



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA (IZTAPALAPA)
CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.

QUÍMICA (CATÁLISIS).

**“SÍNTESIS DE IONONAS A PARTIR DE CITRAL
MEDIANTE CATALIZADORES SÓLIDOS”**

Trabajo de Tesis que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias (Química) Presenta:
I.Q. Smid Santiago Pedro.

Asesores:

Dr. Tomas Viveros García
Dra. Nancy C. Martin Guaregua.

México D.F., 2007.

AGRADECIMIENTOS.

Al **CONACYT** por el apoyo económico otorgado a través de su sistema de becas.

Al **Dr. Tomás Viveros García**, por los conocimientos, el soporte académico, moral y personal que me transmitió durante la dirección de este trabajo.

A la **Dra Nancy C. Martin Guaregua**, por los comentarios, siempre acertados, durante la realización de la presente.

A **Intandehui y Ocoñaña “Agobiados pero no afligidos, derribados pero jamás VENCIDOS, heridos pero Nunca DESTRUIDOS”**

A **mi familia.**

A **“Itayucu”** por el ejemplo de una vida de lucha y triunfos.

“NACUTAUÑANAYUS”

INTRODUCCIÓN.

La química fina.	1
Justificación.	2
Objetivos.	3
Estrategia de investigación.	4

CAPÍTULO I (Antecedentes generales).

I.1.- La catálisis heterogénea.	7
I.2.- Reacción de condensación aldólica.	8
I.3.- Reacción de ciclización.	10
I.4.- Catalizadores ácidos.	11
I.5.- Catalizadores básicos.	12
I.6.- Técnicas de Caracterización de Sólidos.	13

CAPÍTULO II (Síntesis de PS y β -ionona, catálisis homogénea).

II.1).-Resumen.	15
II.2).-Antecedentes.	
II.2.1.-Pseudoionona.	16
II.2.2.- β -Ionona.	17
II.3).-Síntesis de Pseudoionona (catálisis homogénea).	18
II.4).- Síntesis de β -ionona (catálisis homogénea).	20
II.5).- Caracterización de Productos.	
II.5.1.-Cromatografía de gases.	21
II.5.2.-Espectrometría de masas.	23
II.5.3.-Infrarrojo.	24
II.5.4.-Resonancia Magnética Nuclear (RMN).	25
II.6).- Conclusiones.	27

CAPITULO III.- Síntesis de PS (Catálisis heterogénea).

III.1).-Resumen.	28
III.2).- Antecedentes Bibliográficos.	29
III.2.1).-Objetivo	34
III.3).-Síntesis de Materiales.	
<i>III.3.1.-Precipitación.</i>	35
<i>III.3.2.-Solgel.</i>	37
III.4).- Evaluación catalítica	
<i>(Reacción de condensación aldólica Acetona-Citral).</i>	38
III.5).-Análisis Cinético.	
<i>III.5.1.- Porcentaje de agua de rehidratación.</i>	40
<i>III.5.2.-Relación molar entre reactivos.</i>	42
<i>III.5.3.-Efecto del tiempo de restauración del catalizador.</i>	44
<i>III.5.4.-Efecto de la temperatura de reacción.</i>	46
<i>III.5.4.1.-HT (MgAl)</i>	47
<i>III.5.4.2.-MgAlLa, 3% La.</i>	48
III.6).-Desactivación catalítica.....	51
III.7).-Reacción con Cinamaldehído.	52
III.8).-Caracterización.	
<i>III.8.1.-Análisis Termo-Gravimétrico y Térmico-Diferencial</i>	
<i>(ATG-ATD).</i>	53
<i>III.8.2.-Adsorción de Nitrógeno.</i>	62
<i>III.8.3.-Difracción de Rayos X (DR-X).....</i>	65
<i>III.8.4.-Resonancia Magnética Nuclear (RMN-A^{27}l).</i>	70
<i>III.8.5.-Desorción a Temperatura Programada (DTP) de CO₂.</i>	74
<i>III.8.6.-Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).</i>	80
III.9).-Conclusiones y perspectivas.	
<i>Evaluación catalítica y condiciones de reacción.</i>	86

	PAGINA.
<i>Características estructurales.</i>	88
<i>Características texturales.</i>	88
<i>Desactivación catalítica</i>	89
<i>Perspectivas</i>	89
<u>CAPITULO IV.-Síntesis de β-Ionona (Catálisis heterogénea)</u>	
IV.1).-Resumen.	91
IV.2).- Antecedentes Bibliográficos.	92
IV.2.1).- Objetivos	96
IV.3).- Síntesis de Materiales.	
<i>IV.3.1.-Síntesis de los soportes.</i>	98
<i>IV.3.2.-Sulfatación.</i>	99
<i>IV.3.3.-Fluoración.</i>	99
<i>IV.3.4.-Resina sulfonada (AMBERLYST).</i>	100
IV.4).- Evaluación catalítica	
<i>IV.4.1.-Reacción de ciclización de PS</i>	101
<i>IV.4.2.-Reacción de condensación-ciclización</i> <i>(mezcla de catalizadores MgAlLa-r-AMBERLYST).</i>	103
<i>IV.4.3.-Reacción de condensación-ciclización con un solo</i> <i>catalizador (Amberlyst-15).</i>	106
VI.5)-Conclusiones.	108
<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.</u>	109

INTRODUCCIÓN.

En la actualidad y desde hace algunos años, en la industria de químicos finos existe un continuo desarrollo de los procesos de síntesis de sustancias químicas de origen natural, de limitada producción y por ende de elevado precio. El objetivo primordial del desarrollo se ha enfocado en mejorar la eficiencia de los procesos de síntesis y en reemplazar sustancias de origen natural, de difícil acceso, por compuestos sintéticos. Además, en obtener nuevas sustancias que por sus características organolépticas resulten adecuadas para su uso como esencias en perfumería, aditivos (saborizantes y colorantes) en la industria de los alimentos y como precursores de medicamentos en la industria farmacéutica. Estas características dotan a estas sustancias químicas de un elevado valor comercial e interés científico [1].

Un grupo importante de este tipo de compuestos son los aldehídos y cetonas α,β -insaturados como la pseudoionona “PS”(6,10-dimetil-3,5,7-undeca-trien-2-ona) la cual es de gran importancia debido a que es el reactivo principal para la obtención de α,β y γ -ionona, que se utilizan como materia prima en la perfumería (α y γ -ionona) y para la síntesis de la vitamina “A” (β -ionona). En el ámbito científico, cabe señalar que actualmente se encuentra bajo estudio la posibilidad de utilizar dosis de β -ionona para el tratamiento de cáncer de mama en las mujeres, ya que se ha encontrado que afecta la multiplicación celular (mitosis) de estas células malignas, inhibiendo la proliferación de las células cancerígenas en las glándulas mamarias [2].

Estas son algunas de las motivaciones principales por las cuales han sido descritos un gran número de procesos para la preparación de Pseudoionona (PS) y de β -ionona. El método de síntesis de PS, se basa en la condensación aldólica entre una molécula de citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal) y una molécula de acetona (2-propanona), utilizando disoluciones acuosas de hidróxido de bario, hidróxido de sodio o sodio metálico disuelto en algún alcohol (alcóxidos) como catalizadores. El rendimiento obtenido en estos procesos homogéneos varía entre el 50-80% dependiendo del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción (concentración del catalizador, relación molar de reactivos y temperatura).

Por otra parte, como se describe en el proceso industrial de preparación de β -ionona desarrollado por Hoffmann-La Roche Inc. [3], la pseudo-ionona es sometida a la etapa de ciclización mediante una fuerte hidrólisis ácida (H_2SO_4) a temperaturas de entre -15 y 15 °C y 80 bares de presión, logrando obtener rendimientos del 90%.

Los métodos de síntesis mencionados, vía catálisis homogénea, conducen a fuertes problemas económicos y ambientales. Por una parte, en el caso del proceso de obtención de pseudo-iononas, las bases alcalinas no son recuperables generando un gran desperdicio. Aunado a esto, se encuentran las reacciones secundarias de autocondensación que dan lugar a mezclas de reacción relativamente complicadas que dificultan su recuperación y purificación.

En cuanto al proceso de obtención de α,β -iononas, el uso de grandes cantidades de ácido sulfúrico concentrado, causa la formación de sub-productos secundarios por la reacción de polimerización cuando el proceso de síntesis no es debidamente controlado.

Finalmente, no hay que pasar por alto que estas sustancias además de ser altamente corrosivas, son peligrosos contaminantes que dañan la flora y fauna de los lugares donde son descargados los desechos de éstos procesos.

JUSTIFICACIÓN.

Por la preocupación del sector industrial de químicos finos por desarrollar procesos limpios y amigables al medio ambiente y considerando la importancia comercial y científica que la pseudoionona y la β -ionona poseen, se desarrolló el presente trabajo de investigación. En este, se planteó como meta principal obtener selectivamente las α , β -iononas por un proceso catalítico heterogéneo en dos etapas a través de las reacciones, en fase líquida, de condensación de citral y acetona, y la ciclización de pseudoionona.

Para cubrir éste objetivo se formuló una hipótesis que apunta a que es posible diseñar sistemas catalíticos con sitios activos básicos y ácidos, cuyas propiedades químicas, (fuerza y concentración de sitios activos) en conjunto con sus propiedades texturales y estructurales, igualen el efecto que los ácidos y bases inorgánicos NaOH y H_2SO_4 provocan en las moléculas

de citral y pseudoionona para llevar a cabo las reacciones de condensación aldólica y de ciclización respectivamente.

La suposición hecha se fundamenta en investigaciones de sólidos catalíticos ácido-base para las reacciones de condensación aldólica y de isomerización. De estas surge que son necesarios sitios de naturaleza básica y ácida Brønsted fuertes y Lewis débiles para que bajo condiciones de reacción específicas sea posible acceder a las α,β -ionona a partir de citral y acetona.

OBJETIVOS:

Para demostrar la hipótesis planteada, se formularon los siguientes objetivos particulares.

- Sintetizar catalizadores sólidos con propiedades básicas como: hidrotalcitas, MgO y La_2O_3 .
- Sintetizar catalizadores sólidos con propiedades ácidas como: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.
- Caracterizar fisicoquímicamente los catalizadores ácidos y básicos sintetizados.
- Sintetizar las α, β -iononas a través de dos etapas de reacción. La primera de ellas (condensación aldólica de citral y acetona para producir PS) por medio de los catalizadores básicos. La segunda (ciclización de pseudo-ionona obtenida en la primera etapa) utilizando catalizadores de naturaleza ácida.
- Determinar las condiciones óptimas de reacción (relación molar entre los reactivos, cantidad de catalizador, temperatura y tiempo de reacción).
- Establecer la relación funcional entre el rendimiento del proceso y la estructura catalítica.
- *Explorar la posibilidad de acceder a las α, β -iononas en una sola etapa utilizando las propiedades ácido-básicas de los catalizadores propuestos, partiendo de citral y acetona.

ESTRATEGIA DE INVESTIGACIÓN.

La estrategia de investigación condujo a dividir en cuatro capítulos el presente estudio. De manera que para dar un sentido de avance al trabajo desarrollado, en el primer capítulo se tratan los antecedentes generales acerca de las reacciones de condensación aldólica entre las moléculas de citral y acetona y la reacción de ciclización de la PS. Además, de lo relacionado a la catálisis heterogénea, los catalizadores ácidos y básicos y las técnicas de caracterización de sólidos.

El segundo capítulo involucra la síntesis de pseudoionona y de β -ionona mediante sistemas tradicionales de síntesis (catálisis homogénea) donde soluciones acuosas de NaOH y H_2SO_4 concentrado fueron utilizados como catalizadores para la obtención de PS y β -ionona respectivamente.

En el tercer capítulo, se presenta la parte relacionada con la síntesis de PS, a partir de citral, utilizando catalizadores sólidos de naturaleza química básica.

Finalmente, el cuarto capítulo se muestra la parte concerniente a la obtención de β -ionona, a partir de PS, mediante catalizadores sólidos de naturaleza química ácida. Además de los resultados obtenidos en la síntesis de β -ionona, a partir de citral.

Cada uno de los capítulos se conforma por un resumen particular, por los antecedentes bibliográficos específicos de cada tema, así como de la etapa de evaluación catalítica. Además de los métodos de identificación de productos (capítulo II) y de caracterización de sólidos (capítulos III y IV). Cada capítulo culmina con las conclusiones y las perspectivas de cada tema.

Para concluir esta parte introductoria, a continuación, se describe a manera de resumen cada una de las etapas cubiertas en forma cronológica, basado en el método científico de investigación.

1).- Revisión bibliográfica.

En toda estrategia de investigación la revisión bibliográfica de conceptos, fundamentos y trabajos desarrollados sobre el tema bajo estudio es una de las primeras tareas que se realiza. Ésta permitió analizar los fundamentos de la catálisis heterogénea de naturaleza química básica y ácida en reacciones de condensación y ciclización de moléculas orgánicas. Además, de adquirir los elementos necesarios para categorizar sólidos catalíticos que diversos investigadores han estudiado y que han encontrado aplicación en la síntesis de químicos finos. Lo anterior amplió el

panorama sobre las posibilidades y limitaciones de diferentes catalizadores propuestos en el proyecto.

2).- Síntesis de PS y α,β -ionona por métodos comerciales (catálisis homogénea).

Para obtener un parámetro real con el cual poder contrastar las ventajas y desventajas que presentan los sólidos catalíticos en las reacciones de condensación y ciclización, se realizaron las reacciones de condensación y ciclización por métodos tradicionales patentados, esto es, utilizando soluciones concentradas de NaOH para la obtención de pseudoionona (PS) a través de la reacción de condensación de acetona y citral, y de H₂SO₄ para la obtención de α,β -ionona por medio de la reacción de ciclización de PS. Para ello se siguieron las patentes hechas por A. Corma y M. Climent [1] en el 2001 para la síntesis de PS y la asignada a la compañía Hoffmann La Roche en 1994 [3] para la obtención de β -ionona.

3).- Síntesis de catalizadores ácidos y básicos.

En esta etapa se llevó a cabo la síntesis de los catalizadores ácidos y básicos mediante los métodos sol-gel y precipitación, bajo las condiciones establecidas y reportadas en diversos trabajos de investigación relacionados con el tema [4-6]. Los diferentes sólidos fueron sometidos a pruebas de caracterización que brindaron información acerca de sus propiedades químicas, cristalinas y texturales. En este punto se tomaron en cuenta los recursos materiales y económicos con los que se cuenta.

4).- Evaluación catalítica.

Como uno de los puntos fundamentales del proyecto se planteó la evaluación catalítica en las reacciones de condensación aldólica entre acetona y citral y la ciclización de PS. Mediante los resultados obtenidos en esta prueba, se descartaron diferentes sólidos sintetizados, de acuerdo a su desempeño catalítico. Cada una de las muestras sólidas se sometió al proceso de activación recomendado por otros autores. De esta etapa surgió que los catalizadores tipo hidrotalcita HT y MgAlLa (con porcentajes en peso de lantano del 1.0, 3.0 y 10.0 %) preparados por co-precipitación a un pH = 10 \pm 0.5, presentaron los mejores resultados al lograr conversiones y selectividades hacia PS mayores al 80%.

En lo que respecta a los catalizadores ácidos, empleados en reacción bajo las condiciones descritas por Li Chun-bo y col. [7] para la ciclización de la PS, desafortunadamente los sólidos no presentaron actividad alguna. Como una respuesta al problema de la nula actividad catalítica de los sólidos ácidos propuestos, se evaluaron sólidos comerciales como el AMBERLYST-15 el cual presentó una gran actividad en la conversión de PS. Pese a esto, la selectividad no resulto del todo buena ya que se obtuvieron diferentes subproductos aparte de los productos principales α,β -ionona.

5).- Análisis cinético.

Con el objetivo de realizar un estudio cinético y llegar a una expresión de velocidad que describa el comportamiento de la reacción de condensación aldólica entre la acetona y el citral, se analizaron las variables de tiempo de reacción, cantidad de agua de rehidratación y tiempo de reactivación del sólido, además de la relación molar entre los reactivos.

De esta manera, se obtuvo información sobre cómo se ve afectada la actividad catalítica y la distribución de productos en función de estas variables.

Con base en esto, se estableció la funcionalidad de la concentración de acetona con la velocidad de reacción haciendo uso de los catalizadores HT y MgAlLa, bajo las condiciones óptimas en lo que se refiere al porcentaje de agua de rehidratación, así como del tiempo de reposo del sólido antes de reacción.

6).- Caracterización de catalizadores.

En esta etapa se llevaron a cabo las pruebas de caracterización: Análisis Termo Gravimétrico y Térmico Diferencial (ATG-TD), Adsorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X (DR-X), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Termodesorción a Temperatura Programada (CO₂) y Resonancia Magnética Nuclear, a los catalizadores HT y MgAlLa. Estas pruebas nos permitieron dar sustento a una explicación del comportamiento catalítico observado en la etapa experimental.

En lo que concierne a los catalizadores de naturaleza ácida sintetizados, para identificar el tipo de sitio ácido (Brönsted o Lewis), la concentración y la fuerza, se puso mayor atención en los análisis de Fisisorción de Nitrógeno y la Termodesorción a Temperatura Programada de amoníaco (NH₃).

CAPÍTULO I.- ANTECEDENTES GENERALES.

1.1.- La catálisis heterogénea

En la actualidad la contaminación del medio ambiente es una de las grandes preocupaciones de la sociedad, el gobierno y el sector industrial. En particular, un problema importante es la contaminación provocada por ácidos y bases fuertes, así como por solventes provenientes de la industria de químicos finos. A causa de ello, esta industria presenta gastos de operación y multas por parte de los organismos que se encargan de regular emisiones contaminantes que ponen en peligro al medio ambiente, por utilizar ácidos y bases fuertes además de solventes peligrosos en sus procesos de síntesis. Estas sustancias aparte de dañar equipos e instalaciones, al no ser tratados, causan daños irreversibles en los mantos acuíferos (su flora y fauna), en donde por lo regular son descargados como “desechos”.

Como una respuesta a los problemas de operación de síntesis de productos de gran interés comercial y a la actitud que la industria de químicos finos ha adoptado con relación al cuidado ambiental, desde hace algunos años la catálisis heterogénea ha cobrado gran importancia a escala mundial en este sector. Varias son las investigaciones hechas sobre el reemplazo de disoluciones ácidas y básicas como NaOH y H₂SO₄ por sólidos catalíticos con propiedades adecuadas para reacciones orgánicas. Mediante el uso de sólidos catalíticos se ha buscado minimizar el riesgo de operación y manejo de sustancias peligrosas, además de facilitar la recuperación de productos, reactivos, solventes y del catalizador mismo del medio de reacción, además de eliminar las etapas de neutralización ácido-base. La reutilización del catalizador mediante un método apropiado de reactivación, es una de las ventajas que evitan el desperdicio material y energético.

Bajo estas justificaciones, se ha pretendido ofrecer una ruta de síntesis alterna (catálisis heterogénea) a las rutas de síntesis establecidas (catálisis homogénea) que además de ser rentable, sea amigable al medio ambiente. Lo anterior conlleva a los procesos denominados de “química verde” que forman parte del desarrollo sustentable.

En este sentido, varios investigadores han enfocado su trabajo a estudiar el desempeño de catalizadores heterogéneos en reacciones orgánicas del tipo ácido-base de diferente índole, entre ellas se encuentran las reacciones de condensación de aldehídos y cetonas y la ciclización de pseudoionona (PS). Como resultado de estas investigaciones se han desarrollado sólidos de naturaleza química básica como los óxidos de metales alcalinos, las alúminas básicas, las sepiolitas y las hidrotalcitas, además de sólidos de naturaleza química ácida como zeolitas, alúminas fluoradas y zirconias sulfatadas y tungstatadas.

