además del desplazamiento del doble enlace, la isomerización más o menos intensa del esqueleto de las olefinas, incluyendo necesariamente la ruptura y la formación del enlace C-C [51]. Al mismo tiempo, las reacciones laterales (polimerización, transferencia de hidrógeno, desintegración) adquieren importancia y las reacciones “limpias” son escasas.

Ahora, tomando en cuenta lo anteriormente expuesto y los patrones de fragmentación obtenidos, concluimos que el hexeno sufrió isomerización del doble enlace, obteniéndose el 2-hexeno y 3-hexeno. Para determinar que pico (B ó C) corresponde a cada isómero tomamos en cuenta los puntos de ebullición del 1-, 2- y 3-hexeno, los cuales son: 334, 336 y 335°C respectivamente; y, considerando que en un cromatograma primero aparecerán las sustancias de menor punto de ebullición, entonces los picos B y C de la Figura 7 corresponden a los isómeros 3-hexeno y 2-hexeno, respectivamente.

Cabe hacer notar que con ambos catalizadores se obtuvo la misma distribución de isómeros. En la Figura 15 se presenta la asignación de especies.

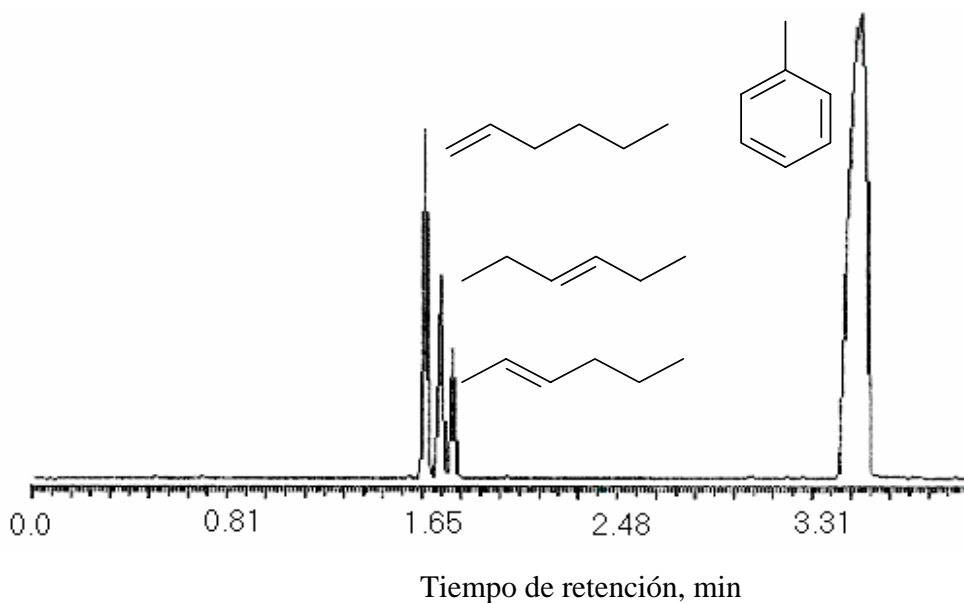


Figura 15. Isómeros del 1-hexeno

Es importante mencionar que la distribución de los isómeros del 1-hexeno depende de la concentración de olefina, de la fuerza ácida del catalizador y de la temperatura. Se ha reportado que en el proceso de alquilación la isomerización del agente alquilante, en este caso el 1-hexeno, se ve favorecida cuando la proporción aromático/olefina es baja. A medida que la concentración de la olefina aumenta, la disponibilidad de olefina para participar en otras reacciones aumenta, incluyendo las reacciones que son responsables de la desactivación del catalizador. En estudios donde se han empleado olefinas de bajo peso molecular no se reportó isomerización u oligomerización. Setty y col. [84] reportaron que en la alquilación de benceno con 1-hexeno no hubo isomerización de la olefina empleando una relación aromático/olefina de 10.

Por lo tanto, a partir de este hecho podemos inferir que para evitar la isomerización del 1-hexeno es necesario usar una proporción aromático/olefina mayor que 4:1.

En conclusión, el sistema  $WO_x/ZrO_2$  con 9% y 15% de W en peso promovió la isomerización de la olefina, obteniéndose isómeros de doble enlace. Para evitar esta reacción secundaria es recomendable emplear una proporción aromático/olefina mayor a 4:1.

#### 4.3.2 Alquilación del aromático

En este trabajo se identificó que la alquilación del tolueno da *meta*, *orto* y *para*-derivados. Esto es congruente con estudios previos [85], en los que se ha reportado que en la alquilación de tolueno con un grupo alquilo en presencia de un catalizador ácido, el radical metilo es *orto-para* director.

Se sabe, además, que en la alquilación de tolueno la selectividad posicional, así como la distribución de isómeros *orto*, *meta* y *para*, depende de la reactividad del nucleófilo y de efectos estéricos (según la Tabla 1, a medida que aumenta el tamaño del agente alquilante, disminuye la cantidad de isómero *orto*).

A continuación se presentan los resultados obtenidos.

En general, en todos los cromatogramas se observó que los espectros de fragmentación tienen el aspecto de una campana de Gauss, característica de los hidrocarburos. Además, las bandas correspondientes a las relaciones  $m/z = 39$ ,  $51$  y  $77$ , nos indican la presencia de compuestos aromáticos, y la banda con  $m/z = 76$ , es característica de los compuestos aromáticos disustituídos. Sin embargo, la determinación de los patrones de sustitución aromática únicamente a partir del espectrograma de masa no es fácil, debido a que los compuestos aromáticos son fáciles de ionizar, produciendo abundantes iones moleculares estables. Esto da por resultado una fragmentación limitada, por lo que para efectuar una correcta asignación debe considerarse el tipo de sustituyente en el anillo, en este caso el grupo metilo,  $CH_3-$ , y la estabilidad de los cationes formados.

Como ya se explicó, el ion carbenio  $R^+$  es el responsable de la reacción de alquilación. Este ataca a los átomos de carbono en las posiciones nucleares en el anillo bencénico donde la densidad electrónica es relativamente alta. La presencia de un sustituyente en el anillo puede alterar esta disponibilidad electrónica y, por consiguiente, afectar la distribución de isómeros.

En la Figura 16 se muestra el cromatograma de productos obtenidos en la alquilación con 9%- $WO_x/ZrO_2$  a 348K durante 3 horas de reacción, distinguiéndose dos grupos de picos.