Por otra parte, es importante mencionar que debido a la naturaleza de los sitios activos y a que su comportamiento químico, en las reacciones, pueden ser explicadas por teorías y modelos basados en los fundamentos de la catálisis homogénea, la catálisis heterogénea, ácido-base, posee un gran interés científico. Si a esto se añade el hecho de que es posible modificar las propiedades ácidas o básicas, de los sólidos, a través del método de síntesis y del tratamiento de post-síntesis y que además estas modificaciones se pueden confirmar mediante técnicas de caracterización sencillas, no hay duda de que este tipo de catálisis (ácido-base) posee un carácter único [8].

1.2.- Reacción de condensación aldólica.

La condensación aldólica es una reacción que conduce a la formación de enlaces carbono-carbono. De acuerdo con el mecanismo de reacción (figura I-1), la formación del complejo activado derivado de la acetona (enolato) se puede considerar como la etapa limitante.

La formación del enolato resulta de la abstracción de uno de los hidrógenos alfa al carbonilo, de la molécula de acetona, por una base fuerte (NaOH). Una vez formado este enolato, el subsecuente ataque nucleofílico del enolato hacia el carbonilo de cualquier aldehído es inmediato. Por último, la pérdida de una molécula de agua conduce a la formación de una cetona α,β -insaturada [9].

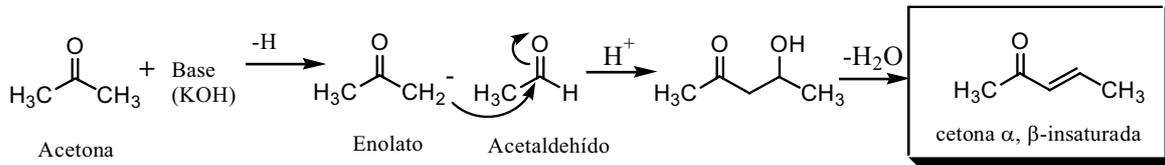


Figura I-1.- Condensación aldólica entre una molécula de cetona y una de aldehído.

En el caso particular de la condensación aldólica entre las moléculas de citral y acetona, la reacción se lleva a cabo siguiendo el mecanismo descrito. Además, como resultado de la condensación de dos moléculas de acetona se presenta la reacción secundaria de autocondensación [10]. Debido a la menor reactividad que el carbonilo de la acetona presenta ante un nucleófilo, en comparación con la reactividad que presenta un aldehído (efectos inductivos), esta reacción es menos favorecida. El siguiente esquema ejemplifica las dos rutas de reacción.

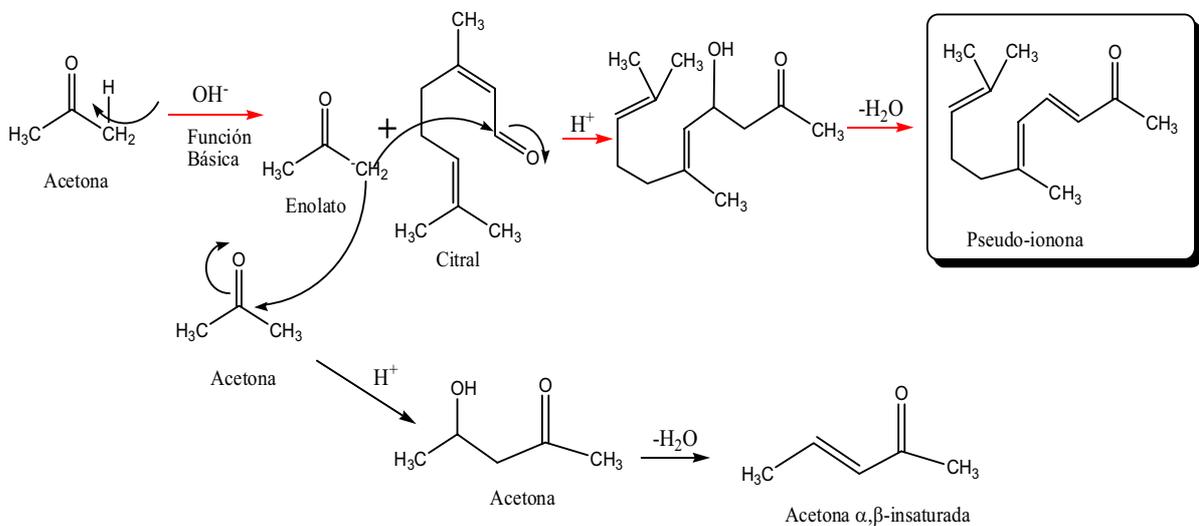


Figura I-2.- Condensación aldólica entre citral y acetona para la obtención de PS y autocondensación de moléculas de acetona.

1.3.- Reacción de ciclización.

La reacción de ciclización en medio ácido comienza por la protonación del doble enlace aislado (carbonos 9-10) siguiendo la regla de Markovnikov de protonación de olefinas [9]. Como resultado de la protonación se genera un carbocatión terciario (por estabilidad carbono 10 de acuerdo a la regla). Con la formación del carbocatión terciario, la isomerización del enlace Pi () conjugado beta (carbonos 5-6) cicla la molécula, generando otro carbocatión terciario, carbono 6.

Por último, la pérdida de uno de los protones de los carbonos 5, 6 o 13 conlleva a la formación de la molécula ciclizada (α , β o γ -ionona dependiendo del protón perdido), restaurándose el catalizador utilizado.

La selectividad de la reacción es modificada por la concentración y fuerza del tipo de ácido utilizado. Es decir que, si se utiliza ácido sulfúrico concentrado (90%) el producto principal será la β -ionona. Sin embargo, si la concentración es menor a la señalada, se favorecerá la formación de α -ionona [3].

Además, al ser una reacción altamente exotérmica y por la elevada concentración de ácido utilizado, los sub-productos de polimerización comienzan a aparecer si no se controla la temperatura y la concentración del ácido cuando se ha comenzado a formar la β -ionona.

De los productos formados la β -ionona es la que posee un mayor valor comercial ya que después de varias etapas de reacción, con este reactivo, se obtiene el retinol o vitamina "A" [11].

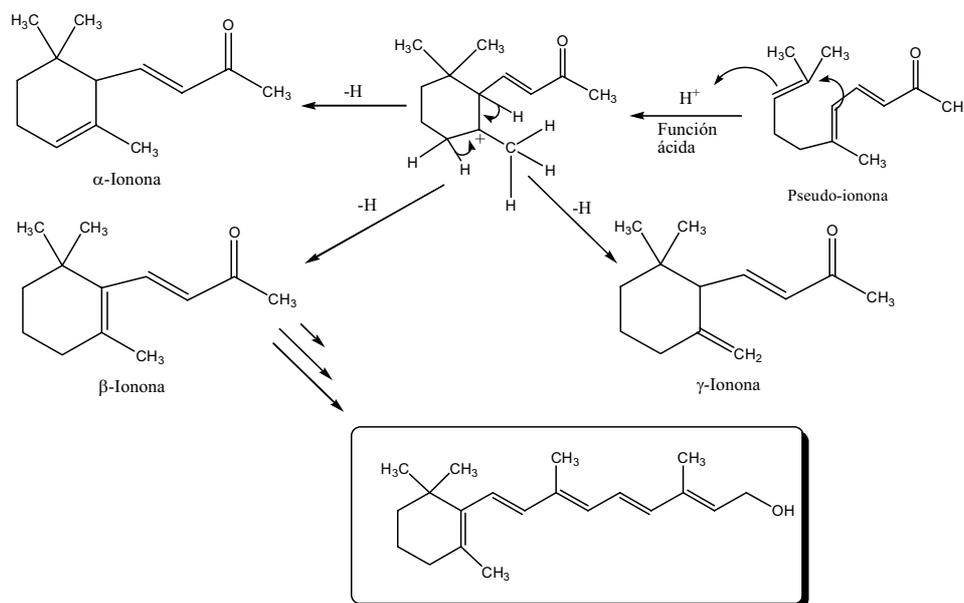


Figura I-2.- Ruta de síntesis de α , β y γ -ionona

I.4.- Catalizadores ácidos.

La acidez de un material se define de acuerdo a una base utilizada en una interacción ácido-base. En este sentido un sólido ácido se puede entender como un sólido que cambia el color de un indicador básico o como un sólido en el cual una base es químicamente adsorbida.

Desde el punto de vista de acidez Brönsted, un sólido ácido es capaz de donar total o parcialmente un protón, el cual se encuentra sujeto a la superficie del sólido.

Por otra parte, tomando en cuenta la definición de Lewis, el sólido ácido debe ser capaz de aceptar un par de electrones. Así, cuando la superficie ácida reacciona con una base Lewis, un enlace coordinado se forma y éste fenómeno es claramente diferente de las reacciones de óxido-reducción, en las cuales ocurre una completa transferencia de uno o dos electrones [12].

Dentro de la catálisis heterogénea, por la importancia de los procesos de refinamiento del petróleo, el desarrollo de la catálisis ácida ha sido conducido por las necesidades de los procesos de refinación. Por tal motivo, se han realizado extensos estudios sobre

catalizadores de naturaleza ácida, surgiendo numerosos sólidos como: zeolitas, arcillas, óxidos mixtos y sulfatos, además de materiales sulfatados, tungstatados y fluorados [12-15].

Actualmente, dentro de la industria de químicos finos, existe un gran número de rutas de síntesis en las cuales las reacciones catalizadas por sitios ácidos y su importancia ha sobrepasado el interés de la química fundamental. En cierta forma, se podría decir que los sólidos ácidos son los sólidos catalíticos de mayor importancia utilizados actualmente por ésta industria, si se considera como la cantidad utilizada de éstos se ha incrementado en los últimos años, así como el impacto económico que han causado en este sector.

1.5.- Catalizadores básicos.

Si se consideran los mismos antecedentes que se utilizaron para definir a un sólido ácido, la basicidad de un material se puede definir de acuerdo a un ácido utilizado en una interacción ácido-base. Es decir, un sólido básico se puede entender como un sólido que cambia el color de un indicador ácido o un sólido en el cual una molécula ácida es químicamente adsorbida.

Retomando la definición de basicidad Brönsted, un sólido básico es capaz de abstraer total o parcialmente un protón de una molécula o sujeto a una superficie sólida. En lo que se refiere a la definición de Lewis, el sólido básico debe ser capaz de compartir un par de electrones [12].

En contraste con los catalizadores sólidos de naturaleza ácida, poca atención se ha puesto en la exploración de las propiedades y aplicaciones de catalizadores sólidos de naturaleza química básica, a pesar de que la catálisis básica juega un papel esencial en muchas reacciones para la obtención de químicos finos. Dentro de las reacciones más comunes se tienen: las reacciones de condensación aldólica, Knoevenagel y Michael; la reacción de adición de Wadsworth-Emmons y la reacción de alquilación, [15].

Persiguiendo los mismos principios (ventajas) que los catalizadores sólidos ácidos en lo que se refiere a la preservación del medio ambiente, la fácil separación y recuperación de productos, la eliminación de etapas de neutralización y de procesos corrosivos, varios

sólidos de naturaleza básica como zeolitas de intercambio iónico, sepiolitas, óxidos alcalinos soportados en sólidos micro- y mesoporosos, sodio metálico incrustado en zeolitas, así como metales alcalinos soportados en alúmina ($\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), sólidos de tierras alcalinas como MgO y BaO , **hidrotalcitas** y óxidos mixtos de aluminio-magnesio derivados de hidrotalcitas, han sido propuestos, desarrollados y evaluados en reacciones que requieran de propiedades básicas Lewis o Brönsted [15].

Dentro de estos materiales se ha encontrado que las zeolitas de intercambio iónico y las sepiolitas poseen una fuerza básica media, mientras que los metales alcalinos y los óxidos alcalinos soportados, son considerados como super-bases que pueden catalizar un buen número de reacciones. Estas superbases presentan propiedades catalíticas interesantes para sustratos de muy baja reactividad como las olefinas, pero la mayoría de las reacciones catalizadas por bases involucra la funcionalidad del sustrato el cual no necesita tan elevada basicidad. En este caso catalizadores simples como las **hidrotalcitas** pueden ser utilizadas bajo un proceso de activación adecuada (calcinación-rehidratación de la hidrotalcita) [15].

1.6.- Técnicas de Caracterización de Sólidos.

Para concluir la introducción, cabe mencionar que para diseñar un sólido catalítico de naturaleza ácida o básica que lleve a cabo una reacción específica, se deben hacer las siguientes preguntas: ¿que tipo de sitios ácidos o básicos se requieren (Brönsted o Lewis)? ¿Cual es la fuerza ácida o básica requerida para activar las moléculas reaccionantes? y finalmente, ¿cual es el número de sitios activos requeridos en el sólido?

Para responder a estas interrogantes, se han desarrollado diferentes técnicas para determinar el tipo, la fuerza y la concentración superficial de sitios ácidos y básicos de diferentes sistemas catalíticos. Entre éstas se encuentran los métodos de titulación en el cual se utilizan indicadores Hammett; la adsorción y desorción a Temperatura Programada (TPD) de moléculas de naturaleza química básica, como las aminas (para sitios ácidos), y ácida, como el CO_2 (para sitios básicos), que proporcionan un panorama acerca de la fuerza y la concentración de los sitios ácidos y básicos sin discernir entre el tipo (Brönsted o Lewis).

Los métodos espectroscópicos como IR y Raman permiten cuantificar el número de sitios ácidos y básicos, la fuerza de éstos y la naturaleza de los mismos a través de moléculas como piridina (Py) y CO₂ adsorbidas en los sólidos. Los estudios se complementan con los métodos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y de Espectroscopia fotoelectrónica (XPS) [16].

Sin embargo, pese a todas las técnicas de caracterización mencionadas, frecuentemente al comparar los resultados del desempeño catalítico en el sistema de reacción con los resultados de caracterización, la correlación entre ellos no es necesariamente buena. Esto es debido a que por lo general, sólo una pequeña fracción del total de sitios, ácidos ó básicos, posee las características adecuadas para que una reacción específica ocurra; sin contar con que factores como la temperatura y el solvente además de las propiedades intrínsecas de los reactivos pueden en cierto momento inhibir el desempeño catalítico.

CAPITULO II.- Síntesis de PS y β -Ionona (Catálisis Homogénea).

II.1.-Resumen.

Con el objetivo de obtener un panorama más amplio sobre los problemas presentados por la catálisis homogénea en la obtención de PS y de β -ionona y para tener un parámetro con el cual contrastar los resultados obtenidos con los sólidos catalíticos (capítulos III y VI), se llevó a cabo la reacción de condensación y ciclización de acuerdo a procesos patentados y probados en la industria [3, 17, 18, 19]

Bajo esta premisa, en esta sección, se presenta la parte concerniente a la reacción en fase líquida de condensación aldólica entre las moléculas de citral y acetona para la obtención de pseudoionona (PS), además de la reacción de ciclización de PS para la obtención de β -ionona. Para ello, se utilizaron como catalizadores soluciones acuosas de NaOH para la parte de condensación y H₂SO₄ concentrado para la parte de ciclización.

Se encontró que los rendimientos obtenidos se vieron afectados fuertemente por la aparición de productos secundarios. La formación de subproductos se imputa a la fuerte actividad de las soluciones catalíticas. Aunado a esto, se presentó el hecho de que en la etapa de recuperación de productos, por extracción con solventes orgánicos, se genera un gasto material y energético adicional ya que para ser eliminado el exceso de solvente de la mezcla de productos fue necesaria la evaporación.

Finalmente y sin perder de vista la peligrosidad de este tipo de sustancias, se contemplan como puntos adicionales en contra las precauciones para el manejo de estos catalizadores, además del hecho de que debieron ser neutralizados antes de su desecho.

II.2.-Antecedentes.

Pseudoionona.

En general y como ya se ha mencionado en la parte introductoria, debido a la importancia comercial de la pseudoionona (PS), un gran número de procesos de síntesis de esta molécula han sido descritos [17]. En tales procesos se utilizan como catalizadores básicos disoluciones de bases inorgánicas, como de hidróxido de sodio, bario y potasio (en agua o alcohol). En medios no acuosos se suele utilizar alcoholatos o fenolatos disueltos en alcohol o benceno [17]. Sin embargo, el uso de alcoholatos o fenolatos requiere de la preparación previa del catalizador y que los reactivos se encuentren exentos de humedad, lo que conlleva al encarecimiento del proceso. Sin embargo, el empleo de sulfito o hidróxidos alcalinos en soluciones acuosas como agentes condensantes evita estas desventajas, pero se obtienen rendimientos bajos y conduce a la aparición de impurezas que son difíciles de eliminar del medio [18].

En lo que respecta a los efectos de la temperatura, la relación entre reactivos y el tiempo de reacción, se han descrito en varios procesos. Entre los más ventajosos se describe una ruta de condensación entre citral y acetona en donde la acetona se encuentra en un gran exceso y se utiliza una disolución poco concentrada de hidróxido de sodio a 40°C. Bajo estas condiciones, se obtiene un 90% de PS después de 1.5 horas de reacción. La desventaja de esta ruta es el gran costo energético que supone la evaporación de la acetona de la mezcla de reacción para la recuperación de la PS [19]. Para eliminar éste problema, en la patente de la Unión Soviética (704938 (1978)) se reporta la utilización de cantidades de acetona 15 o 20 veces mayor a la cantidad de citral y una proporción en volumen acetona:agua de 1:0.15 hasta 1:0.45. De ésta manera se logran buenos rendimientos siendo la principal desventaja el periodo de reacción (entre 2.5 y 5 horas).

Debido a que el tipo de catalizador más utilizado en los procesos comerciales son soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos, implica la existencia de una etapa de neutralización y un lavado riguroso de los crudos de reacción. Además, en muchos casos la elevada fuerza catalítica causa la autocondensación de aldehídos y cetonas dando lugar a mezclas de reacción relativamente complicadas que deben ser sometidas a destilación para su purificación.

Por su parte, el proceso de destilación puede motivar que se susciten isomerizaciones y polimerizaciones originando una mayor cantidad de subproductos. Además, la descomposición del producto final como consecuencia de la temperatura de destilación, es agravado por la presencia del catalizador alcalino o por la presencia del ácido utilizado durante la neutralización [1].

β -Ionona.

En la ruta de síntesis de vitamina “A” el reactivo principal es la β -Ionona la cual es obtenida a partir de la pseudoionona (PS) por medio de la reacción de ciclización en presencia de un ácido muy fuerte. En ésta reacción, como consecuencia de las condiciones de reacción, simultáneamente se presenta la formación de α -Ionona (4-(2,6,6-trimetil-2-cyclohexen-1-il)-3-buten-2-ona) cuyas características organolépticas son aprovechadas por la industria de los perfumes [3].

El proceso se lleva a cabo en un sistema heterogéneo de dos fases líquidas, en una de ellas, cloruro de metileno (solvente orgánico clorado inmisible en agua), se encuentra disuelto el reactivo principal (la PS). La segunda de ellas es ácido sulfúrico concentrado (98%). La reacción de ciclización ocurre en la interfase del solvente y el ácido, esto es la PS migra desde el seno del solvente hasta la interfase, ahí reacciona y se transforma en producto (β -Ionona o α -Ionona), el cual migra nuevamente al solvente orgánico. El proceso de ciclización es una reacción muy exotérmica, por lo cual los reactivos son pre-enfriados para disipar el calor liberado, manteniendo la temperatura del proceso entre 0 y 5°C. Para detener la reacción, normalmente son utilizadas grandes cantidades de agua para diluir el ácido (de 98 a 18% en promedio) y evitar la polimerización de los productos formados, además de favorecer la migración de los productos a la fase orgánica y la separación de fases. La solución ácida (18%) es recuperada y concentrada nuevamente hasta el 98% lo que conlleva a un gran costo energético.

Es importante remarcar que la concentración del ácido (98%) es necesaria debido a que la selectividad hacia la formación de β -Ionona varía en función de la concentración y fuerza. Así por ejemplo, si se emplea ácido fosfórico ó ácido sulfúrico al 60%, el producto principal es la α -Ionona [20], cuyo valor comercial y económico es menor al que posee la β -ionona.