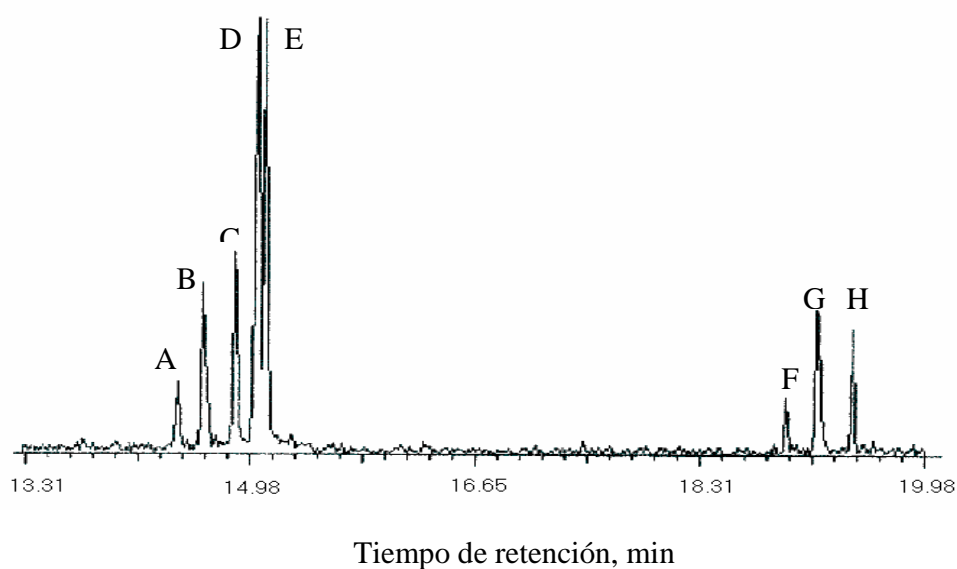


Figura 16. Cromatograma de productos,  $WO_x/ZrO_2$  con 9% W a 348K durante 3 horas de reacción.

Para la identificación de cada uno de los picos se siguió el mismo procedimiento que en el caso del 1-hexeno. Así, en la Figura 17 se muestra el espectro de fragmentación del pico A.

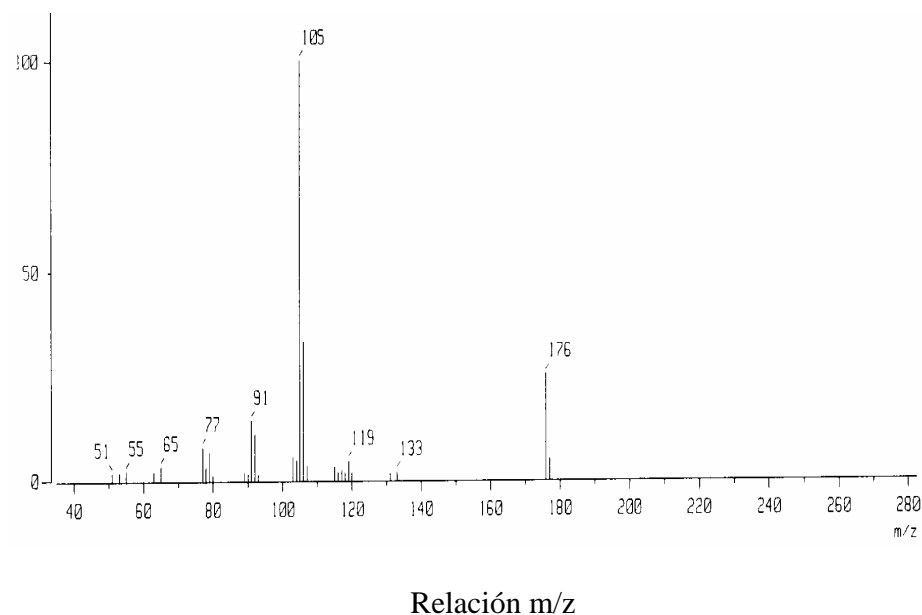
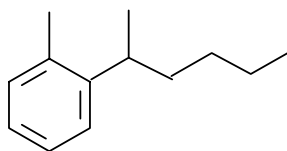


Figura 17. Espectro de fragmentación del pico A.

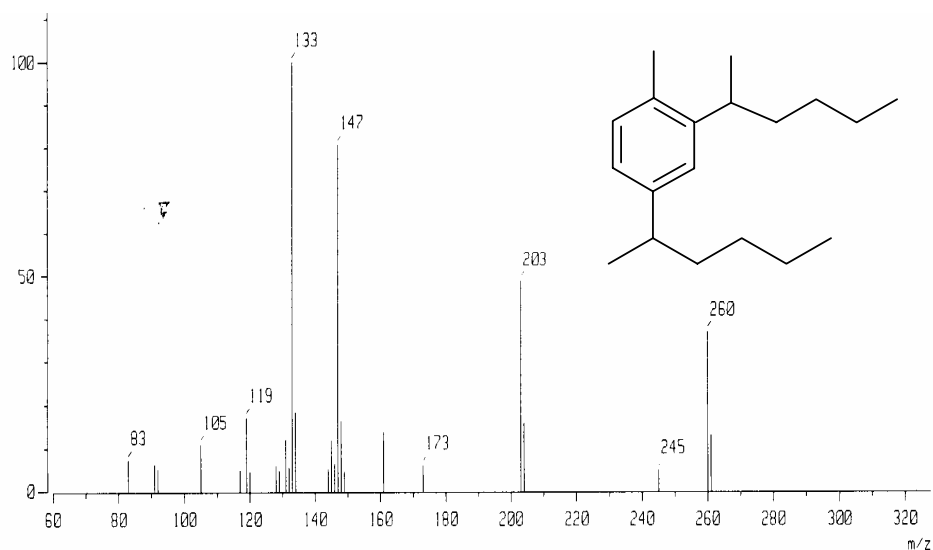
En el espectro anterior podemos distinguir al ion molecular (banda en  $m/z=176$ ) y al pico base en  $m/z=105$ , también se observan las bandas características, ya mencionadas, en  $m/z=51$  y  $77$ . Antes de empezar a analizar paso a paso un espectro de fragmentación debe tenerse una idea de qué clase de molécula se trata para facilitar la identificación. En nuestro caso, por el valor del ion molecular y considerando la reacción efectuada, suponemos que es una molécula aromática monoalquilada, y para comprobarlo recurrimos a la fórmula para calcular el número de anillos presentes (Apéndice A). En la siguiente tabla se muestra la fragmentación:

<i>Relación m/z</i>	<i>Fragmentación</i>
176	No hay, corresponde a la molécula original
133	$-C_3H_7$
105	$-C_2H_4$
77	$-C_2H_4$

A partir de esta información concluimos que el espectro de la Figura 17 corresponde al compuesto denominado 2 (2 metil, fenil) hexano, cuya estructura es la siguiente



Analizando de la misma forma el espectro de fragmentación de cada uno de los picos presentes en el cromatograma de la Figura 16, obtuvimos la estructura respectiva y podemos concluir que se obtienen productos monoalquilados (picos A, B, C, D y E): 2(2 metil, fenil) hexano, 2(4 metil, fenil) hexano, 2(3 metil, fenil) hexano, 3(4 metil, fenil) hexano, 3(3 metil, fenil) hexano; y dialquilados (picos F, G y H): 2[2 metil-5(2 hexil) fenil] hexano, 2[2 metil-4(2 hexil) fenil] hexano, 3[2 metil-5(3 hexil) fenil] hexano, 3[2 metil-4(3 hexil) fenil] hexano, de acuerdo al mecanismo de reacción que se explica más adelante. En la Figura 18 se muestra el espectro de fragmentación del pico F.