Actualmente, considerando que solventes orgánicos clorados, como el cloruro de metileno modifican de manera negativa la composición atmosférica, se han puesto en funcionamiento nuevos procesos como el patentado por la compañía Hoffman-La Roche [3]. En este se elimina el uso de solventes orgánicos clorados, en su lugar se utiliza CO₂ líquido. Esta modificación presenta varios beneficios aparte del relacionado con el no uso de solventes clorados. Una de las ventajas más importantes se encuentra en la etapa de recuperación de productos ya que basta con reducir la presión, a la cual se somete el proceso de síntesis para mantener al solvente en fase líquida, para eliminar el CO₂ del sistema de reacción y recuperar la β-Ionona y el ácido sulfúrico.

II.3.-Síntesis de Pseudoionona (catálisis homogénea)

Para la obtención de la pseudoionona (PS) a partir de citral y acetona, cabe señalar que a pesar de que se adoptaron métodos publicados en dos patentes diferentes [21 y 22], se siguió el mismo esquema de reacción en ambos casos.

En un matraz balón de 500 mL se colocaron 73.7 ml de acetona (Baker, 99.5%) y 17.8 ml de citral (Aldrich, 95% de pureza). Después de 20 minutos de agitación, se agregaron 29.5 ml de una solución 2 M de hidróxido de sodio (Baker). El sistema se mantuvo bajo agitación constante durante 20 horas. La temperatura del sistema se mantuvo de acuerdo al método utilizado (30° y 48°C-temperatura de reflujo de la acetona). Al término de este tiempo, fueron evidentes dos fases líquidas en el sistema de reacción. La fase orgánica (color rojizo) se recuperó para la extracción del producto, mediante alícuotas de acetato de etilo seco (Aldrich, 99.9%, seco con Na°). Por último, para eliminar trazas de agua, se agregó sulfato de sodio anhidro (Baker).

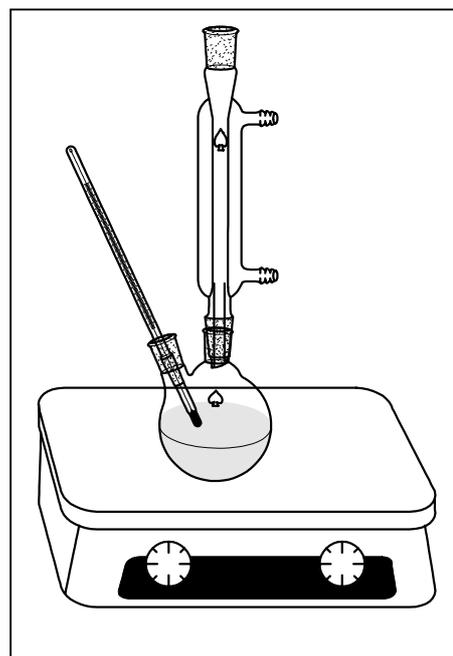


Figura II.1.- Sistema de reflujo para la síntesis de PS

La mezcla orgánica fue filtrada y lavada con acetato de etilo seco. Finalmente, para eliminar el solvente y proceder a las pruebas de caracterización, se eliminó el solvente en un rota-vapor con vacío a 30°C.

El método utilizado en cada una de las síntesis, las relaciones molares, así como las condiciones de reacción y de recuperación se especifican en la tabla I-1.

Método	Patente US443184(1984)	Patente de la Unión Soviética 704938(1978)
Relaciones Molares	Acetona : Citral = 10 : 1 Acetona : Agua = 1 : 0.3 Acetona : NaOH = 1 : 0.6	Acetona : Citral = 20 : 1 Acetona : Agua = 1 : 0.3 Hidróxido : Citral = 1 : 0.5
Condiciones de Reacción	-Temperatura 30 °C -Presión atmosférica -Agitación magnética	-Temperatura de Reflujo 48°C -Presión atmosférica -Agitación magnética
Tiempo de Reacción	20 horas	20 horas
Recuperación de Producto	Extracción por solventes (acetato de etilo)	Extracción por solventes (acetato de etilo)

Tabla II-1.- Métodos de síntesis de PS mediante catálisis homogénea.

Los rendimientos alcanzados por estos métodos fueron de 75 y 85 % respectivamente. En ambos casos los productos fueron identificados por: cromatografía de gases (Cromatógrafo de Gases Agilent 6890N con una Columna capilar HP-5MS, 30 m X 0.250mm X 0.25 µm), por espectrometría de masas (Agilent 5973 Mass Selective Detector), por Espectrometría Infrarroja (Perkin Elmer) y mediante RMN¹H (Bruker AMX -500MHz).

Finalmente, para la determinación de productos por cromatografía de gases ninguna técnica de purificación fue aplicada, de tal forma que se logró identificar una gama de productos secundarios.

II.4.- Síntesis de β -ionona (catálisis homogénea).

En la obtención de β -ionona se siguió el método comercial patentado por la compañía Hoffmann La Roche [3]. Así, la síntesis de este producto se llevo a cabo mediante la ciclización de la pseudoionona (PS obtenido en la etapa anterior y PS Fluka, 90%) en condiciones ácidas (H_2SO_4 Aldrich, 98.3%).

Como ya se ha mencionado, la reacción de ciclización se lleva a cabo en la interfase del sistema solvente-PS/solución ácida, además, debido a que la reacción libera calor (reacción exotérmica), la temperatura se debió controlar con un refrigerante (menos de $5^\circ C$) para evitar acelerar la velocidad de reacción y que se propiciara la polimerización de productos. Para detener la reacción, se agregó un exceso de agua para diluir el ácido y propiciar que la β -ionona migre por completo a la fase orgánica. La recuperación del producto se realizo por extracciones con alícuotas de diclorometano (de 3 a 5 extracciones)

En el proceso de síntesis se utilizaron las siguientes condiciones:

- Relación molar PS / $H_2SO_4 = 1 / 2$
- Temperatura de reacción = $5^\circ C$
- Solvente = dicloroetano

El procedimiento se desarrolló de la siguiente manera: para 5.4 mL de PS (Fluka, 90%) se utilizaron 40 mL de dicloroetano (Baker, 99%) y 4.9 mL de ácido sulfúrico al 98%. Para evitar la posible polimerización de la β -ionona, después de 2.5 horas de reacción, ésta se detuvo agregando agua destilada en exceso (2 litros). El exceso de agua diluyó la concentración de ácido sulfúrico favoreciendo la concentración del producto en la fase orgánica. Por este método se obtuvo un rendimiento del 75%.

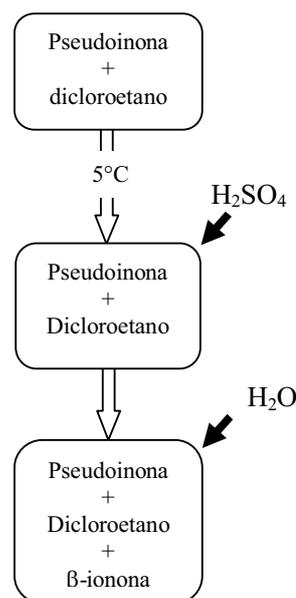


Figura II.2.- Diagrama de flujo para la síntesis de b-ionona

En la recuperación del producto del sistema de reacción, se utilizaron grandes cantidades de solventes que posteriormente fue necesario eliminar del medio por evaporación. Aunado a este gasto material y energético se contempló el gasto causado por la neutralización ácido base.

II.5.- Caracterización de Productos.

Cromatografía de gases.

Para la identificación de productos y monitoreo de la reacción, se utilizó la cromatografía de gases. La identificación de los reactivos y los productos de reacción se realizó comparando los tiempos de retención de cada una de las sustancias con los tiempos de retención de estándares adquiridos de proveedores como Aldrich (citról, 95%), Baker (acetona, 99.5%) y Fluka (pseudoionona, 90%). Los tiempos de retención característicos de cada una de las sustancias se fijaron bajo las siguientes condiciones cromatográficas: Flujo constante de He= 0.5 mL/min y una rampa de calentamiento que va de 100 a 130°C, de 130 a 180°C y de 130 a 230°C.

En los cromatogramas que a continuación se presentan, figuras II.3-a y b, se aprecia claramente una diversidad de señales que corresponden a diferentes productos obtenidos bajo los métodos de síntesis mencionados. En ambos es evidente que el reactivo principal (citról y pseudoionona) de las reacciones de condensación y ciclización se han consumido por completo. Sin embargo, el rendimiento no es tan elevado por la diversidad de compuestos obtenidos además de los productos principales (pseudoionona y β -ionona).

En el caso de la reacción de condensación aldólica para la síntesis de PS (figura II.3-a), productos secundarios importantes como el limoneno y linalol son obtenidos como resultado de la fuerte actividad catalítica de la solución de NaOH. Además, la formación de la diacetona alcohol (DAA) es el resultado del exceso de acetona utilizada como reactivo y como solvente.

En la figura II.3-b correspondiente a los productos de la reacción de ciclización, la aparición de la alfa-ionona hace pensar que al momento de detener la reacción, por disolución del ácido sulfúrico con agua, trazas de citról reaccionan con el ácido cuya concentración es menor al 80% y que de acuerdo con el método de síntesis [3], son las condiciones bajo las cuales se forma esta molécula. Por otra parte, la aparición de compuestos de Naftaleno es un claro ejemplo de que la reacción de polimerización ocurre.

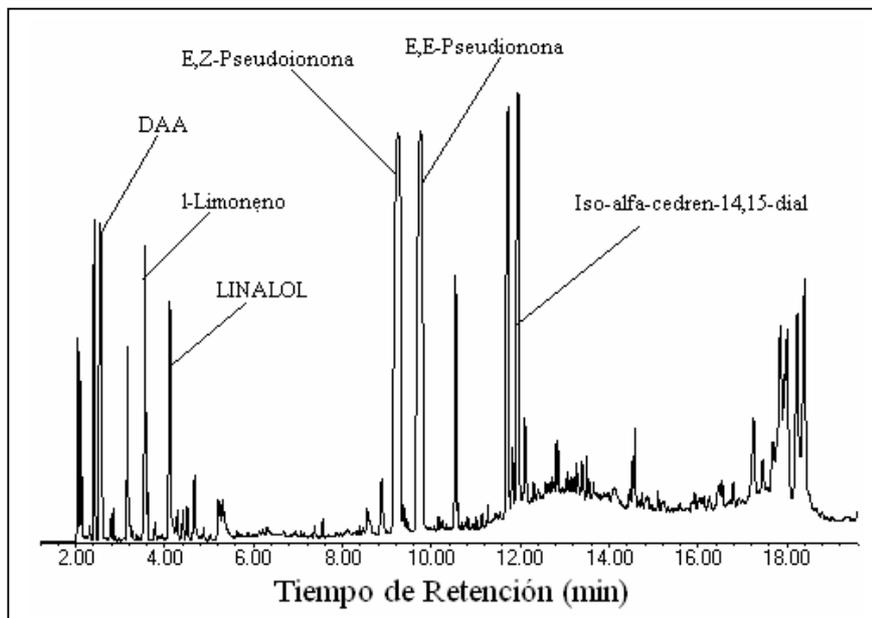


Figura II.3. (a).- Cromatograma de la mezcla de la reacción de condensación aldólica de citral y Acetona (reflujo)

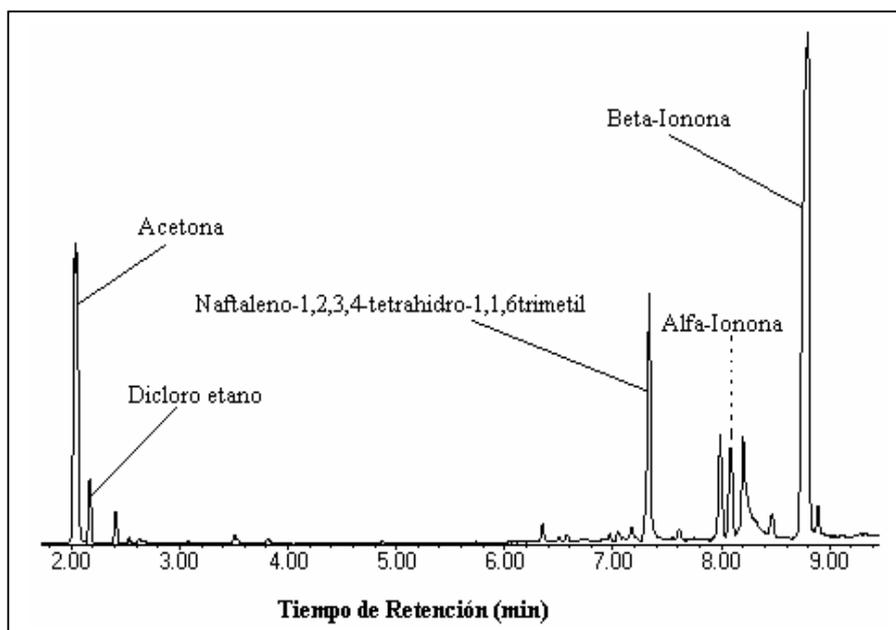


Figura II.3. (b).- Cromatograma de la mezcla de reacción de ciclización de PS

Espectrometría de masas.

Por medio de un espectrómetro de masas de Ionización Química acoplado al cromatógrafo de gases, se confirmó la identificación de cada especie química. Los espectros de los reactivos y productos principales se presentan a continuación.

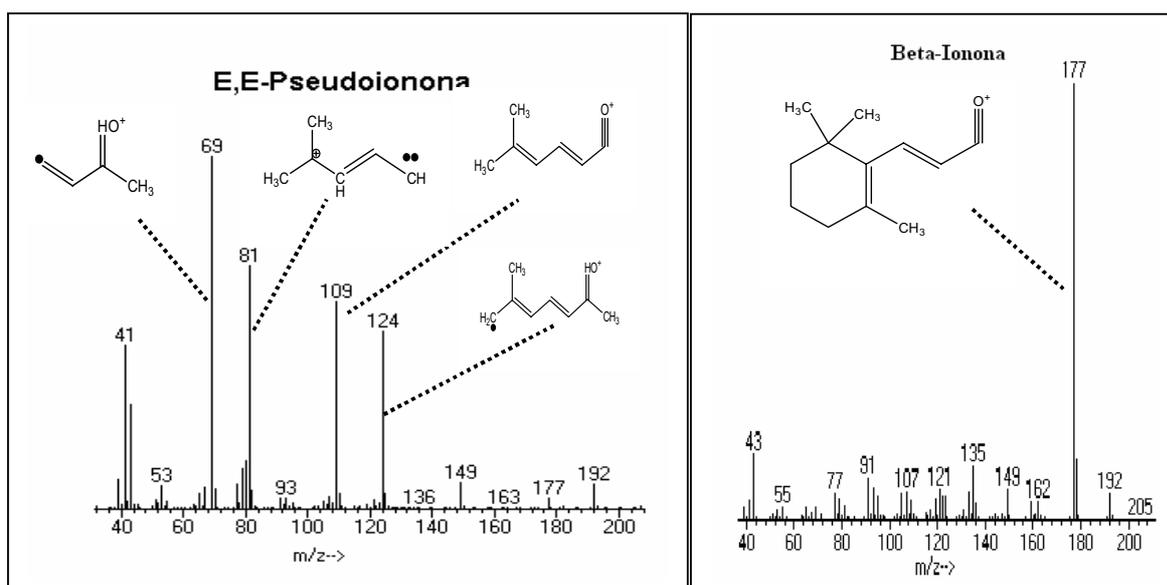


Figura II.4. (a).- Espectro de masas de la mezcla de reacción de la condensación de citral y acetona
(b).- Espectro de masas de la de la mezcla de reacción de ciclización de PS

En ésta identificación por espectrometría de masas, los espectros de los reactivos y productos fueron contrastados con espectros de la librería del equipo (WETLEY-n7). La congruencia de cada uno de los espectros entró en el intervalo de 97-99% de correspondencia. Además, los patrones de fragmentación de las moléculas (pseudoionona y β -ionona) que derivan en las especies presentadas en los espectros [23], concuerdan con las señales obtenidas.

Infrarrojo.

Una técnica simple de identificación de sustancias es la espectrometría infrarroja. En este trabajo, para la caracterización de los productos de reacción y reactivos, se empleó el equipo de IR (Spectrum one, Perkin Elmer). De ésta manera muestras líquidas de las diferentes sustancias, fueron identificadas en la región del espectro de 4000-450 cm^{-1} . Los espectros se muestran a continuación, figuras II.5, 6.

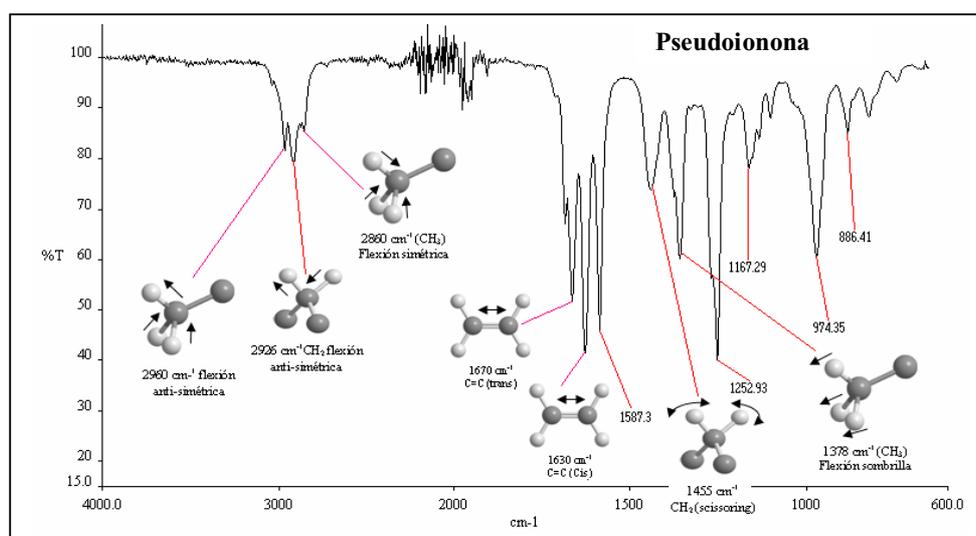


Figura II.5. Espectro de Infrarrojo la mezcla de la reacción de condensación citral-acetona

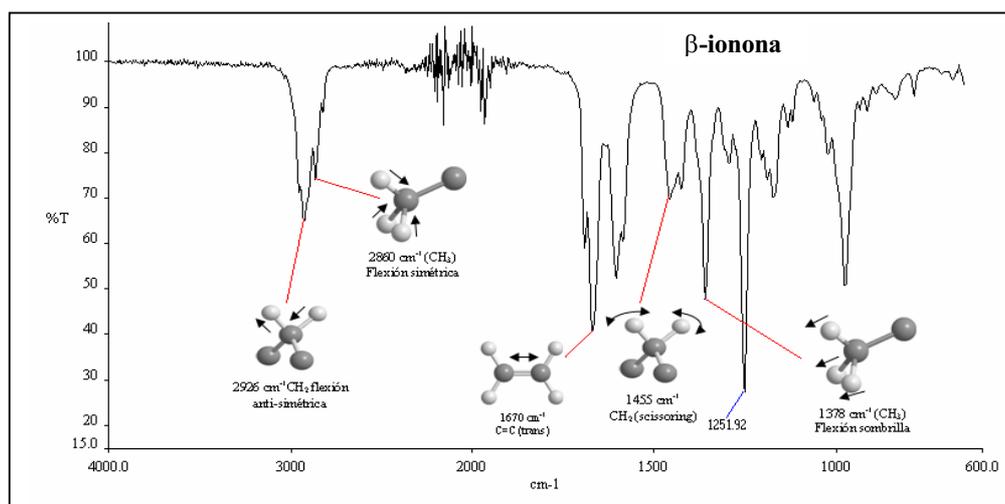


Figura II.6.- Espectro Infrarrojo de la mezcla de la reacción de ciclización de PS.

Los espectros de la mezcla de reacción fueron contrastados con los obtenidos utilizando reactivos de fluka (Pseudoionona-90%) y Aldrich (β -ionona -96%) utilizando el mismo equipo, además de los espectros proporcionados por éstos proveedores y por el National Institute of Standards and Technology (NIST).

Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Una forma de identificar sustancias que se considera de alto grado de confiabilidad es la resonancia magnética nuclear. Así para la identificación de los productos de reacción, se llevó a cabo el análisis de RMN de protón (RMN¹H) en el equipo Bruker AMX (500MHz).

Pseudoionona.

RMN-H¹: δ ppm 1.22(S_6H), 1.5(M_2H), 1.63(M_2H), 1.78(S_3H), 2.09(M2H), 2.5(S_3H), 5.98(s_1H), 6.14(m_2H), 7.3(m_2H).

El espectro de resonancia para esta molécula, figura II.7, presenta señales, de diferente índole (s, d, dd y m), duplicadas por lo que se confirmó que el producto es una mezcla de los isómeros E,E-cis-Pseudoionona y E,Z-Pseudoionona. Otras señales atribuidas al solvente (acetato de etilo) y a trazas de limoneno y linalol no fueron consideradas. La mezcla de los isómeros de PS como productos, fue el resultado de haber utilizado como reactivo la mezcla de los isómeros Neral y Geranial (citrinal de Aldrich, 98.5%).

Beta ionona:

RMN-H¹: δ ppm 1.08(S_6H), 1.5(M_2H), 1.63(M_2H), 1.78(S_3H), 2.09(M2H), 2.5(S_3H), 6.14(d_1H), 7.3(d_1H), figura (I-5).

En el espectro de resonancia de la β -ionona, figura II.8, la señal correspondiente al protón vinílico del carbono 5 desaparece confirmando la ciclización de la molécula.

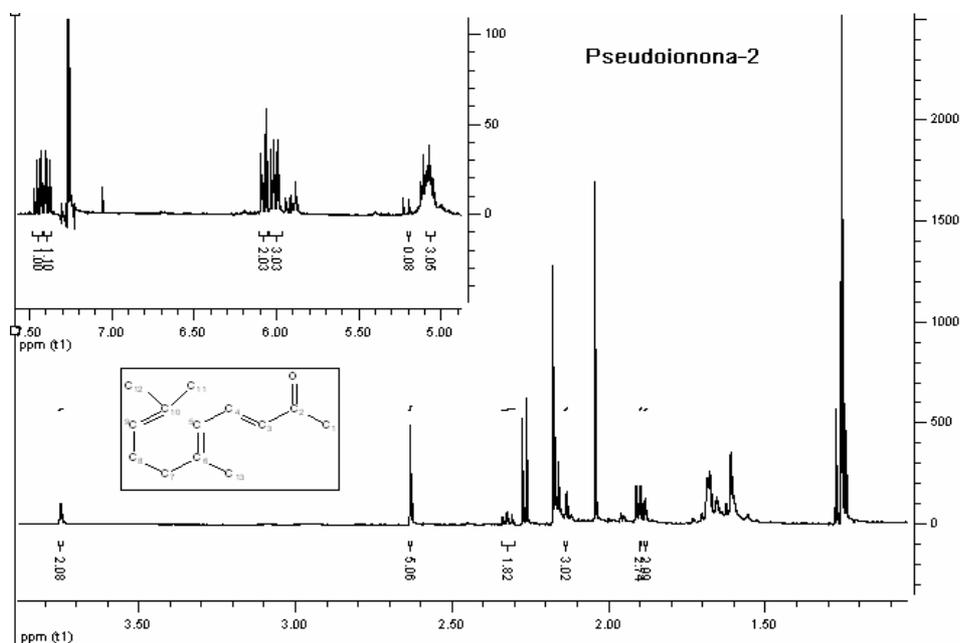


Figura II.7.- Espectro de RMN-H' de Pseudoionona

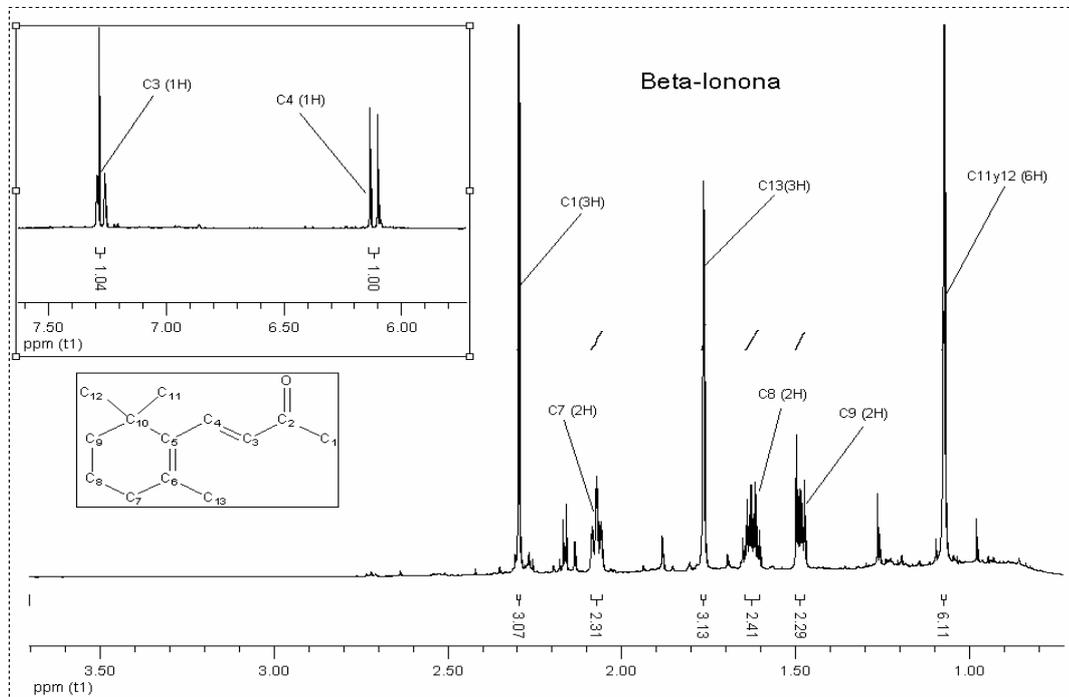


Figura II.8.- Espectro de RMN-H' de β -ionona

II.6.- Conclusiones.

Los resultados muestran que bajo estos métodos de síntesis (catálisis homogénea) se obtienen rendimientos mayores al 80% en cada caso, dependiendo básicamente de la concentración de reactivos y de la temperatura. Sin embargo cabe señalar que bajo estas rutas de síntesis, para la reacción de condensación, se obtuvo una elevada cantidad de compuestos secundarios como diacetona alcohol (DAA) por la auto-condensación de moléculas de acetona, limoneno, linalol, entre otros.

En el caso de la reacción de ciclización, fueron observados productos de polimerización formados por el aumento repentino de la temperatura al poner en contacto el H₂SO₄ con los reactivos (reacción exotérmica). Lo anterior apunta a etapas de recuperación y purificación de mezclas complejas de productos formados durante ambas reacciones.

Otras de las desventajas que surgen en estos métodos de síntesis se deben a la utilización de solventes orgánicos como el acetato de etilo y el diclorometano. Además, en el caso de la reacción de ciclización antes de la recuperación del producto con diclorometano, grandes cantidades de agua fueron necesarias para controlar, detener la reacción y evitar la polimerización. Lo anterior conlleva a un gasto material y energético para la recuperación de los solventes.

CAPITULO III.- Síntesis de PS (Catálisis heterogénea).

III.1.-Resumen.

En este capítulo se describe la parte de la investigación concerniente a la aplicación de la catálisis heterogénea de naturaleza química básica para la obtención de pseudoionona (PS), mediante la reacción de condensación aldólica entre las moléculas de acetona y citral.

En primer lugar, se presenta una recopilación sobre los diferentes trabajos desarrollados en el tema de síntesis de PS, así como de algunas investigaciones sobre la condensación aldólica de otras moléculas. Los diferentes trabajos de investigación enfatizan el hecho de que para llevar a cabo la reacción de condensación aldólica entre aldehídos y cetonas se requieren catalizadores básicos del tipo Brønsted [2,13].

En este sentido, en la sección de resultados se muestra que los sólidos de estructura cristalina tipo hidrotalcita MgAl y MgAlLa (ambas en su fase rehidratada) presentan el mejor rendimiento en la reacción de condensación aldólica. Además, se encontró que a temperatura ambiente el sistema ternario (MgAlLa) supera por mucho al sistema binario (MgAl) en actividad. Además, el sólido ternario MgAlLa posee la capacidad de resistir los efectos de desactivación causados por moléculas de CO₂ y H₂O del ambiente [5]. Así mismo, mediante el método de rehidratación directa se propicia una mayor concentración de grupos OH⁻ de borde causados por defectos en el cristal de HT lo que se traduce en una mayor actividad catalítica.

Para sustentar este comportamiento catalítico, en la etapa de caracterización se analizan las diferencias cristalinas, químicas y texturales de los sólidos MgAlLa-r y MgAl-r (r-materiales rehidratados).

El capítulo concluye con las perspectivas relacionadas a la reacción de condensación aldólica, así como a la caracterización de sólidos.

III.2.- Antecedentes Bibliográficos (*síntesis de pseudoionona*)

Por la importancia comercial que representa el proceso de síntesis de PS, investigadores como F. Figueras [10], A. Corma [4] y C. Apesteguía [24] entre otros, han desarrollado diferentes trabajos en relación a la síntesis de PS mediante sólidos tipo hidrotalcita y MgO. La meta perseguida en estos trabajos siempre ha sido la de implementar sólidos básicos como catalizadores del proceso de síntesis de pseudoionona y eliminar el uso de soluciones de hidróxidos por razones de operación y ambientales.

Uno de los primeros trabajos fue el desarrollado por J. Roelofs y col. [10] de la Universidad Utrecht (Holanda). El autor presenta un estudio sobre la condensación de citral y acetona a baja temperatura (273 K), utilizando hidrotalcitas (HT) $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ como catalizador básico.

Entre los resultados principales, Roelofs reporta que con hidrotalcitas (MgAl) sometidas al proceso de calcinación-rehidratación (HTr) se obtienen conversiones y selectividades superiores a las obtenidas con hidrotalcitas normales (HT) e hidrotalcitas calcinadas (HTc).

Otra observación importante apunta a que a elevadas concentraciones de citral (relación molar acetona:citral 20:1) la reacción no se lleva a cabo. Este fenómeno se atribuye a la inhibición del sólido por la fuerte adsorción de las moléculas de citral en la superficie catalítica. Por esta razón, utilizando el 1% en peso de citral y 0.8 gramos de catalizador (HTr), los investigadores reportan conversiones máximas de 65% con una selectividad del 90% hacia la formación de la β -hidroxicetona (DAA) y el 10% hacia la formación de pseudoionona después de 24 horas de reacción.

Los autores concluyeron que la poca actividad presentada por la hidrotalcita (HT) evidencia que en sitios básicos (aniones carbonatos), de la estructura original de la hidrotalcita de MgAl, la reacción de condensación no se lleva a cabo. Por otra parte, en el caso del óxido mixto de MgAl, resultado de calcinación de la hidrotalcita MgAl (HTc), a pesar de la presencia de sitios básicos de Lewis (O^{2-}) de fuerza básica comparable con la de MgO reportada por Tanabe y col [24], la formación de PS no ocurre. Esto apunta a que los

sitios básicos tipo Lewis no son los adecuados para la reacción de condensación aldólica. Finalmente, en las hidrotalcitas rehidratadas (HTr), los aniones (OH^-) de la capa aniónica del sistema cristalino, muestran una superior actividad en la reacción de condensación.

Por su parte A. Corma y col. [4], con el objetivo de sintetizar las α , β -iononas en una sola etapa partiendo de citral y acetona, orientó su trabajo a catalizadores heterogéneos ácido-básicos del tipo de alúminas fosfatadas (ALPO). Con estos materiales, se propuso aprovechar las propiedades básicas del catalizador para obtener pseudoionona, a partir de citral, y una vez formada ésta, sobre la función ácida del mismo catalizador, llevar a cabo la reacción de ciclización y obtener así las iononas en un sólo paso. También evaluó los catalizadores básicos MgO y HTc.

Los resultados mostraron que con el catalizador anfótero la formación de PS fue del 1% por lo que la meta de sintetizar α , β -iononas en una etapa a partir de citral y acetona no se logró. Sin embargo, debido a que la actividad de la HT-r (MgAl) fue superior a la reportada por Roelofs y col [10], Corma dirigió su investigación a buscar condiciones de reacción óptimas para mejorar el rendimiento en la obtención de PS. Dentro de los resultados más interesantes, presenta que con una temperatura de reacción de 333K se minimizan los efectos de desactivación catalítica, provocados por la fuerte adsorción de citral en la superficie del sólido además, determinó el grado óptimo de hidratación de las HT (36% en peso de agua desionizada) y que la mejor relación acetona/citral es de 2.7 molar. De esta manera con el 40% en peso del catalizador (HT-r) respecto al citral, reporta conversiones del 99% y selectividades del 99% hacia PS después de 1 hora de reacción.

Por otra parte, Monteiro y col [25], se enfocaron en óxidos mixtos de MgAl derivados de la calcinación a 450°C de hidrotalcitas sintetizadas por el método de precipitación a diferente pH (10 y 13). El proceso de precipitación y añejado fue a 60 y 200°C de temperatura. Verificaron, además, el efecto que la cantidad de Al, en el óxido mixto, provoca en la actividad y selectividad catalítica. Encontraron que las propiedades físicas de los sólidos, derivadas del método de preparación de la hidrotalcita, actúan de manera importante en la actividad y selectividad del óxido mixto.

Bajo el mismo objetivo de sintetizar PS, el grupo de C. Apesteguía, apostando por catalizadores de MgO dopados con diferentes porcentajes de Litio [26 y 27], propusieron el esquema de reacción en sólidos catalíticos, figura III-1. En este esquema, se presume que la reacción de condensación se lleva a cabo en la superficie del sólido catalítico, no en el seno de la mezcla de reacción como ocurre en la catálisis homogénea. La reacción global comprende las etapas de adsorción de las moléculas orgánicas; la reacción de la molécula de acetona en sitios Brönsted del sólido para la formación del enolato; la reacción de la acetona activada (enolato) con la molécula de citral y la desorción del producto (PS). La recuperación de los sitios catalíticos también se contempla.

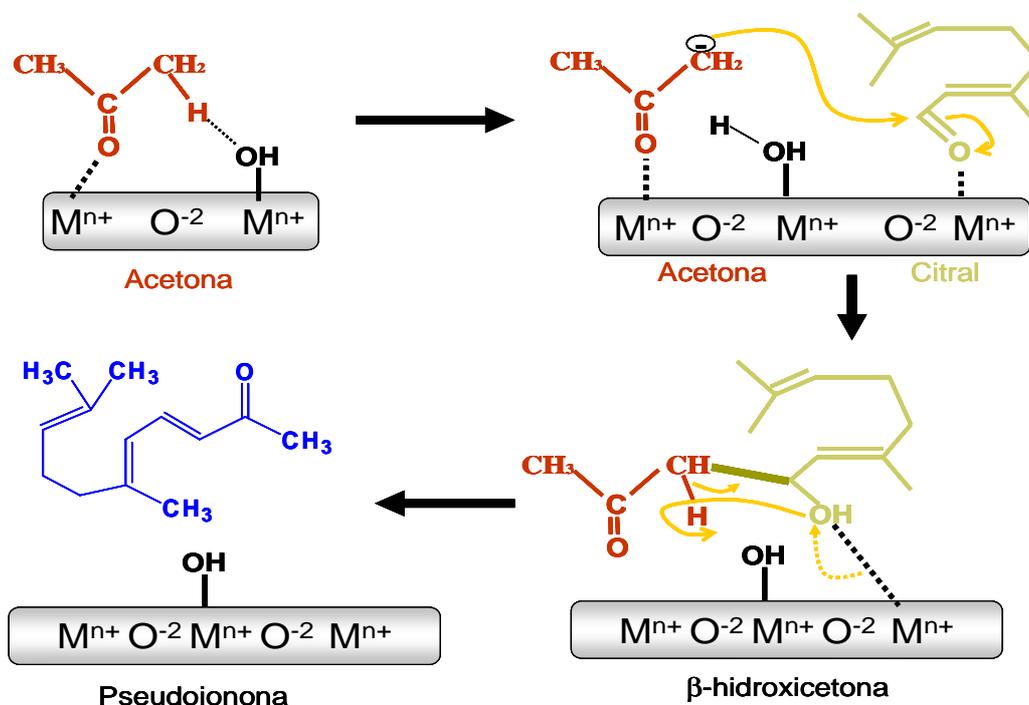


Figura III-1.-Mecanismo de formación de pseudoionona por condensación aldólica de citral y acetona sobre catalizadores sólidos [27].

Con base en este diagrama y a la evidencia experimental, se plantearon las siguientes hipótesis: los cationes ácidos de Lewis, del sólido, favorecen la adsorción de ambos reactivos a través del grupo carbonilo; la adsorción de citral a través del enlace $\text{C}=\text{O}$ es favorecida sobre sitios ácidos de Lewis débiles (Mg^{2+}) mientras que cationes más electronegativos como Al^{3+} interactúan fuertemente con las funciones electrodonantes del

citral ($C=O$, $C=C$). Esto puede provocar un bloqueo parcial de los sitios activos inhibiendo la actividad catalítica como lo presentó A. Corma [4] y Roelofs [10].

Por otra parte, dentro del mismo tema de condensación, es importante mencionar algunos resultados interesantes encontrados por Tsuji y col [28] en la reacción de autocondensación de n-butiraldehído. Su trabajo señala que la auto-condensación de aldehídos se suscita en sitios básicos superficiales tipo Lewis (O^-), mientras que la autocondensación de acetona ocurre en sitios básicos superficiales tipo Brönsted (OH^-) y que la reacción de esterificación es el resultado del desempeño bi-funcional de un catalizador ácido-básico.

Además, Zhang y Tanabe [29] en su investigación sobre la condensación aldólica de acetona sobre óxidos de metales alcalinos encontraron que: son los sitios básicos superficiales tipo Brönsted (OH^-) los que realizan las reacciones de condensación aldólica y que adicionando agua o amoníaco a bases como MgO y CaO se ven favorecidas la conversión y la selectividad de los productos de condensación.

En el mismo sentido, K. Koteswara y J. Sánchez [30] en su estudio sobre la activación de HT para reacciones de condensación aldólica, demostraron que a pesar de presentar una menor fuerza básica, en comparación con los sitios Lewis (O^-), son los sitios Brönsted (OH^-) los que específicamente catalizan las reacciones de condensación aldólica y que el aldehído se comporta como un inhibidor de la reacción ya que al igual que la acetona compiten por el mismo sitio básico, quedando el aldehído fuertemente adsorbido en la superficie del sólido.

Por último, cabe señalar la investigación hecha por Angelescu y col. [5] quienes persiguiendo la meta de incrementar la concentración y fuerza de los sitios básicos de la hidrotalcita, desarrollaron un catalizador ternario el tipo hidrotalcita $MgAlLa$, donde el 1% es lantano. La presencia de los átomos de lantano incrementó la concentración de sitios activos además de proporcionarle al material un carácter más resistente a la desactivación por adsorción de CO_2 y vapor de agua cuando el sólido es expuesto a la intemperie.

Como se ha podido concebir a través de los diversos trabajos de investigación, las hidrotalcitas son materiales que por su particular estructura cristalina, poseen características

físicas y químicas adecuadas para llevar a cabo la reacción de condensación aldólica entre las moléculas de acetona y citral. Éstos materiales son particularmente activos cuando se someten al proceso de activación que consiste en calcinar los materiales a temperaturas de 450°C, seguidos de la rehidratación con agua libre de iones. El sólido, después del proceso de activación adquiere nuevamente la fase cristalina de hidrotalcita “efecto memoria”. Ambos materiales (original y activado) poseen una capa catiónica formada por átomos de Mg y Al coordinados octaédricamente por grupos OH. Sin embargo, mientras la hidrotalcita original posee una capa aniónica formada en su mayoría por grupos carbonatos (CO_3^{2-}) y moléculas de agua, figura III-2, la capa aniónica del sólido rehidratado presenta una capa aniónica formada por grupos OH. Es ésta la peculiaridad que le provee al sólido activado las características adecuada para llevar a cabo la abstracción del protón alfa de una molécula de acetona dando origen al enolato que es el iniciador de la reacción de condensación aldólica.