Relación m/z

Figura 18. Espectro de fragmentación del 1 metil-2,4 sechexil benceno.



En la Figura 19 podemos ver las estructuras correspondientes a cada pico de la Figura

16.

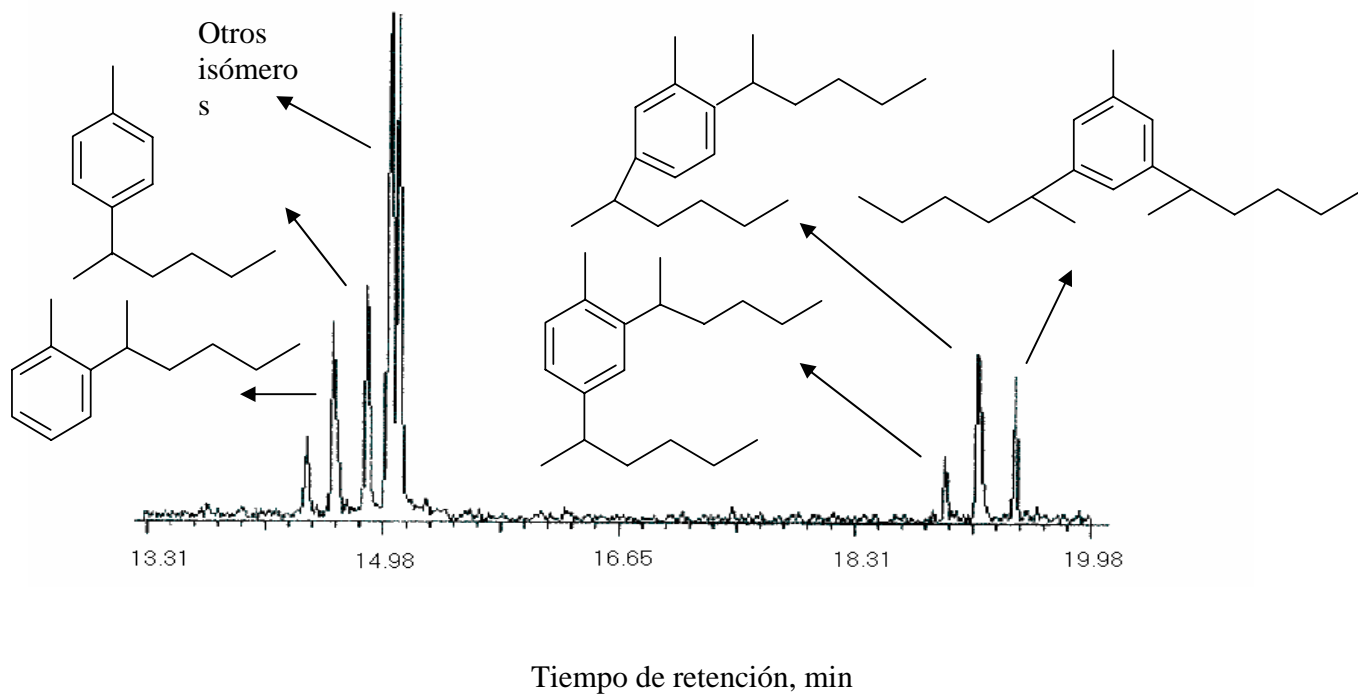


Figura 19. Cromatograma de productos de la reacción de alquilación de tolueno con 1-hexeno utilizando  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ , con 9% W.

Respecto a la reacción de alquilación con  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  con 15% de W a las mismas condiciones que la reacción con el material de 9% W (348K durante 3 horas de reacción), también se distinguen dos regiones de picos (Figura 20), pero en este caso la producción de dialquilados ha aumentado.

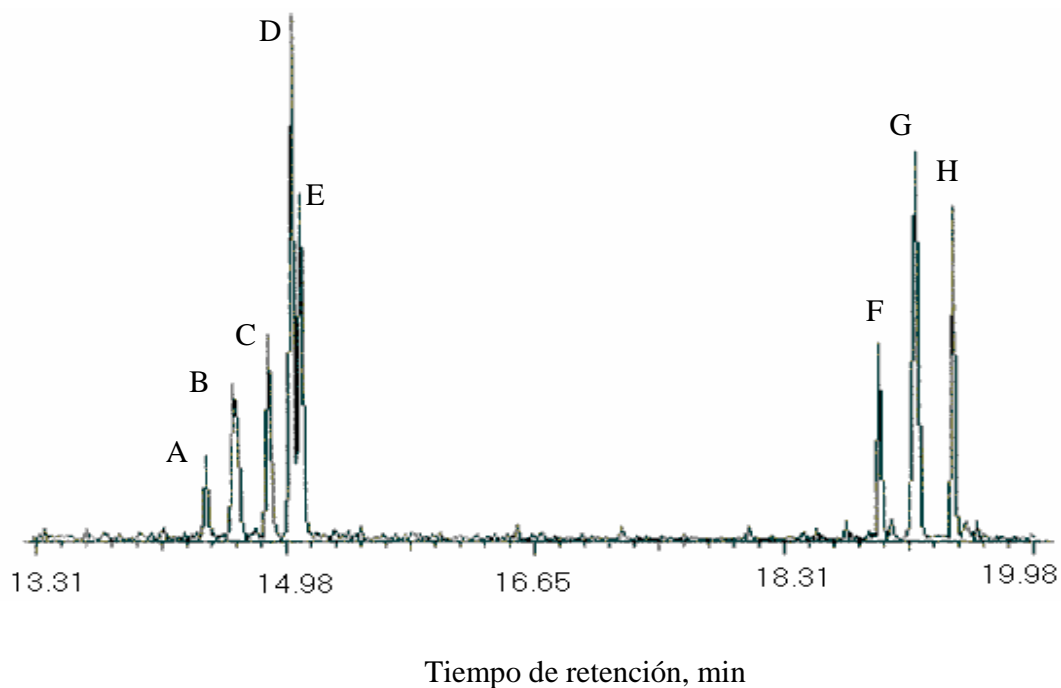


Figura 20. Cromatograma de productos,  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  con 15% W a 348K durante 3 horas de reacción.

Siguiendo el procedimiento anterior, se obtuvieron las estructuras correspondientes a cada pico y los resultados se muestran en la Figura 21.