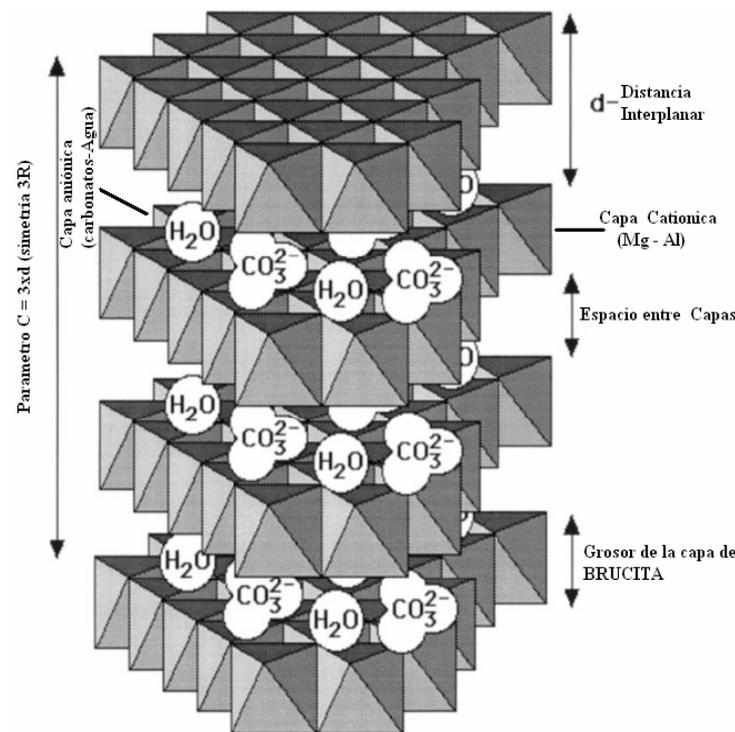


Figura III-2.-Estructura idealizada de la Hidrotalcita MgAl con carbonatos conformando la intercapa aniónica [31].

Las hidrotalcitas se pueden sintetizar por diferentes métodos sin embargo, el más común es el de co-precipitación a pH constante. En éste, las soluciones de los cationes de Mg^{2+} y Al^{3+} se ponen en contacto con una solución de aniones carboxilos e hidroxilos. El precipitado obtenido es un sólido amorfo que después del añejamiento y del tratamiento térmico presenta la estructura cristalina de una hidrotalcita. La relación $Al/(Al+Mg)$ varía en el rango de 0.2 a 0.33 [32].

Dentro de los métodos de rehidratación del material de hidrotalcita calcinado (óxidos mixtos de $MgAl$), se tienen el reportado por Figueras y col. [15] en el que el sólido, calcinado, es rehidratado mediante un flujo de He saturado con agua por dos días. Mientras que en el reportado por Corma [4], la rehidratación se realiza agregando agua de manera directa sobre el sólido calcinado.

Una comparación hecha sobre los métodos de rehidratación y su efecto en la actividad catalítica muestra que cuando el óxido mixto es rehidratado de manera directa, la regeneración de la estructura cristalina es tan brusca que se propician defectos en los cristales. Este fenómeno incrementa la cantidad de grupos hidróxilo de borde los cuales, se supone, son los que llevan a cabo la reacción de condensación. Sin embargo, cuando la rehidratación ocurre de manera suave, se propicia que la estructura cristalina de la hidrotalcita se regenere homogéneamente sin dar oportunidad a que se presenten defectos en la estructura, lo que desfavorece la actividad catalítica.

Objetivo.

En el presente capítulo se planteó promover selectivamente la obtención de pseudoionona (PS) mediante la reacción, en fase líquida, de condensación entre citral y acetona. Para ello, se contemplaron diferentes sistemas catalíticos como las hidrotalcitas ($MgAl$ y $MgAlLa$), La_2O_3 , sepiolitas, bajo las condiciones de reacción adecuadas para obtener el mejor desempeño de los sólidos.

III.3.-Síntesis de Materiales.

La síntesis de materiales catalíticos, es una de las partes fundamentales de cualquier investigación ya que, dependiendo del método utilizado se obtienen las características texturales, estructurales y químicas apropiadas para llevar a cabo una reacción específica. De aquí la importancia de aplicar los métodos adecuados de síntesis, así como de las técnicas de caracterización pertinentes para la determinación de las propiedades principales de los sólidos.

En este sentido, para la preparación de los diferentes catalizadores se emplearon los métodos de precipitación y sol-gel, basados en las rutas de síntesis propuestas en diversos trabajos de investigación sobre la catálisis de tipo básica.

III.3.1.-Precipitación

El método de precipitación es una de las rutas más sencillas y rentables para la síntesis de catalizadores sólidos. En él, se aprovecha las propiedades electrónicas de cationes en solución para formar redes de éstos mediante ligantes hidroxilo u oxo (mecanismos de olación y oxolación) cuando se alcanza un pH adecuado de precipitación de acuerdo a la naturaleza de los cationes. De ésta manera, para la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita se optó por la ruta de coprecipitación a baja saturación a pH constante de 10, controlando la velocidad de adición de los reactivos (cationes en solución y solución alcalina) [3, 4, 29 y 30].

Hidrotalcitas (Mg-Al)

- (HT-I).Método reportado por Roelofs [10].

Una solución que contiene 0.1 mol de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y 0.05 mol de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, se adicionó lentamente a una segunda solución de que contiene 0.35 mol de NaOH y 0.09 mol de Na_2CO_3 a 60 °C. La mezcla se mantuvo en agitación por 24 horas a esta temperatura. El precipitado fue filtrado, lavado y secado a 120°C por 12 horas.

- (HTII). Método reportado por Figueras [6].

Una solución acuosa que contiene 0.093 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 0.187 mol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se adiciono lentamente a una segunda solución acuosa que contiene 0.4375 mol NaOH y 0.1125 mol de Na_2CO_3 bajo agitación. El sistema se mantuvo bajo estas condiciones por 16 horas. El precipitado filtrado y lavado hasta un pH de 7. El producto fue finalmente secado a 253°C por 15 horas.

Hidrotalcita (MgLa) [32].

El sólido tipo hidrotalcita (MgLa) se obtuvo mediante la co-precipitación de los nitratos de Mg y La de la siguiente manera: una solución que contiene 0.386 mol de Mg y 0.129 mol de La disueltos en agua des-ionizada, se mezcló con una solución de KOH (1 mol) y K_2CO_3 (0.26 mol) en agua des-ionizada manteniendo un pH constante de 10. El sólido fue filtrado, lavado y secado a 120°C . La calcinación se realizó a 650°C por 4 horas en flujo de aire.

Hidrotalcitas (MgAlLa) Método reportado por Angelescu [5]

El procedimiento de síntesis consiste en mezclar una solución **A** que contiene $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ en agua des-ionizada, con una solución **B** que contiene NaOH y Na_2CO_3 , donde la concentración de Na_2CO_3 es de 1M y la de NaOH fue la necesaria para ajustar el pH a 11.

El precipitado obtenido se mantuvo en agitación a 75°C por 3 días, entonces fue filtrado, lavado y secado a 90°C por 20 horas en flujo de aire. Los sistemas preparados bajo éste método fueron: $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.29}\text{La}_{0.01}$; $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.27}\text{La}_{0.03}$ y $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.2}\text{La}_{0.1}$

Para la evaluación catalítica los sólidos tipo hidrotalcita MgAl, MgLa y MgAlLa fueron sometidos al proceso de calcinación-rehidratación. La calcinación se realizó a 480°C por 4 horas en flujo de aire bajo una rampa de calentamiento de 2°C por minuto. Después de enfriarse los sólidos calcinados se rehidrataron de manera directa con agua desionizada.

La₂O₃.

Dos soluciones acuosas 0.3M de La(NO₃)₂ y 0.5 M de NH₄OH, se adicionaron lentamente a una solución amortiguadora manteniendo un pH de 10. El sistema se mantuvo bajo agitación por 16 horas. Después de este tiempo el precipitado fue filtrado, lavado, secado a 120°C y calcinado a 500°C por 4hr en flujo de aire.

III.3.2.-Sol-gel

Éste método de síntesis es uno de los más utilizados en la investigación de catalizadores debido a que se pueden controlar y modificar, de manera controlada, las propiedades texturales de los sólidos catalíticos. Sin embargo a pesar de ser una de las rutas de síntesis más limpias, es una de las de mayor costo por el tipo de reactivos que se utilizan.

Los sólidos: **Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃-TiO₂-2, Al₂O₃-TiO₂-25, Al₂O₃-ZrO₂-2 y Al₂O₃-ZrO₂-25** fueron sintetizados vía hidrólisis ácida a baja temperatura a partir de sus respectivos alcóxidos y mezclas de estos: sec-butóxido de aluminio (STREAM), butóxido de titanio IV (Aldrich) y propóxido de circonio IV (Aldrich). Los geles fueron secados a vacío y su posterior calcinación, a 500°C por 6 horas en flujo de aire, se baso en el Análisis Termo-Gravimétrico y Térmico Diferencial hecho a cada una de las muestras secas.

III.4.- Evaluación catalítica (Reacción de condensación aldólica Acetona-Citral).

El objetivo principal de esta etapa fue la de discernir de manera rápida y sencilla entre los diferentes materiales, de naturaleza química básica o anfótera como la alúmina, de acuerdo a su desempeño catalítico en la reacción de condensación aldólica acetona-citral. Las condiciones de reacción fueron pre-establecidas para evitar problemas de transferencia de materia y de inhibición de sitios activos del catalizador por la concentración de citral. Los resultados de esta etapa se presentan en la tabla III-1.

Catalizador	Conversión de Citral (%)	Selectividad hacia PS (%)
Al ₂ O ₃	23	12
TiO ₂	7	10
ZrO ₂	0	0
La ₂ O ₃	0	0
Sepiolitas	0	0
MgLa (activada)	0	0
HT* (activada)	86	83
HT-Nb (activada)	54	83
HT+Magnesita+Nb(activada)	0	0
MgAlMn (activada)	0	0
MgAlZn (activada)	0	0
MgAlLa* (activada), 3%La	95	84

Tabla III-1.- Actividad catalítica (conversión de citral y selectividad hacia PS).

Condiciones de Reacción: relación molar acetona/citral=20; carga de catalizador = 50 mg; rehidratación =30% en peso de agua respecto al catalizador; temperatura = 48°C; presión = 0.7 atm; tiempo de reacción = 4 horas.

Los resultados muestran que los materiales tipo hidrotalcita HT y MgAlLa (3%La) bajo el proceso de activación (calcinación-rehidratación) fueron los de mejor desempeño catalítico. Por lo cual el resto de las pruebas y análisis se basan en estos dos materiales.

En lo que respecta a los materiales binarios y ternarios con estructura tipo hidrotalcita (*) sin el proceso de activación, tuvieron actividades por debajo del 20% de

conversión, por lo que los resultados no se muestran. Lo anterior, confirma lo encontrado por Roelofs y col. [10] que sugiere que los aniones carbonatos, que conforman la capa aniónica compensatoria de los materiales tipo HT, no poseen la fuerza suficiente para activar la molécula de acetona y que se suscite la condensación por el ataque nucleofílico del enolato formado hacia el carbonilo del citral.

Contrario a lo expuesto por Roelofs, podemos atribuir la poca actividad a escasos grupos OH que se encuentran en la estructura original de HT y que provienen de la solución alcalina utilizada para ajustar el pH de precipitación.

Por otra parte, las muestras calcinadas (480°C) no presentaron actividad debido a que bajo el tratamiento térmico, los sitios Brønsted (grupos hidróxilo y carbonatos) se pierden en forma de vapor de agua y CO₂ quedando sólo sitios básicos Lewis que como lo menciona H. Hattori [33], no son los adecuados para esta reacción. Además, se presume que bajo la calcinación se crean sitios de baja coordinación (coordinación tetraédrica para el Al), que provoca que las moléculas orgánicas queden fuertemente adsorbidas en la superficie, inhibiendo la actividad catalítica.

Las muestras de HT con Nb en su estructura (el Nb se presume proporciona acidez al sólido) presenta baja actividad catalítica. Mientras que en la mezcla de las fases de hidromagnesita y HT no hubo conversión de citral.

En lo que concierne a las muestras rehidratadas HTr y MgAlLa-r, la actividad supero el 80% de conversión. La actividad catalítica se imputa a que la capa aniónica compensatoria del material tipo HT está formada por grupos OH, los cuales poseen una fuerza básica mucho mayor que la que poseen los grupos carbonatos. En este sentido, si consideramos que para abstraer un protón de una molécula de acetona es necesaria un pKa = 20 [4], se entiende por que es necesario que la hidrotalcita se deba calcinar y rehidratar antes de llevar a cabo la reacción, como lo determinaron varios investigadores (Roelofs, Tanabe, Corma y H. Hattori).

La selectividad se ve afectada al ocurrir la reacción de auto-condensación entre las moléculas de acetona. Esto es, al formarse el enolato el ataque nucleofílico hacia el grupo carbonilo del citral ocurre inmediatamente y al disminuir la concentración del aldehído, el

ataque nucleofílico ocurre sobre el grupo carbonilo de moléculas de acetona dando origen a la β -hidróxi cetona (diacetona-alcohol DAA).

Finalmente, resulta contradictorio observar que materiales como la alúmina y la titania presenten actividad en esta reacción, si se considera que a estos materiales se les han atribuido propiedades ácidas. Mientras que materiales como sepiolitas y lantana, a los que se les denomina cierto carácter básico, no presenten actividad alguna.

III.5.-Análisis Cinético.

Dentro del análisis de la velocidad de reacción, se manipularon los factores que afectan la cinética y rendimiento de la reacción. Para ello, se llevaron a cabo: a) reacciones a temperatura ambiente y a la temperatura de reflujo de la acetona (48°C); b) reacciones modificando el porcentaje de agua para la rehidratación, así como el tiempo de restauración de la estructura del catalizador (efecto memoria de los materiales tipo) y c) reacciones modificando la relación molar entre los reactivos.

III.5.1.-Porcentaje de agua de rehidratación

En los materiales tipo hidrotalcita una de las propiedades más importantes que se ha buscado explotar en varios trabajos de investigación, y en el presente no fue la excepción, es “el efecto memoria”. La cualidad que posee este material de recobrar su estructura de capas (catiónica-aniónica) mediante la rehidratación del material calcinado a temperaturas superiores a 480°C, se aprovecha con la finalidad de cambiar elementos de la capa aniónica, por ejemplo, carbonatos por hidróxilos, y proporcionarle un carácter de mayor fuerza básica al material.

Si se considera que la restauración de la estructura de hidrotalcita es función de la cantidad de agua utilizada y que la actividad del sólido esta relacionada con la estructura cristalina, se entiende la importancia de utilizar el porcentaje de agua correcto para la rehidratación del sólido calcinado. En este sentido, se llevó a cabo nuevamente la reacción de condensación variando el porcentaje de agua utilizado para la rehidratación, en relación al peso del sólido. Los resultados, tabla III-2, muestran que al agregar el 60 y 100% en peso de agua respecto al peso del catalizador (MgAlLa, 3% La), se obtiene el mejor desempeño

catalítico. Se pudiera pensar que con el 60% en peso de agua agregada, la cantidad de sitios activos (OH) formados es la suficiente para alcanzar la conversión de citral del 100%. No así cuando se utiliza el 30% de agua, con la cual sólo se obtienen conversiones de citral del 95% en tiempos mayores a 4 horas. En éste último caso, se pudiera suponer que con esta cantidad de agua no se regeneran en su totalidad los sitios activos del sólido.

Especificaciones	X citral (%)	S ps (%)
MgAlLa-150mg , 30% de H ₂ O, 1.5 hrs de rxn, A/C = 20	84	81
MgAlLa-150mg, 30% de H ₂ O, 4.0 hrs de rxn, A/C = 20	95	95
MgAlLa-150mg, 60% de H ₂ O, 1.5 hrs de rxn, A/C = 20	100	86
MgAlLa-150mg, 100% de H ₂ O, 1.5 hrs de rxn, A/C = 20	100	81
MgAlLa-150mg, 130% de H ₂ O, 1.5 hrs de rxn, A/C = 20	93	86
HT-150 mg, 30% de H ₂ O, 4.0 hrs de rxn, A/C = 20	60	59
HT-150 mg, 100% de H ₂ O, 4.0 hrs de rxn, A/C = 20	82	89
HT-150 mg, 130% de H ₂ O, 4.0 hrs de rxn, A/C = 20	84	89

Tabla III-2.-Resultados de Actividad catalítica (conversión de citral) en función del % de agua de rehidratación. Para la rehidratación los sólidos MgAlLa (3% La) y MgAl (HT) fueron calcinados a 480°C por 4 horas.

Por otra parte, se debe considerar que en la reacción de condensación se libera una molécula de H₂O por cada molécula de acetona y citral condensada, así, cabría la posibilidad de que las moléculas de agua generadas participen en la regeneración de los centros activos del sólido.

Sin embargo, cuando se adiciona un exceso de agua (130% en peso), la conversión obtenida a un tiempo especificado (1.5 hrs) disminuye en cierto grado. Esta pequeña disminución en la velocidad de reacción podría deberse a problemas de transferencia de los reactivos hacia los sitios activos ya que con un exceso de agua, los huecos del sólido podrían estar llenos de moléculas de agua dificultando el transporte de los reactivos y de los productos. Otra teoría apunta a que con un exceso de agua, el equilibrio químico de la reacción se ve modificado de manera negativa.

III.5.2.-Relación molar entre reactivos.

La evolución de la reacción de condensación acetona-citral, en función del tiempo, cuando la relación molar entre los reactivos se modifica, presenta perfiles interesantes de actividad y selectividad catalítica. De aquí se deriva, como se demostrará, la importancia de manejar la relación de citral y acetona adecuada para obtener el máximo rendimiento del sistema de reacción.

En principio, se presenta una comparación entre la conversión obtenida utilizando 150mg del catalizador binario MgAl (HT), sometido al proceso de calcinación-rehidratación, variando la relación molar citral /acetona: 5.2 (0.3M, citral), 20 (0.6M, citral) y 42 (5.2M, citral), figura III-3.

Al comparar los perfiles de la conversión de citral en función de la relación molar de reactivos, se aprecia que a concentraciones bajas de citral los perfiles son similares y concuerdan con los perfiles propios de un sistema de reacción batch en el cual problemas de transferencia de materia no son significativos.

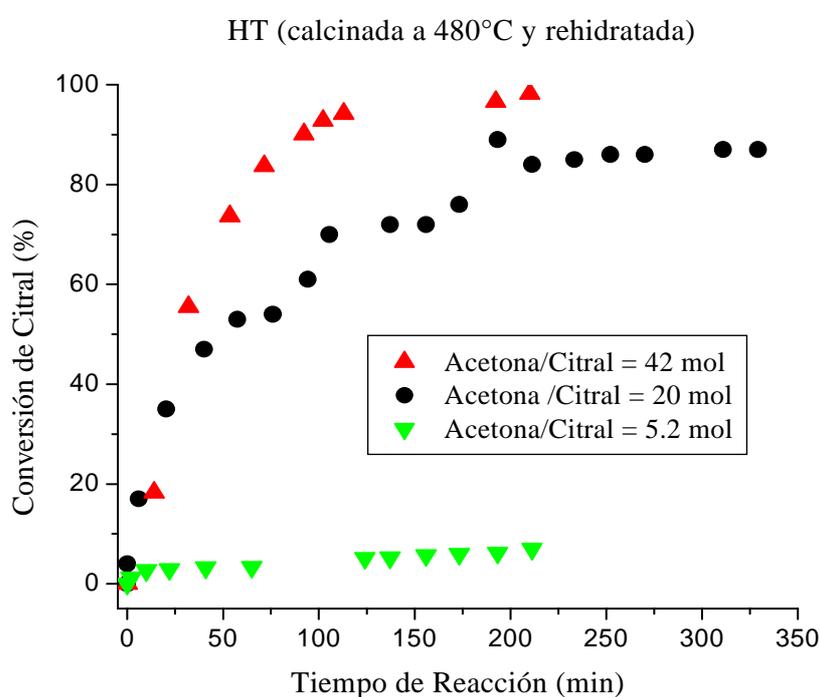


Figura III-3.-Actividad catalítica: Catalizador (HT) = 150 mg; H₂O = 200 mg; tiempo de rehidr. = 3hrs.; temp de Rxn = 48°C

Por otra parte, en la figura III-4, se advierte como la relación entre reactivos influye la distribución de los productos de reacción. La pseudoionona, por ejemplo, en ambos casos aparece como el producto mayoritario. Mientras que la DAA (4-metil-3-penten-2-ona) por la auto-condensación de dos moléculas de acetona es el producto secundario y para una relación molar acetona:citral de 20 (0.6M), éste se puede despreciar. Sin embargo, cuando la concentración inicial de citral se reduce (0.3M), la reacción de autocondensación de acetona (DAA) se lleva a cabo en mayor extensión.