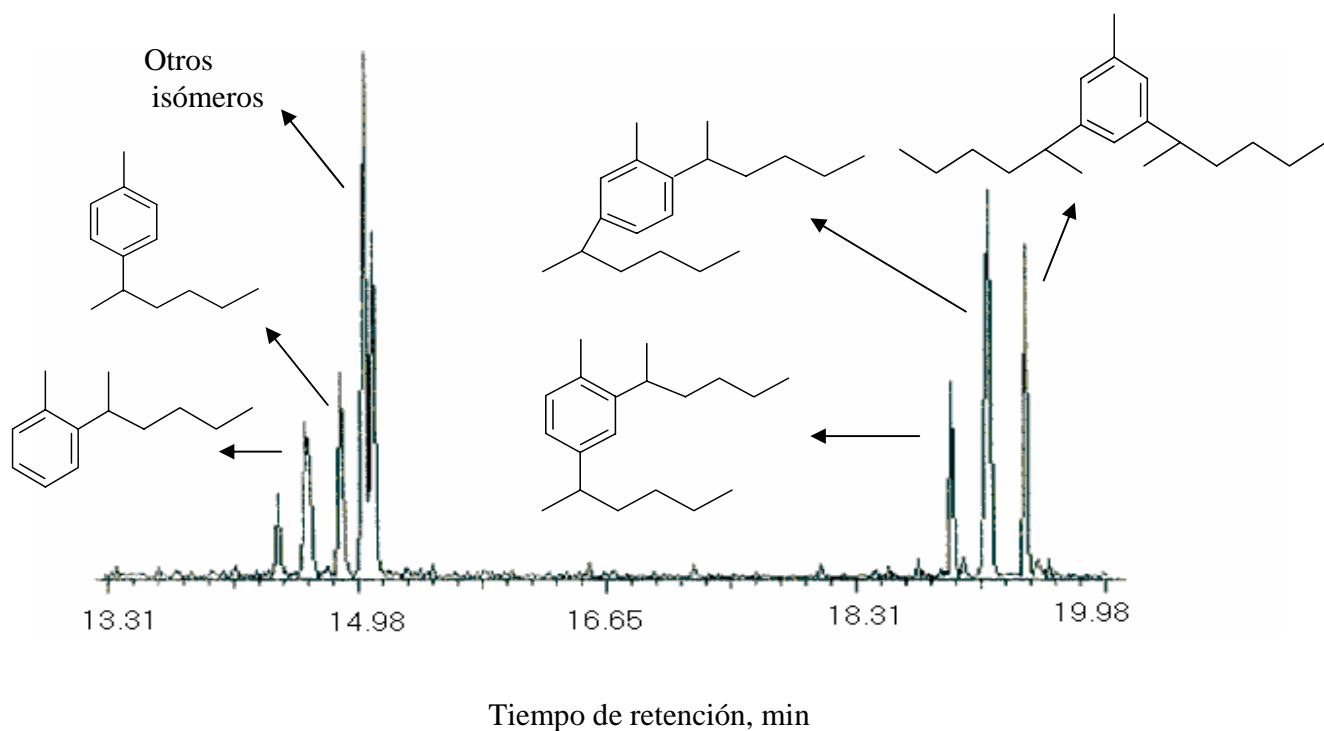


Figura 21. Productos de la reacción de alquilación de tolueno con 1-hexeno utilizando  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ , con 15% W.

De estos resultados podemos concluir que la presencia de especies del tipo  $WO_x$  en la monocapa bidimensional sobre la superficie del soporte  $ZrO_2$ , favorece las reacciones de monoalquilación, mientras que la presencia de politungstos tridimensionales además de la reacción de monoalquilación también favorece la dialquilación.

En este estudio se obtuvieron conversiones de 1-hexeno del 55.9% y 62.4% con los catalizadores con 9 y 15% de W, respectivamente. El número de moles de olefina que reaccionaron por sitio activo fue de 0.187 moles  $C_6H_{12}/(\text{sitio equivalente})(s)$ .

En la siguiente tabla se muestran las selectividades a productos con base en el reactivo limitante, que es la olefina:

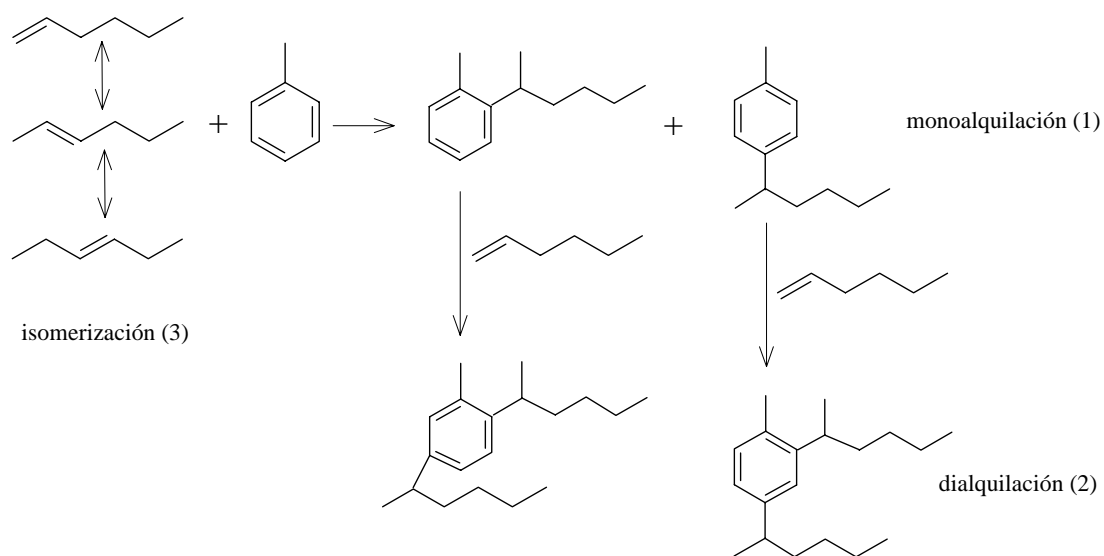
<i>Selectividad a:</i>	<i>Con 9% <math>WO_x/ZrO_2</math></i>	<i>Con 15% <math>WO_x/ZrO_2</math></i>
Isómeros	26.91 %	17.79 %
Monoalquilados	61.03 %	62.85 %
Dialquilados	12.06 %	19.36 %

Se ha reportado que hay varias maneras de maximizar el rendimiento del producto primario, el monoalquilado. La manera obvia es trabajar con un gran exceso molar de aromático respecto al agente alquilante [15, 16]. La polialquilación se minimiza al utilizar una alta proporción de aromático a olefina de aproximadamente 10 [15].

En conclusión, el sistema  $WO_x/ZrO_2$  con 9% y 15% de W en peso fue activo para la alquilación de tolueno con 1-hexeno, obteniéndose compuestos mono y dialquilados. Debe notarse que un aumento en la cantidad de W favorece la dialquilación.