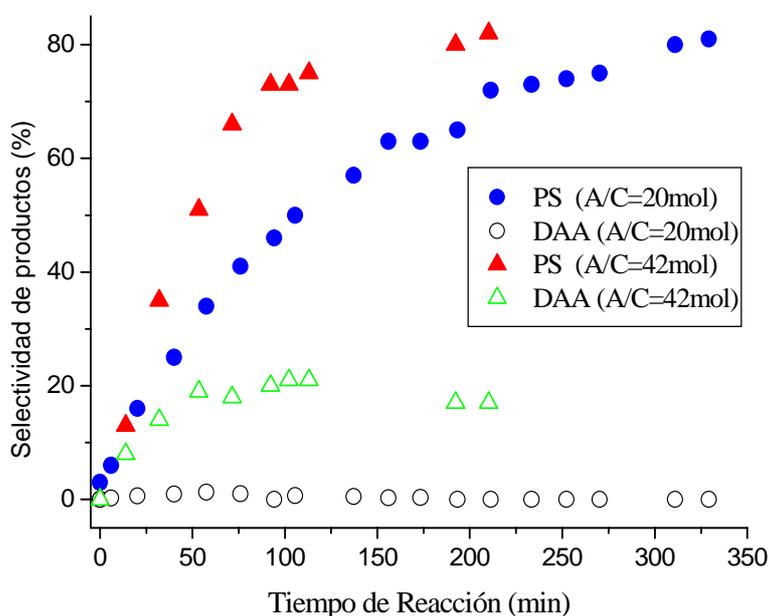


Figura III-4.-Distribución de Productos. HT =150 mg; H₂O = 200 mg.; tiempo de restauración = 3hrs temperatura de reacción= 48°C.

Éste fenómeno sucede debido a que, cuando existe una concentración mayor de moléculas de acetona (concentración de citral 0.3M), bajo la misma cantidad de sitios catalíticos, el número de nucleófilos (enolato) formados en la superficie del sólido a partir de las moléculas de acetona, es también relativamente mayor. Los enolatos formados atacan inmediatamente al grupo carbonilo de las moléculas de citral, preferentemente, incrementando la conversión de citral y la formación de PS. Sin embargo, debido a que la cantidad de enolatos formados se supone en gran número el ataque nucleofílico hacia otras

moléculas de acetona también ocurre, originando la formación de moléculas de DAA en buena cantidad. Por el contrario, cuando se reduce la cantidad de moléculas de acetona en el medio de reacción (concentración de citral, 0.6M), la relación enolatos formados en la superficie del sólido también se ve reducida.

Si se considera que los efectos inductivos que cada una de las especies de electrófilos posee, es la que rige el orden de actividad de los electrófilos ante el mismo nucleófilo, entonces, la selectividad hacia la PS se ve favorecida por el hecho de que el ataque nucleofílico hacia el grupo carbonilo de un aldehído ocurre preferentemente y con una velocidad mayor a la que se suscita hacia el grupo carbonilo de una cetona.

En lo que respecta al catalizador ternario (MgAlLa), se observaron perfiles de conversión similares a los presentados por la HT, en lo que a la variación en la concentración de citral se refiere.

III.5.3.-Efecto del tiempo de restauración del catalizador en la actividad catalítica.

Bajo el argumento de que la reacción de condensación entre las moléculas de citral y acetona es sensible a la estructura cristalina tipo hidrotalcita (calcinada y rehidratada), se justifica el por que en el proceso de activación del sólido catalítico, el tiempo de restauración de la estructura de los materiales (MgAl y MgAlLa) posee un papel fundamental en la actividad catalítica. De esta manera, si el tiempo de restauración es muy corto, el sólido comprenderá de sitios derivados de los óxidos de magnesio, aluminio y lantano (en el caso del material ternario), además de los proporcionados por la estructura de hidrotalcita.

Para observar la influencia del tiempo de reconstrucción de la estructura cristalina del material ternario en la actividad catalítica, se desarrollaron experiencias en las que se varió el tiempo de restauración del sólido antes de ponerlo en contacto con los reactivos, figura III-5.

La evidencia experimental corrobora lo señalado. Al permitir el tiempo suficiente (6 horas) para que se regenere la estructura cristalina del material ternario, antes de ponerlo en contacto con los reactivos, la actividad catalítica se ve favorecida. No así a tiempos de restauración cortos (1.5 horas).

De esta manera, en 2 horas de reacción, el sólido ternario con un tiempo de restauración de 6 horas presenta conversiones del 98%, mientras los de tiempo de restauración de 3 y 1.5 horas, las conversiones máximas fueron de 87 y 78 % respectivamente.

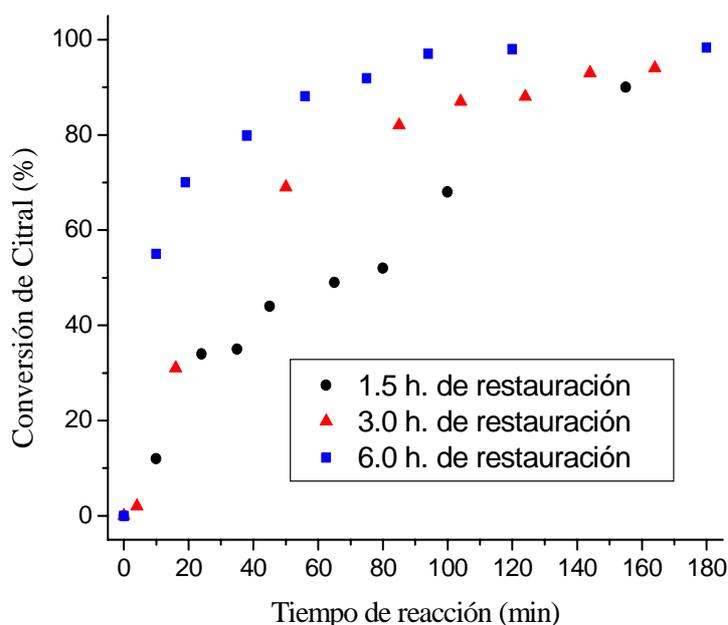


Figura III-5.-Actividad catalítica: catalizador (MgAlLa)=150mg; A/C = 20; Temp de Rxn = 48°C

En cuanto a la distribución de los productos de reacción, se aprecia claramente que, en las situaciones de 3 y 6 horas de restauración del sólido, la PS es el producto principal. Sin embargo sale a relucir la situación en la que al sólido sólo se le ha permitido un tiempo de 1.5 horas de restauración, donde se presenta una competencia entre las dos rutas de reacción autocondensación de moléculas de acetona y condensación entre las moléculas de acetona y citral. En este caso, la selectividad hacia los productos PS y DAA, se encuentran dentro del mismo rango, figura III-6.

En este sentido, el incremento de la selectividad hacia la formación de DAA, por la auto-condensación de acetona, se atribuye a que el sólido rehidratado no ha tenido el tiempo suficiente de reposo para que recupere en su totalidad la estructura de hidrotalcita y existen zonas del catalizador formado aún con el óxido mixto de Mg y Al remanente de la calcinación del sólido. Éste óxido mixto, como lo menciona Roelofs [10] y Tanabe [34]

posee centros activos de tal naturaleza química, que propician la reacción de auto-condensación de acetona.

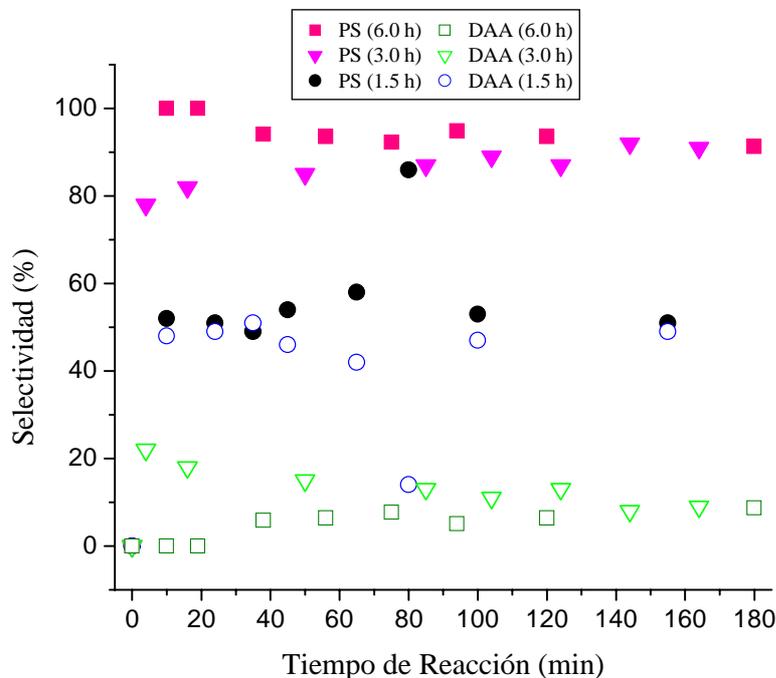


Figura III-6.- Distribución de Productos. Catalizador (MgAlLa) =150 mg; H₂O = 200 mg.; temperatura de reacción= 48°C; Acetona/citral =20mol.

Cabe apuntar que en ambas rutas de reacción, de acuerdo a la estequiometría de la reacción, se libera una molécula de agua por cada producto de condensación. Éstas moléculas de agua, en cierto grado podrían participar en la reestructuración del sólido y generación de centros activos.

III.5.4.-Efecto de la temperatura de reacción.

En esta variable, de temperatura de reacción, fue donde se encontraron las diferencias más importantes en el desempeño catalítico de los materiales (binario y ternario). Si bien es cierto que a una temperatura de reflujo de la acetona (48°C), con ambos materiales se obtienen conversiones superiores al 90%, siendo la única diferencia el tiempo en el que se logran estas conversiones (98% en más de tres horas para MgAl y ~100% en 76 minutos de reacción para el material ternario MgAlLa), cuando la temperatura de reacción es de 27°C, la conversión máxima del material binario (MgAl)

apenas supera el 50% de conversión, mientras que la actividad del material ternario (MgAlLa) continua siendo de más del 90% de conversión.

Bajo el antecedente de que la temperatura de reacción influye de manera importante en el fenómeno de adsorción-desorción del citral, se llevaron a cabo reacciones a temperatura ambiente y a la temperatura de reflujo de la acetona (48°C). Las condiciones de reacción en cuanto al porcentaje de agua de rehidratación, relación molar entre los reactivos y carga de catalizador, fueron las siguientes: 150mg de catalizador; 150 mg de H₂O para el sólido binario MgAl y 200 mg para el ternario MgAlLa; tiempo de restauración 3 horas previa calcinación a 480°C; relación molar entre reactivos A/C = 42.

A continuación se exhiben los perfiles de la actividad catalítica en función de estas dos temperaturas de reacción.

III.5.4.1.-HT (MgAl).

En las situaciones en las que la temperatura de reacción fue la ambiente (27°C) sólo se obtuvieron conversiones inferiores al 60% a tiempos de reacción de 4 horas, figura III-7. Además la tendencia de la selectividad se orientó hacia la formación del producto de auto-condensación de acetona (4-metil-3-penten-2-ona – DAA). Como ya se ha mencionado en varias ocasiones, a baja temperatura el citral queda absorbido fuertemente en el sólido bloqueando los sitios activos y dificultando el avance de la reacción.

En este sentido, la evidencia experimental apunta a que de igual forma que el citral la pseudoionona, al ser una molécula de mayor densidad electrónica, también permanece adsorbida en el sólido. Además, al ser una molécula de mayor tamaño, genera un mayor impedimento estérico sobre sitios catalíticos impidiendo que las moléculas de acetona alcancen estos centros activos para transformarse en el enolato. Además, se debe tomar en cuenta que las moléculas de citral adsorbidas no participan en la reacción propiciando que la reacción de auto condensación de las moléculas de acetona ocurra en mayor extensión.

Para complementar esta discusión, no debemos dejar de lado el hecho de que a una mayor temperatura también se ve favorecida la solubilidad de los reactivos y productos, por lo que el transporte de las moléculas orgánicas entre el sólido y el medio ocurre con cierta facilidad. Así, ambos fenómenos, adsorción-desorción de reactivos y productos y la

solubilidad, contribuyen de manera positiva a que las moléculas de acetona arriben a los centros activos para activarse, favoreciendo la velocidad de la reacción

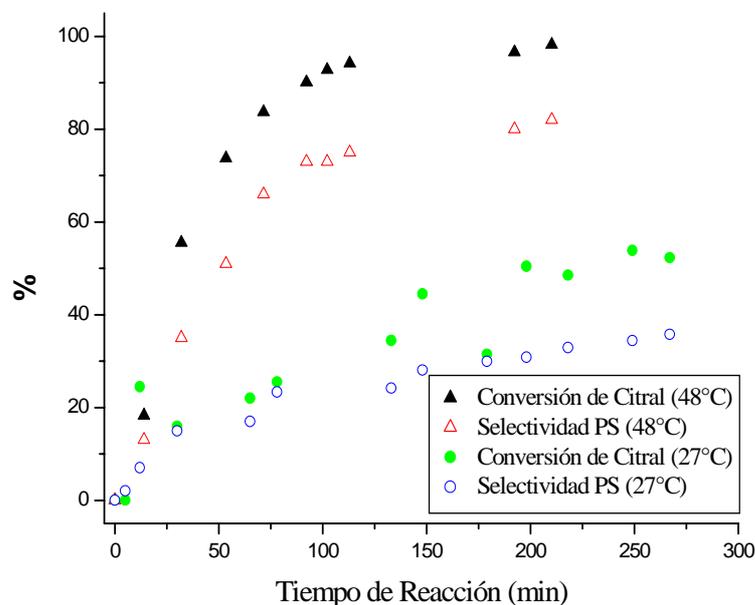


Figura III-7.- Conversión de citral y Selectividad hacia PS. Catalizador (MgAl) =150 mg; H₂O = 150 mg.; tiempo de restauración = 3 h.; Acetona/citral =42mol

III.5.4.2.-MgAlLa, 3% La.

En el caso del material ternario, éste exhibió un comportamiento importante a temperatura ambiente. A diferencia de la actividad observada en la HT (MgAl) a 27°C, el material ternario mostró conversiones mayores al 90% en 2 horas de reacción, figura III-8.

A pesar de la buena actividad del catalizador ternario a temperatura ambiente, la selectividad se ve desfavorecida al presentar porcentajes del orden del 60% hacia la formación de PS. Sin embargo, si consideramos que el único producto de reacción derivado del citral es la PS, tenemos que el rendimiento de la reacción esta directamente relacionado con la actividad catalítica (conversión). Además hay que tener presente que la DAA, subproducto de la reacción, es un solvente que se utiliza en la industria de los polímeros.

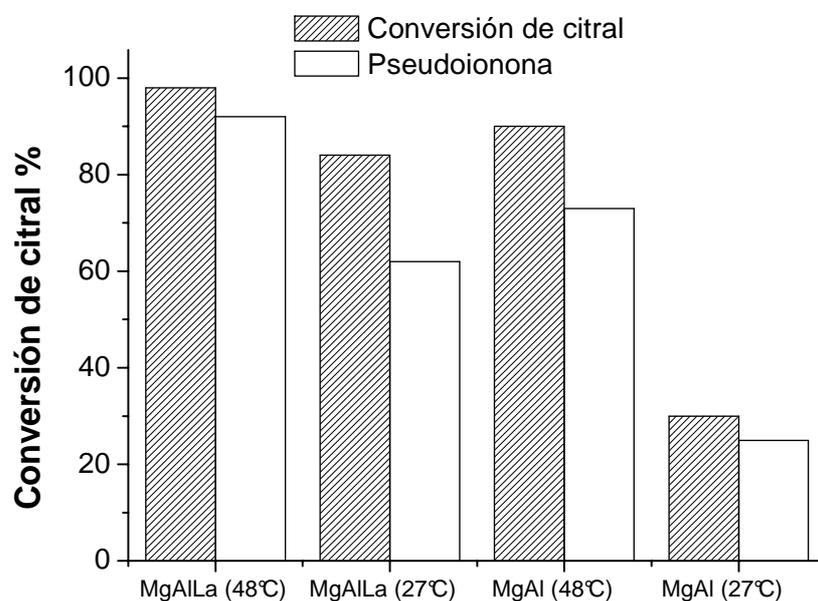


Figura III-8.- Conversión de citral y Selectividad hacia PS. Catalizador (MgAlLa) =150 mg; H₂O = 150 mg.; tiempo de restauración = 3 h.; Acetona/citral =42mol.

Por otro lado, al igual que con el material binario, al incrementarse la temperatura a 48°C el sólido ternario, incrementó la velocidad de reacción logrando conversiones mayores al 95% y selectividades de más del 80% en tiempos de reacción menores a 80 minutos, figura III-8.

Si bien es cierto que hasta este punto, la evidencia experimental apunta a que la presencia de lantano en el sólido MgAlLa (3% La) modifica de manera importante la actividad catalítica, para observar de manera más adecuada cómo se advierte éste fenómeno, se llevó a cabo la reacción de condensación aldólica con el sólido ternario con diferentes porcentajes de lantano (1, 3 y 10% en peso) sintetizados bajo el mismo procedimiento reportado por Angelescu [5], la temperatura de reacción fue de 27°C.

Los resultados, figuras III-9, indican que sólo se da una ligera disminución en la velocidad de reacción al incrementarse el contenido de La, siendo al sólido con el 1% en peso de lantano, el que posee una mayor velocidad de reacción. En los tres casos las conversiones de citral superaron el 95%.

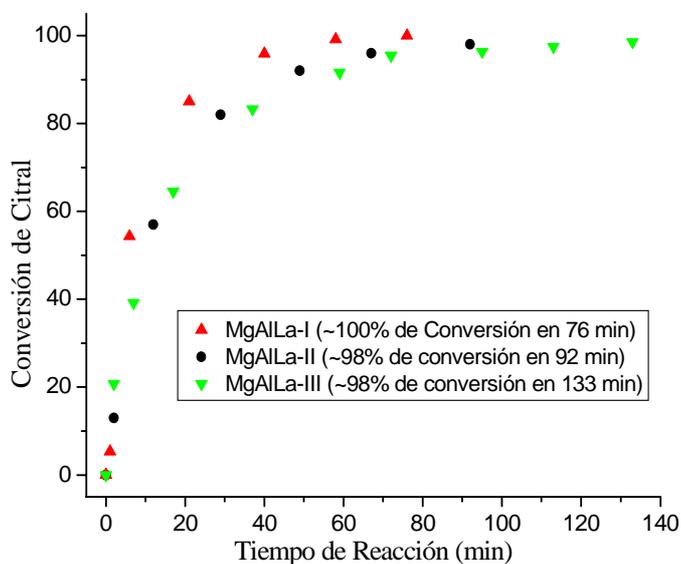


Figura III-9.- Actividad Catalítica (Conversión de citral). MgAlLa =150 mg; H₂O = 200 mg.; Acetona/citral =42mol tiempo de restauración = 3 h.; temp. de rxn = 27°C

En lo referente a la distribución de productos, figuras III-10, tampoco se advierten cambios importantes, la pseudoionona continua siendo el producto principal y la DAA el producto secundario.