### 4.3.3 Esquema de reacción

Del análisis de los productos de reacción se dedujo un esquema de reacción. Como ya se mencionó en la sección anterior, se obtienen productos monoalquilados (1), dialquilados (2) y que el 1-hexeno sufre isomerización (3). El esquema propuesto es el siguiente:



De manera desglosada, podemos distinguir las siguientes reacciones:

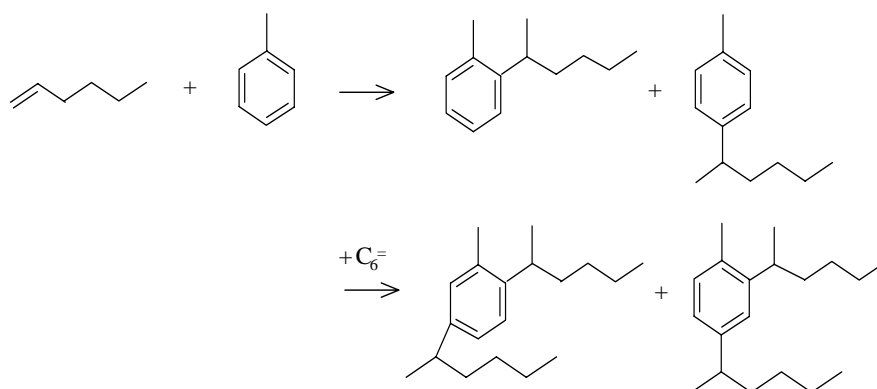


Figura 22. Mono y dialquilación del tolueno con 1-hexeno, antes de que este último isomeric.

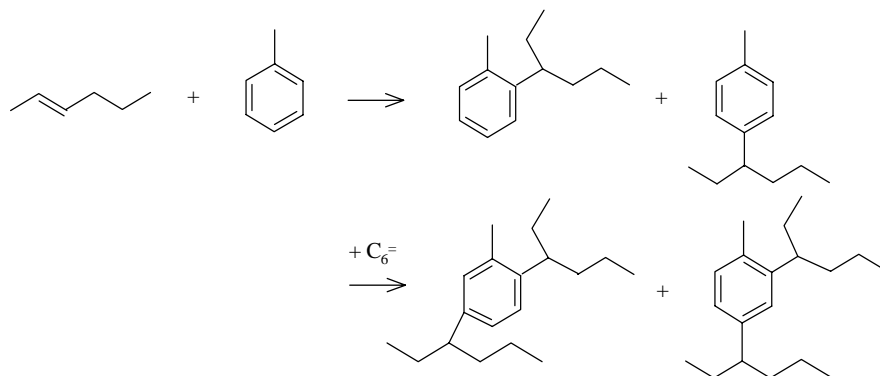


Figura 23. Mono y dialquilación del tolueno con 2-hexeno, proveniente de la isomerización del 1-hexeno.

Podemos concluir que el sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  resultó activo para la alquilación de tolueno, con olefinas de cadena larga ( $\text{C}_6$ ). Al tener una olefina de cadena larga, y en vista de que el sistema catalítico utilizado es activo para las reacciones de isomerización, se presentó isomerización de doble enlace. Se sugiere adicionar platino y usar flujo de hidrógeno para evitar una rápida desactivación.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que:

- En los materiales preparados mediante precipitación selectiva se formó una monocapa de especies  $WO_x$ , mientras que en aquéllos preparados por impregnación incipiente se detectó  $WO_3$  y politungstos.
- Los catalizadores  $WO_x/ZrO_2$  con 9 y 15% de W en peso, presentan reactividad para la alquilación de tolueno con 1-hexeno.
- Como una reacción colateral a la alquilación de la molécula aromática, se presenta isomerización de la olefina, con ambos catalizadores.
- La olefina isomeriza en el doble enlace, produciéndose 2-hexeno y 3-hexeno.
- No se observan productos de rompimiento o dealquilación.
- Los catalizadores con cubrimiento de monocapa (9% de W en peso) producen mono y dialquilados, éstos se forman en menor proporción que aquéllos. Se forman derivados *orto* y *para*.
- Al aumentar el contenido de W (15% de W en peso) aumenta la producción de dialquilados (también en las posiciones *orto* y *para* respecto a los primeros sustituyentes).

## BIBLIOGRAFÍA

1. Taylor, R.J., Sherwood, R.J., 155 (1997) 195-215.
2. Arata, K., y Hino, M., "Proceedings, 9<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Calgary, 1988" (M.J. Phillips y M. Ternan, Eds.), 1727. Chem. Institute of Canada, Ottawa, 1988.
3. Corma A. y Martínez A., Catal Rev. Sci. Eng., 35 (4) 483-570 (1993).
4. Holm, V.C.F., and Bailey, G.C., U.S. Patent 3,032,599, Phillips Petroleum, 1962.
5. Clearfield, A., Serrette, G.D.P., Khazi-Syed, A.H., Catalysis Today **20** 295-312 (1994).
6. Iglesia, E., Barton, D. G., Soled, S. L., Miseo, S., Baumgartner, J. E., y Gates, W. E., Proc. 14<sup>th</sup> North American Meeting Catal. Soc. (1995).
7. Soled, S. L., Miseo, S., Baumgartner, J. E., Gates, W. E., Barton, D. G., y Iglesia, E., Proc. 13<sup>th</sup> Intern. Conf. Catal. **17** (1994).
8. Soled, S. L., Gates, W. E., y Iglesia, E., U.S. Patent 5,422,327 (1995).
9. Chang, C.D., Santiesteban, J.G., y Stern, D.L., U.S. Patent 5,345,026 (1994).
10. Chang, C.D., Han, S., Santiesteban, J.G., Wu, M. M., y Xiong, Y., U.S. Patent 5,453,556 (1995).
11. Iglesia, E., Barton, D. G., Soled, S. L., Miseo, S., Baumgartner, J. E., Gates, W. E., Fuentes, G.A, y Meitzner, G. D., 11<sup>th</sup> Intern. Congress on Catalysis-40<sup>th</sup> Anniversary. Studies on Surface Science and Catalysis. **101** (1996).
12. Arata, K., Appl. Catal. A. **148** (1996) 3-32.
13. Santiesteban, J.G., Vartuli, J.C., Han, S., Bastian, R.D., y Chang, C.D. J. Catal. **168** (1997).
14. Barton D.G., Soled S.L., Meitzner G.D., Fuentes G.A. y Iglesia E., J. Catal. **181**, 57-72 (1999).



15. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Organic Reactions; Edited by Ertl G, Knözinger H., Weitkamp J. Vol. 5, Wiley-VCH.
16. Kirk y Othmer., Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience, 3<sup>rd</sup> ed. V.2
17. Yori, J.C., Luy, J.C. y Parera, J.M., Catal. Today 5, 493 (1989).
18. Yamaguchi, T., 20 (1994) 199-218.
19. Ng, F.T.T. and Horvát, N., Appl. Catal. A **123**, L195 (1995).
20. Larsen, G., Lotero,E., Parra, R.D., Petkovic, L. M., Silva, H. S., Raghavan, S., Appl. Catal. A **130**, 213 (1995).
21. Scheithauer, M., Cheung, T.K., Grasselli, R. K., Gates, B. C. and Knözinger, H., J. of Catal. **180**, 1-13 (1998).
22. Larsen, G., Lotero,E., Parra, R.D., Stud, Surf. Sci. Catal., **101**, 543-551 (1996).
23. Vaudagna, S.R., Comelli, R.A., Fígoli, N.S., 164 (1997) 265-280.
24. Vuurman, M.A., Wahcs, I.E., Hirt, A.M., 95, no. 24 (1991) 9928-9937.
25. M'Boungou, J.S., Hilarie, L., Maire, G., Garin, F., 10 (1991) 401-412.
26. Contescu, C., Jagiello, J., Schwarz, J.A., 97 (1993) 10152-10157.
27. Pizzio, L.R., Cáceres, C.V., Blanco, M.N., 33 (1995) 175-192.
28. Gielgens, L.H., van Kampen, M.G.H., Brock, M.M., van Hardeveld, R., Ponc, V.154 (1995) 201-207.
29. Du Soung Kim, Ostromecki, M., Wachs, I.E., Kohler, S.D., Ekerdt, J.G., 33 (1995) 209-215.
30. Gerand, B., Nowogrocki, G., Figlarz, M., 38 (1981) 312-320.
31. Engweiler, E., Harf, J., Baiker, A., 159 (1996) 259-269.
32. Alemany, L.J., Larrubia, M.A., Jiménez, M.C., Delgado, F., Blasco, J.M. Vol. 60, no. 1, (1997) 41-47.

33. Boyse R. A., and Ko, E. Y., *Journal of Catalysis* **171**, 191-207 (1997).
34. Pizzio, L. R., Cáceres, C. V., Blanco, M. N., *Catalysis Letters.*, **33**, 175-192 (1995).
35. Du Sounq, Kim, Ostromecki, M., Wachs, I.E. *Catalysis Letters.*, **33**, 209-215, (1995).
36. Pinna, F., *Catal. Today*, **41** (1998) 129-137.
37. Torres G.E., Tesis doctoral, Universidad de la Habana, 2000.
38. Scheithauer, M., Grasselli, R. K., and Knözinger, H., *Langmuir* **14**, 3019 (1998).
39. Garvie, R. C., Goss, M. P., *J. of Materials Science*, **21** 1253-1257 (1986).
40. Bokhimi, X., Morales, A., Novaro, O., Portilla, M., López, T., Tzompantzi, F., Gómez, R., *J. of Solid State Chemistry*, **135**, 28-35, (1998).
41. Norman, C.J., Goulding, P.A., McAlpine, I., *J. of Catal.* **153**, 313-322 (1994).
42. Afanisiev, P., Geantet, C., and Breyse, M., *J. of Catal.* **153**, 17-24 (1995).
43. Brune, A., Lajavardi, M., Fidler, D., Wagner J.B., *Solid State Ionics* **106**, 89-91 (1998).
44. Wei-Ping Dow, Yu-Piao Wang, and Ta-Jen Huang, *J. of Catal.* **160**, 155-170 (1996).
45. Wei-Ping Dow, Yu-Piao Wang, and Ta-Jen Huang, *J. of Catal.* **160**, 171-182 (1996).
46. Yamaguchi, T., *Catalysis Today* **20**, 199-218 (1994).
47. Clearfield, A., *Rev. Pure and appl. Chem.*, **14**, 91-108, (1964).
48. Mercera, P. D. L., Van Ommen, J. G., Doesburg, E. B. M., Burggraaf A. J., and Ross, J. R. H., *Applied Catalysis*, **57**, 127-148, (1990).
49. Ramis, G., Busca, G., Cristiani, C., Lietti, L., and Bregani, F., *Langmuir* **8**, 1744-1753 (1992).
50. Wachs, I.E., *Catal. Today* **27**, 437-445 (1996).
51. Hardcastle, F.D., Wachs, I.E., *Determination of the Molecular. J. of Raman Spectroscopy*, vol. 26, 397-405 (1995).
52. Germain, J. E., *Conversión catalítica de hidrocarburos*, Ed. Trillas, México, 1980.

53. Li, K.W., Eckert, R.E. and Albright, L.F., *Ind. Eng. Chem.*, 9, 434 (1970).
54. Nelson, K.L. y Brown, H.C., Capítulo 56 en *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, Vol. 3, Reinhold Publishing Corp., New York, 1955.
55. Olson, A.C., *Ind. Eng. Chem.*, 1960, 52, 833.
56. Ipatieff, V.N., Meisinger, E.E. and Pines, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 2772.
57. Jones, E.K., *Adv. Catal.*, 1958, 10, 165.
58. Olah, G.A., Kuhn, S.J., Flood, S.H. and Hardie, B.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 1046.
59. Pines, H., and Shaap, L.A., *Adv. Catal.*, 1960, 12, 117.
60. Pines, H., Stalik, W.M., *Base-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and related Compounds*, Academic Press, New York, 1977.
61. Hattori, H., *Chem. Rev.*, 1995, 95, 537.
62. Pines, H., Vesely, J.A. y Ipatieff, V.N., *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 377.
63. Pines, H. y Schaap, L.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3076.
64. Pines, H. y Ipatieff, V.N., US Patent 1954, 2,670,390 (*Chem. Abstr.*, 49 (1955) 6303)
65. Closson, R.D., Napolitano, J.P., Ecke, G.G. y Kolka, A.J., *J. Or. Chem.*, 22 (1957) 647.
66. Schramm, R.M. y Langlois, G.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4912.
67. Pines, H. y Mark, V., *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4316.
68. Hart, H. y Crocker, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 418.
69. Robertson, R.E. y Marion, L., *Can. J. Res.*, 26B (1948) 657.
70. Gote, H.W., *Oil Gas J.*, 56 (1958) 73.
71. Colg, R.R., Welch, V.A., Ram, S., J. Singh en *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* 5a. ed., VCH, Weinheim 1987, Vol. A10, p35.
72. Dwyer, F.G., Lewis, P.J., *Chem. Eng.*, 1976, 83, 90.

73. Kaeding, W.W., Barile, G.C., Wu, M.M., Catal. Rev. Sci. Eng. 19 (1984) 267.
74. Ito, K., Hydrocarbon Process 52(8), (1973) 89.
75. Suzukamo, G., Fukao, M., Minobe, M., Chem. Lett. 585 (1987)
76. Cotton, F.A. y Wilkinson, G., Química Orgánica Avanzada, 2ª. Ed., Ed. Limusa (1993)  
p. 993-1001.
77. Du Soung Kim, Ostromecki, M., Wachs, I.E., J. of Molec. Cataly. A:Chem. 106, 93-102 (1996).
78. Zhao, B., Xu, X., Gao, J., Fu, Q., and Tang, Y., J. of Raman Spectroscopy, 27, 549-554 (1996).
79. Davis, R., Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, 1992.
80. Emmett, P.H., Sabatier, P. y Reid, W.W., Catalysis, then and now, Franklin Publishing Co., 1965.
81. Whitmore, F.C., Chem. Engmg News, 1947, 26, 668.
82. Smith, W.B. y Watson, W.Y., J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 3235.
83. Turkevich, J. y Smith, R.K., Nature, Lond., 1946, 157, 874.
84. Setty, H.N.S. y Prengle, H.W., Jr., Ind. and Eng. Chem. Fundamentals, 1964, 3, No. 4.
85. Morrison, R.T. y Boyd, R.N., Química Orgánica, 5ª. Edición. Addison-Wesley Iberoamericana.