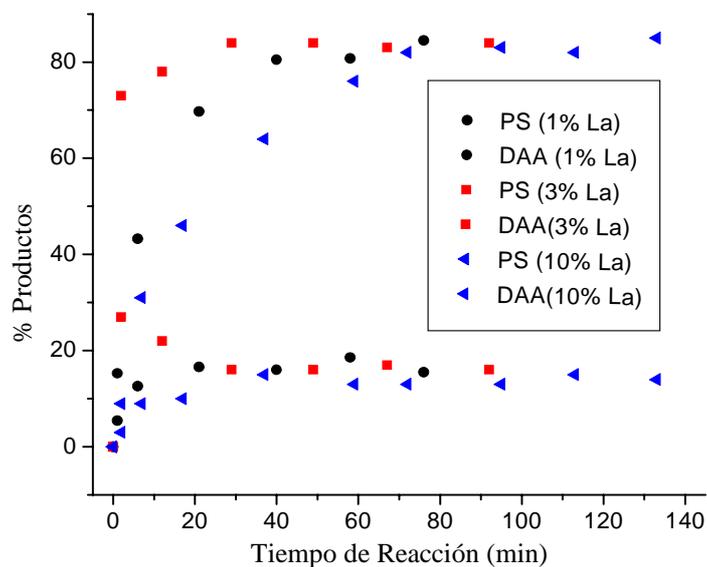


Figura II-10.- Distribución de Productos (Selectividad). MgAlLa =150 mg; H₂O = 200 mg.; Acetona/citral =42mol tiempo de restauración = 3 h.; temp. de rxn = 27°C

III.6.-Desactivación catalítica.

Una característica fundamental que deben poseer los sólidos catalíticos es la resistencia a la desactivación, temporal o permanente. En el caso de los sólidos tipo hidrotalcita activados, la evidencia experimental ha mostrado que existe cierto grado de desactivación catalítica temporal por efecto de la fuerte adsorción de las moléculas de citral y PS en el sólido. Por ello, para verificar el grado de desactivación catalítica que el sólido ternario MgAlLa-r presenta, después de obtener una conversión de citral del 100%, se agregó más mezcla de reactivos (citral/acetona = 42 mol) al sistema de reacción. El resultado de este procedimiento, figura III-11, muestra que en esta segunda etapa de reacción se logra una conversión máxima del 80% después de más de 6 horas de reacción desde que se agregó más mezcla reactiva.

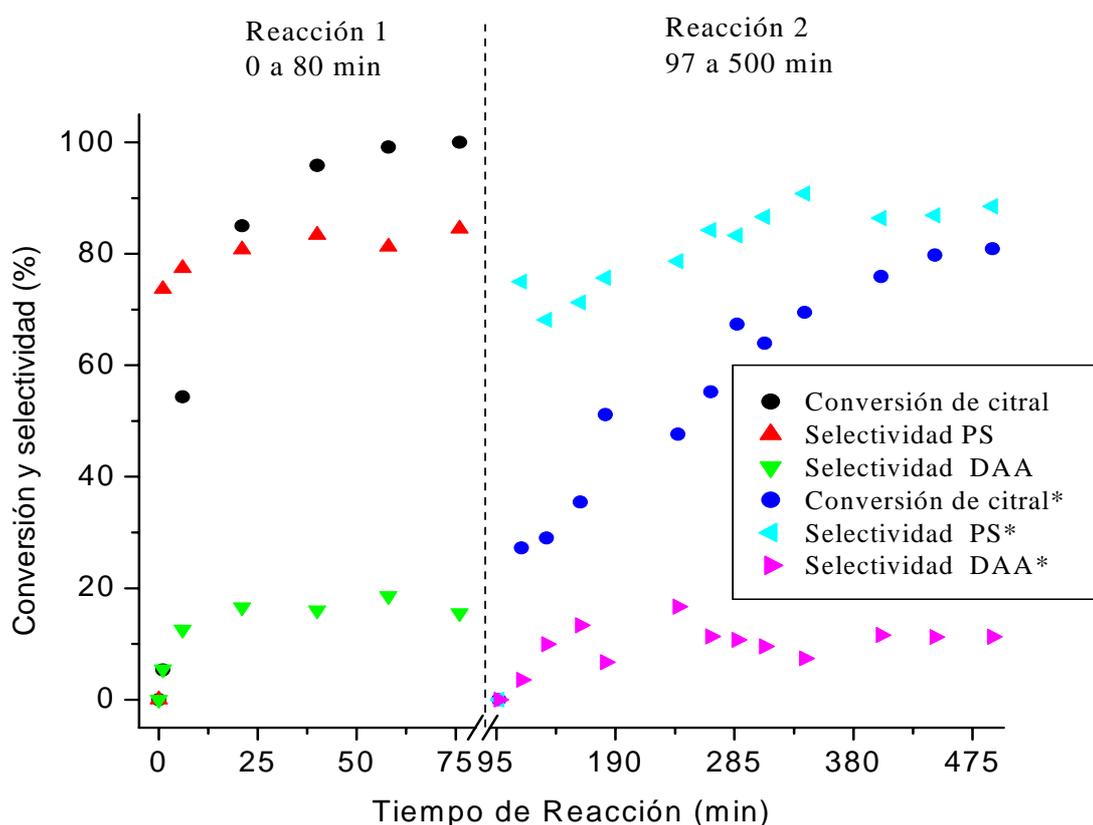


Figura III-11.-Reacción de condensación entre citral y acetona. Catalizador MgAlLa (1%La) 150mg, H₂O=200mg, temperatura de reacción 48°C. Reacción 1: A/C = 42 mol ; reacción 2: después de haber logrado una conversión ~ 100%, se agregó más mezcla de reacción A/C = 42 mol.

Durante todo el proceso de reacción (0 a 500min), la selectividad hacia PS se mantuvo, en el intervalo del 80 al 90%, mientras que la selectividad hacia DAA no rebasó el 20%. Este resultado muestra que no existe una desactivación completa del sólido ternario por la fuerte adsorción del citral y de PS en los sitios catalíticos a esta temperatura (48°C). La disminución de la velocidad de reacción, sin embargo, se puede atribuir a problemas de transferencia de materia ya que si ciertamente el citral y la PS no se absorben fuertemente en el catalizador, si permanecen cerca de la superficie del sólido bloqueando el paso de la acetona hacia los centros activos del catalizador. Además, se debe considerar que al incrementarse la concentración de moléculas orgánicas de tamaño considerable (~10 Å) se pueden presentar problemas de transferencia de materia por la baja solubilidad del citral y la PS a baja temperatura.

III.7.-Reacción con Cinamaldehído.

Para observar el comportamiento catalítico del sólido ternario (MgAlLa-150mg) ante un aldehído de mayor estabilidad ante un ataque nucleofílico y de mayor densidad electrónica, que conllevaría a una mayor desactivación catalítica, se realizó un prueba de reacción entre las moléculas de acetona y cinamaldehído y acetona y una mezcla de citral-cinamaldehído.

En principio, en los sistemas separados acetona-citral (0.3M) y acetona-cinamaldehído (0.3M), como se era de esperarse, el citral presentó una conversión ligeramente mayor a la del cinamaldehído en el mismo tiempo de reacción, figura III-12. Sin embargo, en el sistema compuesto por la mezcla de ambos aldehídos (0.15M y 0.15M) la evidencia experimental, figura III-12, muestra que la selectividad del sólido ternario se dirige hacia la transformación del cinamaldehído preferentemente.

Para explicar este resultado, podemos argumentar que la molécula de cinamaldehído al poseer una mayor densidad electrónica, se encuentra más cerca de la superficie catalítica, entonces al formarse el enolato en los sitios activos, el ataque nucleofílico ocurre inmediatamente sobre el cinamaldehído lugar a la formación en mayor escala a moléculas de 6-fenil-3,5-hexadien-2-ona, producto de la condensación de una molécula de cinamaldehído con una molécula de acetona.

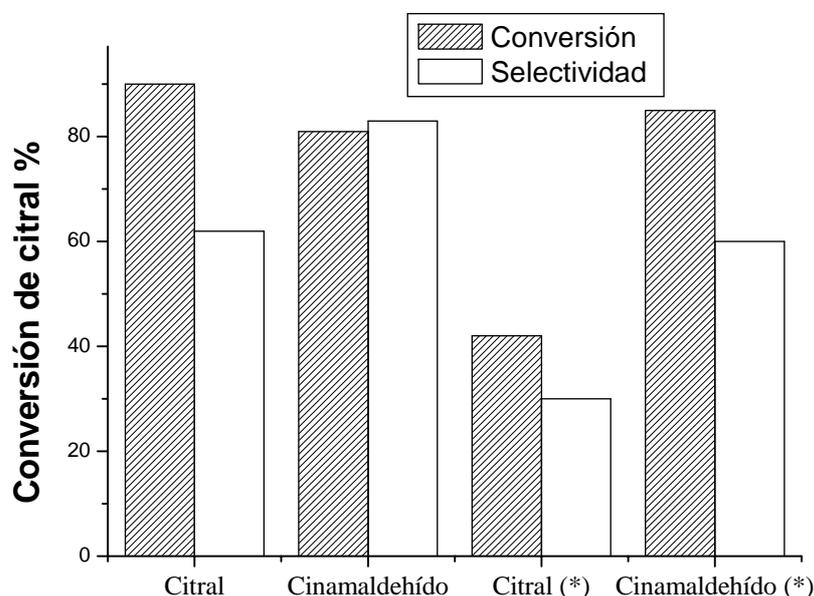


Figura III-12.- Catalizador (MgAlLa-r)=150mg; citral =0.3M; citral-cinamaldehído = 0.3M equimolar; temperatura de reacción = 27°C.

III.8.-Caracterización.

III.8.1.-Análisis Termo-Gravimétrico y Térmico-Diferencial (ATG-ATD)

HT (MgAl).

El análisis termo-gravimétrico es una de las técnicas sencillas de caracterización de sólidos que se utiliza para observar la evolución termoquímica de las muestras HT y MgAlLa en función de la temperatura. En éste trabajo, se realizó el análisis termogravimétrico y térmico diferencial de las muestras tipo hidrotalcita (MgAl y MgAlLa) en su forma original y rehidratada, para determinar los cambios energéticos y de peso, además de los cambios estructurales en función del incremento de la temperatura. Los análisis fueron realizados una balanza termogravimétrica (STA-409EP, Netzsch).

En primer lugar en el termograma de la muestra binaria MgAl, figura III-13, cuya estructura determinada por Difracción de Rayos X reveló que posee estructura cristalina de

Hidrotalcita (JCPDS22-700), se observan dos eventos endotérmicos, relacionados a la degradación del material

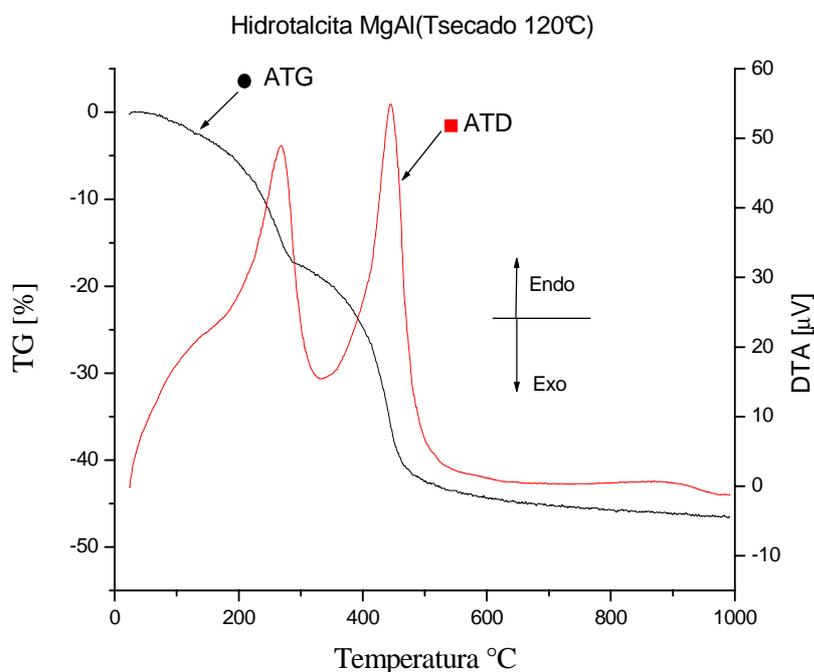


Figura III-13.- Termograma de HT MgAl. Muestra seca a 120°C.

El primer paso de descomposición (señal a 270°C) se imputa a la pérdida de agua libre que se encuentra atrapada entre las láminas del material y a grupos OH^- superficiales. Éste proceso es seguido por la deshidroxilación y descarboxilación (señal a 445°C) vía formación de moléculas de H_2O y CO_2 respectivamente como se ha reportado por varios investigadores [5,13]. Éstos señalan que los grupos carbonatos son más estables que los grupos hidroxilo por lo cual la descarboxilación ocurre a temperatura mayores a 450°C. En el material analizado la descarboxilación sucedió a 445°C. La pérdida de peso relacionada a estos eventos endotérmicos es del 45% respecto de la masa original.

Para visualizar la degradación de la estructura tipo hidrotalcita por efecto de la temperatura, por los eventos termoquímicos mencionados, se presenta la siguiente figura III-14, tomada del trabajo de investigación de J. Pérez y col [35]. En ella, se muestra que por efecto de la temperatura se produce la pérdida de cada uno de los elementos que constituyen la capa aniónica de la estructura cristalina, moléculas de agua, OH^- y CO_3^{2-} ,

fenómeno que conlleva al colapso de la estructura original. Una mezcla de los óxidos de Mg y Al son el resultado final cuando el material es expuesto a temperaturas mayores a 500°C.

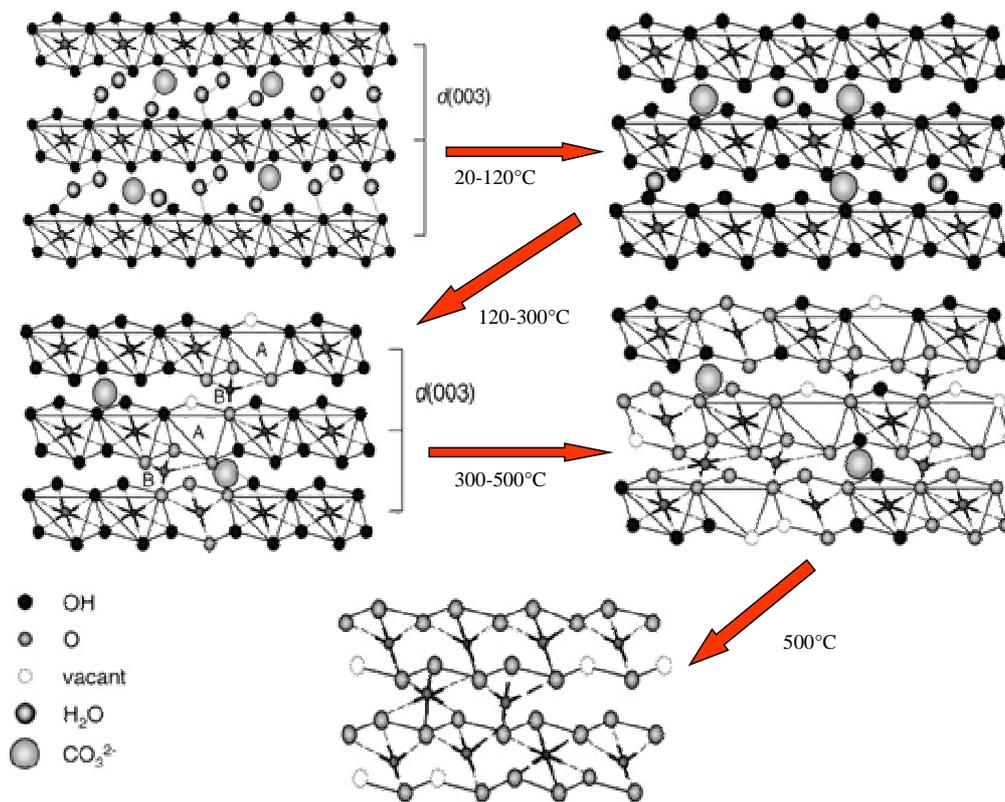


Figura III-14.- Modelo de descomposición del material tipo hidrotalcita MgAl.

Evolución termoquímica de HT:

- 25 - 300°C: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \uparrow$
- 300-500°C: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \rightarrow \text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \uparrow + 7\text{H}_2\text{O} \uparrow$
- 500 °C $\rightarrow \text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (espinela) + 5MgO

Por otra parte, la muestra binaria (MgAl) calcinada-rehidratada (HT-r), cuya estructura cristalina determinada por DR-X determino que también posee estructura tipo hidrotalcita, presentó un perfil termoquímico parecido al mostrado por el sólido original. Sin embargo, en este perfil se observa un desplazamiento de las señales principales, figura III-15. Esto es, la primer señal se desplaza de 270°C a 96°C mientras que la segunda lo hace de 445 a 410°C.

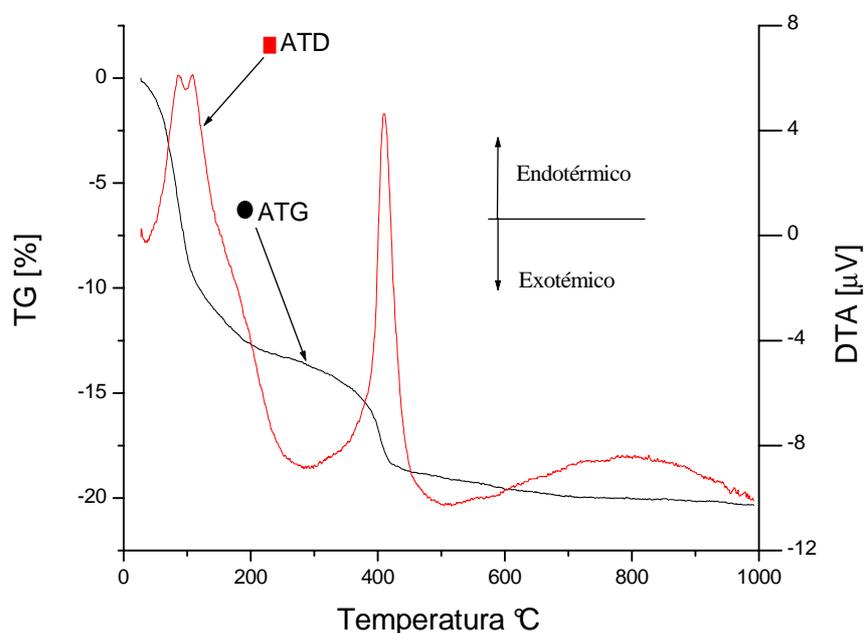


Figura III-15.-Termograma de HTrehidratada Tiempo de restauración 1 hr.

Si se considera que el material fue rehidratado con agua des-ionizada, por lo cual se encuentra libre de iones y principalmente de carbonatos, podemos presumir que la primer señal corresponde a la pérdida de moléculas de agua, mientras que la señal ubicada a 410°C correspondería en su totalidad a la deshidroxilación del material.

Con esto se puede presumir que el desplazamiento de las señales se debe a que en las muestras prehidratadas no están presentes los aniones carbonatos, que como se ha mencionado, son muy estables en la estructura de HT y para eliminarlos son necesarias temperaturas mayores a 450°C.

Por otra parte, enfocados en dar una explicación al efecto que provoca el tiempo de restauración del material en la actividad catalítica, se realizaron análisis de TG-TD a 5 y 12 horas después de haber llevado a cabo la rehidratación del material calcinado.