## ESPECTROMETRÍA DE MASAS

El resumen que se presenta en este apéndice está basado en información contenida en los libros siguientes: 1) Mass Spectrometry, Reg Davis, John Wiley & Sons, 1992; 2) Manual de Interpretación de Espectros de Masas, Hewlett Packard, 2000; 3) Química Orgánica Moderna, Wu., C.N., C.E.C.S.A.

----- o -----

La espectrometría de masas se usa en la determinación de la estructura de los compuestos orgánicos y es una técnica única entre los métodos de análisis molecular, en cuanto al principio en el cual se basa y a la instrumentación requerida. A diferencia de las técnicas comunes (espectrometría de resonancia magnética nuclear, ultravioleta-visible, infrarroja) la espectrometría de masas es una técnica destructiva de análisis: incluye la ionización y fragmentación de las muestras de las moléculas por bombardeo con electrones y, una vez que se han formado los iones, no se puede recuperar la muestra.

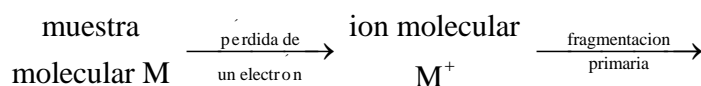
Se puede averiguar mucho sobre la estructura interna del material que se examina y de su masa molecular a partir de la relación masa a carga ( $m/z$ ) y de la abundancia relativa de iones positivos. Una elevada resolución del espectro de masas permite discriminar entre moléculas con diferencias muy pequeñas y, por esta razón, esta técnica es extremadamente útil para obtener la composición elemental segura o la fórmula molecular de compuestos desconocidos.

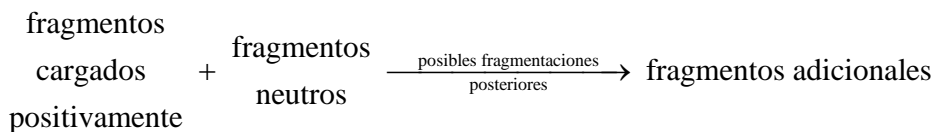
En la operación típica de un espectrómetro de masas, una muestra se introduce a través de una sonda de inserción directa o del tubo de salida de un cromatógrafo de gases por medio de la interfase. El espectrómetro se conserva bajo alto vacío y el vapor de la

muestra de la sustancia se somete a un bombardeo con un rayo de electrones de alta energía (70eV) en una cámara de ionización (ionizador). Los electrones chocan contra las moléculas de la muestra y producen, principalmente, iones positivos que a su vez sufren fragmentación para dar otros iones positivos y fragmentos neutros. El haz de iones es acelerado a través de dos placas cargadas (por ejemplo, a través de un campo eléctrico) y se le deja pasar a un analizador en donde sufre deflexión al aplicar un campo magnético. De esta forma, los iones positivos son separados (resueltos) de acuerdo a la relación m/z. Los iones, una vez separados, emergen por la ranura de salida del analizador y son captados por un detector. El resultado de esta separación se registra en un cromatograma. Para la identificación de las estructuras presentes se obtiene el espectro de masas de cada pico presente en el cromatograma y se compara con los patrones de espectros de fragmentación de compuestos conocidos.

*El espectro de masas.* El espectro de masas que se registra muestra, generalmente, varios trazos de la abundancia relativa (como ordenada) versus la relación m/z (como abscisa) de iones. El pico de mayor intensidad en un cierto trazo se denomina el máximo base y se le asigna el valor de 100%. Los picos de menor intensidad se representan por medio de una serie de líneas proporcionalmente más cortas que la línea del máximo base.

*El ion molecular.* Lo que sucede a las especies moleculares (M) en un espectrómetro de masas se puede representar esquemáticamente como sigue:





Al ion formado por la pérdida de un electrón a partir de la molécula neutra se le llama ion molecular ( $M^+$ ). De entre el grupo de picos de las masas mayores, por lo general se separa el correspondiente al ion molecular que contiene el isótopo más abundante. Esto es útil para obtener la masa molecular de la muestra, dado que la masa del electrón perdido es despreciable.

El ion molecular frecuentemente va acompañado de bandas menos intensas, una o dos unidades de masa más pesados (por ejemplo, los máximos  $M+1$  y  $M+2$ ) producidos por isótopos menos abundantes. Hablaremos un poco de abundancias isotópicas:

- Elementos “M”: Hay cuatro elementos, comunes en el análisis de espectrometría de masas, que tienen un solo isótopo estable que ocurre naturalmente. Estos elementos son el hidrógeno, flúor, fósforo y yodo, siendo el hidrógeno el más común. La presencia de yodo se puede inferir a partir de su elevado peso molecular y la pérdida de 127 daltons durante la fragmentación. Un elemento del tipo “M+2” que se incluye frecuentemente en los elementos “M” es el oxígeno, lo cual se debe a su baja abundancia relativa en “M+2”, que es de sólo el 0.2%.
- Elementos “M+1”: Hay dos elementos con un isótopo un dalton mayor que el isótopo más abundante. Estos elementos son el carbono y el nitrógeno. La abundancia de  $C^{13}$  relativa a  $C^{12}$  es de 1.1% y la abundancia de  $N^{15}$  relativa a  $N^{14}$  es de 0.37%. Como el carbono se encuentra más frecuentemente en química

orgánica que el nitrógeno, una abundancia en “M+1” es más probable que se deba a la presencia de carbono.

- Elementos “M+2”: Hay cinco elementos con un isótopo dos daltons mayor que el isótopo más abundante. Estos elementos son el oxígeno, silicio, azufre, cloro y bromo.

En la siguiente tabla se detallan las masas atómicas exactas y las proporciones de los isótopos.

Tabla 2. Masas atómicas precisas y proporciones isotópicas.

<i>Átomo</i>	<i>Masa</i>	<i>Abund.</i>	<i>Masa</i>	<i>Abund.</i>	<i>Masa</i>	<i>Abund.</i>	<i>Clase</i>
		<i>Reativa.</i>		<i>Relativa</i>		<i>Relativa</i>	
H	1.0078	100					A
C	12.0000	100	13.0034	1.1			A+1
N	14.0031	100	15.0001	0.37			A+1
O	15.9949	100			17.9992	0.2	A+2
F	18.9984	100					A
Si	27.9769	100	28.9865	5.1	29.9738	3.4	A+2
P	30.9738	100					A
S	31.9720	100	32.9715	0.8			A+2
Cl	34.9989	100			33.9679	4.4	A+2
Br	78.9183	100			36.9659	32.5	A+2
I	126.9045	100			80.9163	98	A



En general, los máximos de iones moleculares se presentan para masas de número par. Si se observa un máximo de un ion molecular cuyo número de masa es non indica que en la molécula debe haber átomos de nitrógeno de número non.

*Fragmentación.* En los procesos de fragmentación, los cationes más estables se forman en preferencia a otros por la ruptura de enlaces químicos en lugares determinados. Para un hidrocarburo la ruptura se efectúa, casi siempre, en las posiciones ramificadas, las posiciones alílicas o las bencílicas. El espectro de masa de un compuesto se puede usar como huella digital, ya que cada compuesto tiene su propio patrón de ruptura característico (patrón de fragmentación).

*Rearreglo.* En las severas condiciones que existen en un espectro de masas, las moléculas sufren a menudo rearreglos durante la fragmentación. El más típico es el rearreglo de McLafferty, característico de los compuestos que contienen un hidrógeno en  $\gamma$  con respecto a un enlace múltiple. La carga positiva reside en el fragmento que contiene el enlace múltiple original.

### **Pérdidas posibles de radicales**

Las pérdidas de radicales resultan de la destrucción de un enlace simple. La pérdida de un fragmento de masa impar a partir de un ion de masa molecular par da por resultado un fragmento de masa impar, mientras que si se pierde a partir de un ion de masa molecular impar da por resultado un fragmento de masa par.

En la tabla siguiente se encuentran las pérdidas posibles de radicales.

Tabla 3. Pérdidas posibles de radicales.

<i>Masa</i>	<i>Fragmento</i>
1	$\cdot\text{H}$
15	$\cdot\text{CH}_3$
16	$\cdot\text{NH}_2, \cdot\text{O}$ (a partir de $\text{NO}_2$ )
17	$\cdot\text{OH}$
19	$\cdot\text{F}$
26	$\cdot\text{CN}$
27	$\cdot\text{C}_2\text{H}_3$
29	$\cdot\text{C}_2\text{H}_5/\cdot\text{CHO}$
30	$\cdot\text{NO}$
31	$\cdot\text{OCH}_3/\cdot\text{CH}_2\text{OH}$
35	$\cdot\text{Cl}$
43	$\cdot\text{C}_3\text{H}_7/\cdot\text{COCH}_3$
45	$\cdot\text{C}_2\text{H}_5/\cdot\text{COOH}$
46	$\cdot\text{NO}_2$

### **Pérdidas posibles de fragmentos moleculares (moléculas)**

La pérdida de una molécula neutra da por resultado un fragmento con un ion electrón impar. La pérdida de una molécula neutra puede ocurrir solamente a través de una transferencia y eliminación intramolecular de átomos. Este es un proceso menos probable que la fragmentación a partir del rompimiento de enlaces simples. La pérdida de una

molécula neutra a partir de un ion de masa molecular por usualmente resulta en un fragmento de masa par en el espectro de masas.

En la tabla siguiente se encuentran las pérdidas posibles de radicales.

Tabla 4. Pérdidas posibles de fragmentos moleculares.

<i>Masa</i>	<i>Fragmento</i>
2	H <sub>2</sub>
17	H <sub>3</sub>
18	H <sub>2</sub> O
20	HF
27	HCN
28	CO/C <sub>2</sub> -H <sub>4</sub>
30	CH <sub>2</sub> O
34	H <sub>2</sub> S
36	HCl
44	CO <sub>2</sub>
74	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
80	HBr

### **Pérdidas ilógicas de fragmentos moleculares (moléculas)**

No hay pérdidas posibles que correspondan a estas masas. Estas “reglas” se aplican a pérdidas a partir de iones moleculares o de iones fragmentados, pero solamente las pérdidas a partir del ion molecular son fáciles de identificar.

Tabla 5. Pérdidas ilógicas de fragmentos moleculares.

<i>Masa</i>	<i>Fragmento ilógico</i>
3	H <sub>3</sub>
4	He
5	HeH
6	C/2
7	Li
8	LiH/He <sub>2</sub>
9	Be
10	BeH
11	B
12	BH/C
13	CH
14	N/CH <sub>2</sub>
21	NeH
22	B <sub>2</sub>
23	BC
24	C <sub>2</sub>

Una vez que se cuenta con la información anterior, lo que falta para completar el análisis es determinar la estructura del compuesto en cuestión, proceso que se describe a continuación.

### **Interpretación de los espectros de masas**

En general, el procedimiento para determinar la estructura de un compuesto con base en su espectro de fragmentación es el siguiente:

- a) A partir de la estructura general del espectro se identifican el pico base y el ion molecular.
- b) Se calculan las abundancias isotópicas (la abundancia relativa de acuerdo al factor  $m/z$ , y la abundancia normalizada, considerando que la abundancia relativa del ion molecular corresponde al 100%) y el factor de normalización.
- c) Con base en la abundancia normalizada se calcula la composición elemental, tomando en cuenta las pérdidas moleculares y de fragmentos, así como el número de anillos y dobles enlaces.

Una fórmula (algunas veces llamada anular) para estimar el número de anillos o de dobles enlaces en una molécula es la siguiente:

$$\# \text{ anillos} + \text{dobles enlaces} = X - 1/2Y + 1/2Z + 1$$

donde X = carbono, silicón

Y = hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo

Z = nitrógeno, fósforo

Es importante mencionar que entre mayor sea el resultado de la expresión anterior, mayor será el grado de insaturación de la molécula.

- d) Una vez que se ha determinado cuáles son los elementos estructurales presentes, se propone la estructura. Para probar que es una estructura lógica, se somete a prueba considerando los mismos puntos que en el inciso anterior.
- e) Finalmente, se postula la estructura definitiva.

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**UNIDAD IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

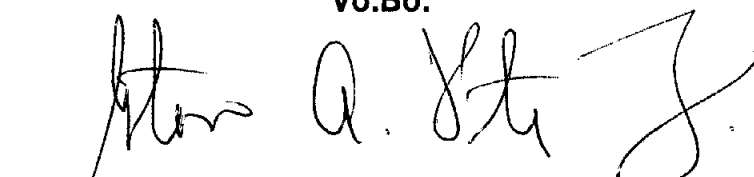
**ALQUILACIÓN DE TOLUENO CON 1-HEXENO  
UTILIZANDO  $WO_x/ZrO_2$**

Tesis que para obtener el Grado de Maestra en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta

**IQ. GUILLERMINA RIOS CALOCH**

Vo.Bo.



**ASESOR : DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA**

**MÉXICO, D.F., MAYO DEL 2001.**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**UNIDAD IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ALQUILACIÓN DE TOLUENO CON 1-HEXENO**

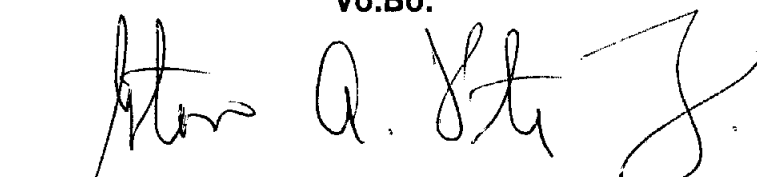
**UTILIZANDO  $WO_x/ZrO_2$**

**Tesis que para obtener el Grado de Maestra en Ciencias (Ingeniería Química)**

**Presenta**

**IQ. GUILLERMINA RIOS CALOCH**

**Vo.Bo.**

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Gustavo A. Fuentes Zurita', is written over a horizontal line. The signature is stylized and cursive.

**ASESOR : DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA**

**MÉXICO, D.F., MAYO DEL 2001.**