De esta manera, 5 horas después de la rehidratación figura III-16, cerca de los 200°C se comienza a observar un hombro en la señal endotérmica, la cual también esta acompañada por una pérdida de peso. Esto indica que existe otra especie química, diferente a moléculas de agua atrapadas en las cavidades del material, que necesita una mayor cantidad de energía térmica para desprenderse de la muestra en forma de vapor de agua.

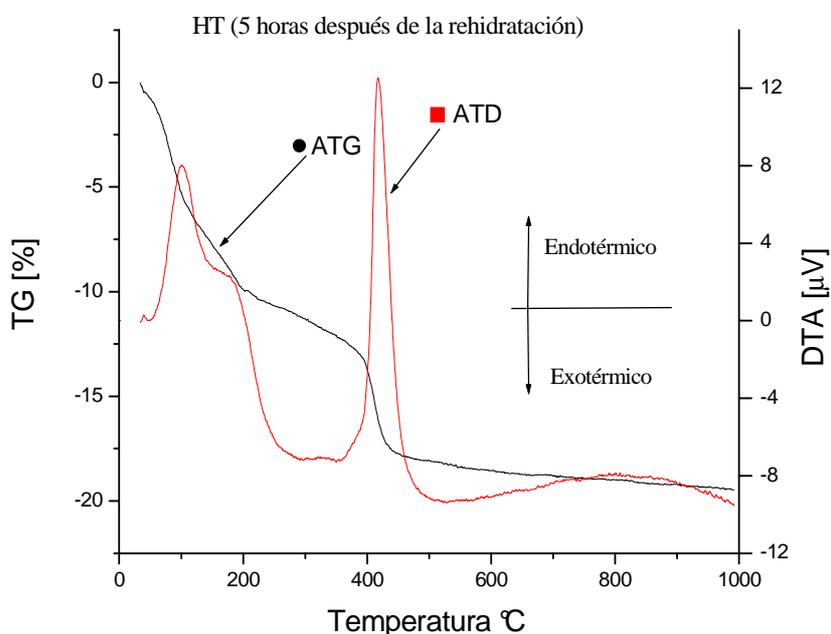


Figura III-16.-Termograma de HTrehidratada Tiempo de restauración 5 hr.

En la figura III-17, el termograma correspondiente a la muestra después de 12 horas de restauración del sólido el hombro ubicado en los 200°C, que se había observado en la experiencia anterior, ahora se hace más evidente

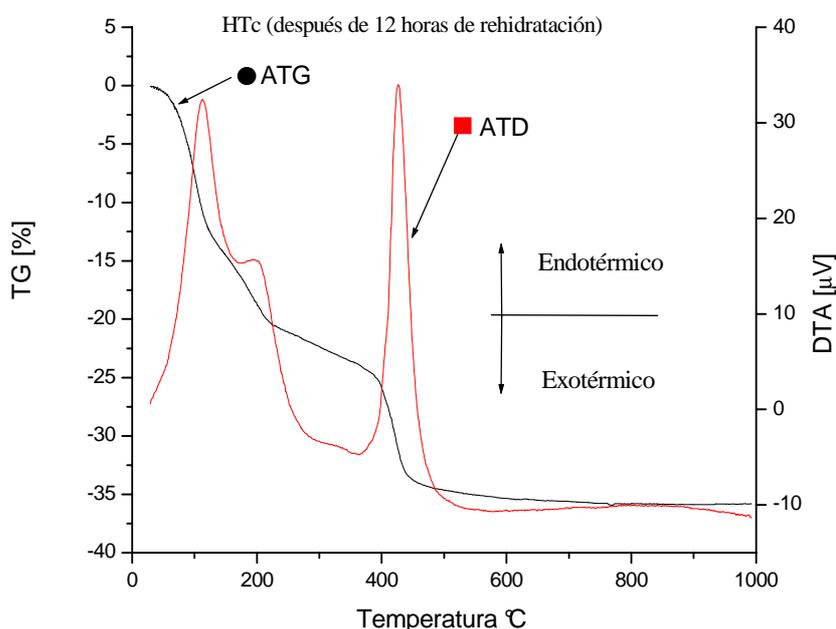


Figura III-17.-Termograma de HTrehidratada Tiempo de restauración 12 hr.

Resumiendo, en el material original la primer señal localizada en 270°C , figura III-13, en cada una de las muestras rehidratadas se desplaza hacia temperaturas menores a 200°C , figuras III-15 a 17. Éste desplazamiento se atribuye a que en las muestras rehidratadas, grupos los CO_3^{2-} de la muestra original han sido sustituidos por grupos OH^- y al ser menos estables, estos últimos, requieren de menor energía para desprenderse en forma de vapor de agua. En el caso de la señal ubicada a 445°C , en la HT original, sólo sufre un pequeño desplazamiento a una temperatura de 420°C en los materiales rehidratados.

Finalmente, como una forma de discernir entre las especies químicas que interviene en la reacción de condensación entre la acetona y el citral, eliminamos las especies correspondientes a las señales entre 100 y 300°C atribuidas a el agua libre y a grupos OH^- superficiales y de borde que se encuentran en los defectos del cristal. Para ello, la muestra rehidratada se calcinó a 300°C y se llevó a cabo la reacción de condensación con este material.

Los resultados experimentales mostraron que este material con sólo grupos hidrófilos que se encuentran en un arreglo tetra- y octaédrico coordinando átomos de Al y

Mg de la capa catiónica de la estructura, señal endotérmica que se ubica en 420°C figura III-18, no presenta actividad alguna. Esto nos permitió corroborar que los grupos OH⁻ que se encuentran en los bordes y defectos de la estructura de la hidrotalcita son los que llevan a cabo la reacción de condensación.

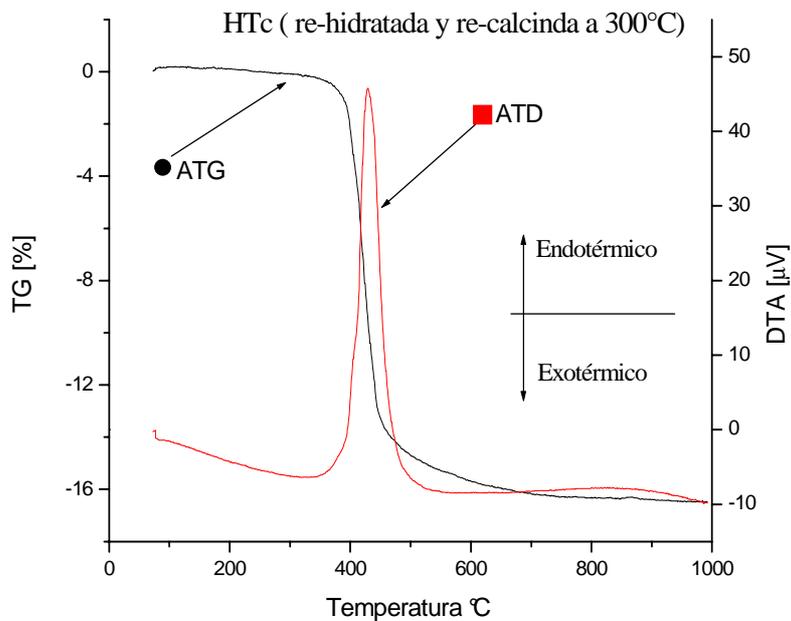


Figura III-18.-Termograma de HTrehidratada y calcinada a 300°C.

HT(MgAlLa).

En lo que respecta al análisis hecho sobre el material ternario (MgAlLa), en la figura III-19 se presentan los eventos energéticos y de pérdida de peso propios del material sintetizado y cuya estructura determinada por DR-X nos indica que se trata de un material con estructura de hidrotalcita (JCPDS22-700) con segregados de La₂O₃.

En el termograma, nuevamente, resultan evidentes dos señales endotérmicas principales acompañadas de una correspondiente pérdida de peso. La primera señal en 260°C atribuida a la eliminación de agua libre y grupos OH⁻ superficiales. La segunda señal a 423°C relacionada con la descarbonatación y deshidroxilación del material en forma de CO₂ y agua.

Como resultado de la adición de lantano, una señal muy pequeña, también endotérmica, se observa a la temperatura de 466°C, de acuerdo a Monteiro y col. [25] dicha señal corresponden a especies segregadas de Mg como la hidromagnesita ($4\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) o Magnesita (MgCO_3) por efectos de La. Sin embargo, se podría tratar de especies químicas fuertemente adsorbidas en los átomos de lantano.

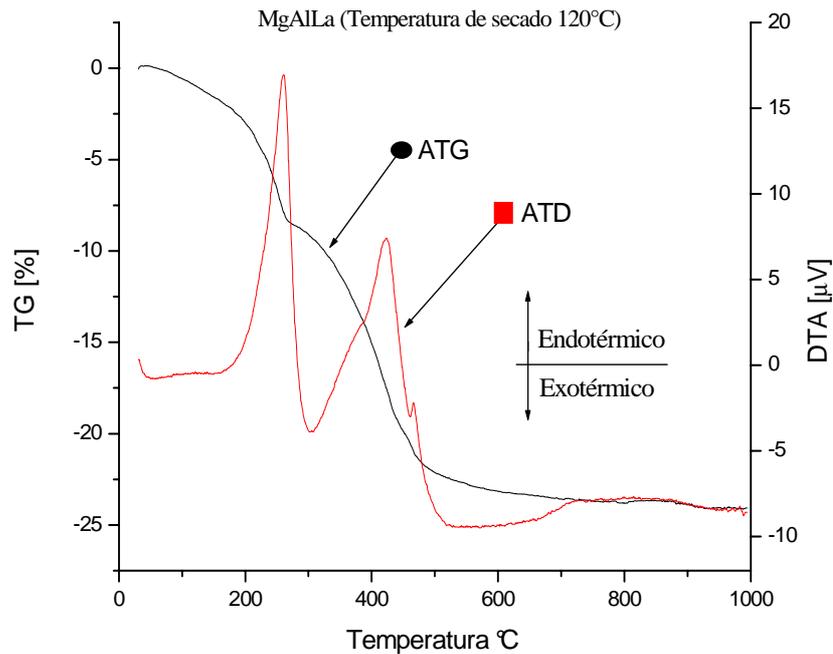


Figura III-19.-Termograma de MgAlLa Muestra seca a 120°C.

Al igual que el sólido binario, como se pudo constatar por DR-X, bajo el proceso de rehidratación el sólido ternario calcinado también recupera su estructura original tipo hidrotalcita. Por ello, a este material ternario se realizó el mismo análisis hecho al material binario MgAl sobre el tiempo de reestructuración después de la rehidratación, figuras III-20 y III-21. En este, igualmente, se presenta un desplazamiento en las señales principales de descomposición de material.

A diferencia de la muestra original del material ternario, en la muestra rehidratada la señal endotérmica ubicada en los 390°C es mucho más pequeña, figura III-20. Esto sugiere que las especies químicas que conforman esta estructura requieren de menor energía para desprenderse del material.

En cuanto al desplazamiento de señales, la señal endotérmica ubicada a 260°C del sólido ternario original, en la muestra rehidratada se desplaza hacia una temperatura de 120°C. Mientras que la ubicada en 423°C se recorre a una temperatura de 388°C. El fenómeno, como ya se mencionó, se debe a que en los materiales original y rehidratado existen dos especies diferentes de aniones (CO_3^{2-} y OH^-) que requieren de diferente energía, térmica, para desprenderse del material sólido.

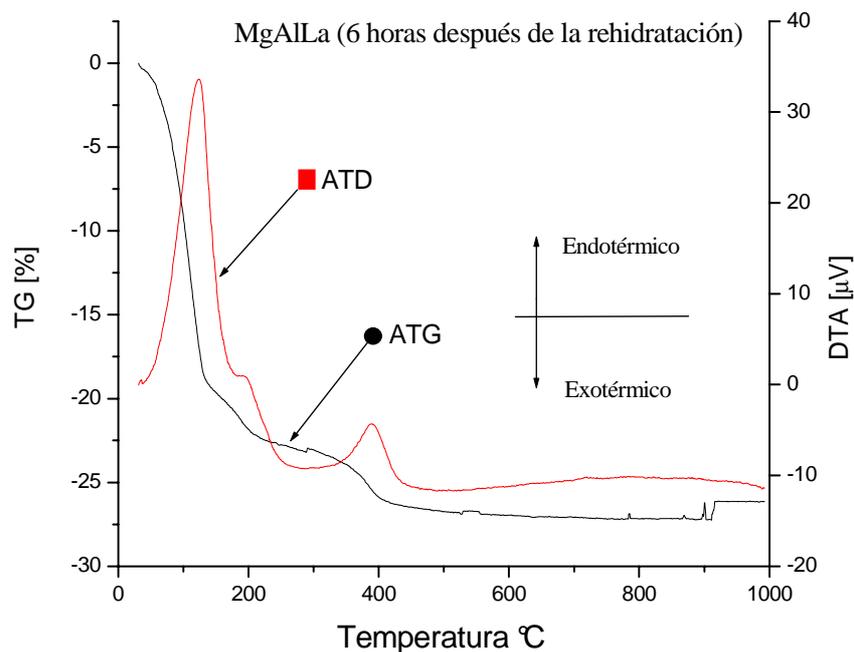


Figura III-20.- Muestra ternaria MgAlLa rehidratada. Tiempo de restauración 6 hr.

En la figura III-21, se aprecia que de igual manera que la HT-MgAl, conforme avanza el tiempo de reposo del material después de la rehidratación, se descubre una señal endotérmica localizada en 200°C y que presumiblemente se deba a las especies químicas que hacen posible que la reacción de condensación ocurra.

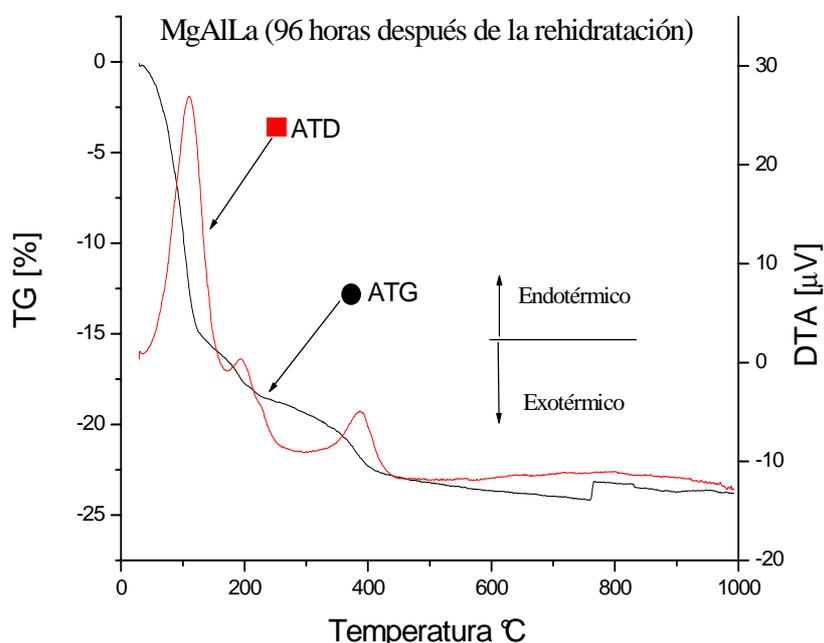


Figura III-21.- Muestra ternaria MgAlLa rehidratada. Tiempo de restauración 96 hr.

III.8.2.-Adsorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales (área superficial específica, Volumen de Poro y Diámetro promedio de Poro) de las muestras de HT y MgAlLa, La3%, fueron determinadas mediante el análisis de adsorción de nitrógeno a 77K, en un equipo Autosorb-1, Quantachrome, previa desgasificación a vacío a 100°C por 12 horas.

En este análisis se estudió el efecto que la calcinación y la rehidratación tienen en las características físicas de estos materiales. Debemos tener presente que éstas características influyen de manera importante en la actividad catalítica. En la tabla III-3, se resumen los principales resultados. En ella se observa que las muestras de MgAl y MgAlLa poseen propiedades físicas similares a las reportadas por investigadores como A. Corma [5], Monteiro [25], F. Figueras [6], entre otros.

En el caso del material binario MgAl (HT), cuando es calcinado a 480°C, el volumen de poro y el área superficial se duplican. Sin embargo, el tamaño de poro se mantiene constante. Al rehidratar la muestra, el volumen de poro retorna a su valor

original mientras que el diámetro de poro promedio alcanza un valor de 1/3 del original, esto causa que el área superficial no disminuya drásticamente.

Muestra	Área (BET) [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Φ poro promedio [Å]
HT (MgAl-120)	87	0.33	127
HT (MgAl-480)	176	0.72	126
HT (MgAl-Reh)	101	0.31	38
MgAlLa-120	114	1.01	181
MgAlLa-480	125	1.27	330
MgAlLa-Reh	51	0.32	179

Tabla III-3.- Propiedades Texturales de los materiales HT y MgAlLa (3%La), secos a 120°C, Calcinados a 480°C y rehidratados (Reh).

En las isotermas de adsorción de nitrógeno de la HT-MgAl (figura III-22), la histéresis presentada por la muestra rehidratada señala una distribución de diámetros de poros irregulares y de menor tamaño en comparación con las muestras original y calcinada.

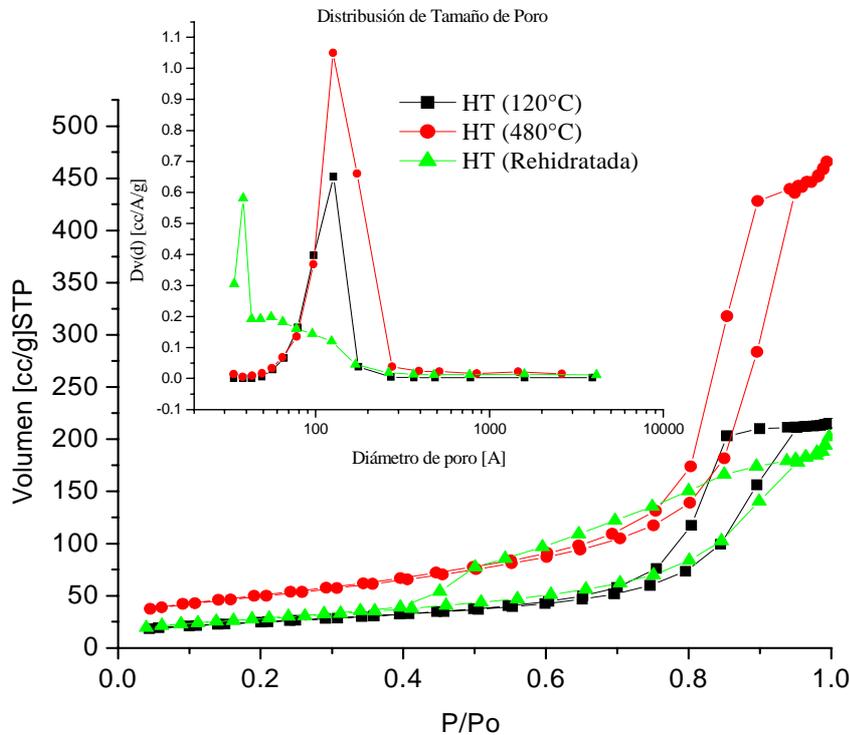


Figura III-22.- MgAl (HT).Isoterma de Adsorción y distribución promedio de tamaño de poro

A presiones relativas mayores a 0.8 el perfil de la isoterma indica un incremento considerable en el volumen de poro de la muestra calcinada. Las diferencias en el área superficial de las tres muestras se observan a presiones relativas menores a 0.4. Es claro que la muestra calcinada es la de mayor área superficial (BET).

En lo que concierne a la muestra de MgAlLa, se observa una pérdida dramática del área superficial y del volumen de poro al rehidratar la muestra calcinada. Alcanzando valores del 50% y 30% respecto a los valores del área superficial y el volumen de poro de la estructura original, tabla III-3. Sin embargo, el diámetro de poro recobra el valor de la estructura original.

En las isotermas de éste material (figura III-23) es claro que a presiones parciales superiores a 0.8, los materiales original y calcinado adquieren volúmenes de poro mayores al del material rehidratado.

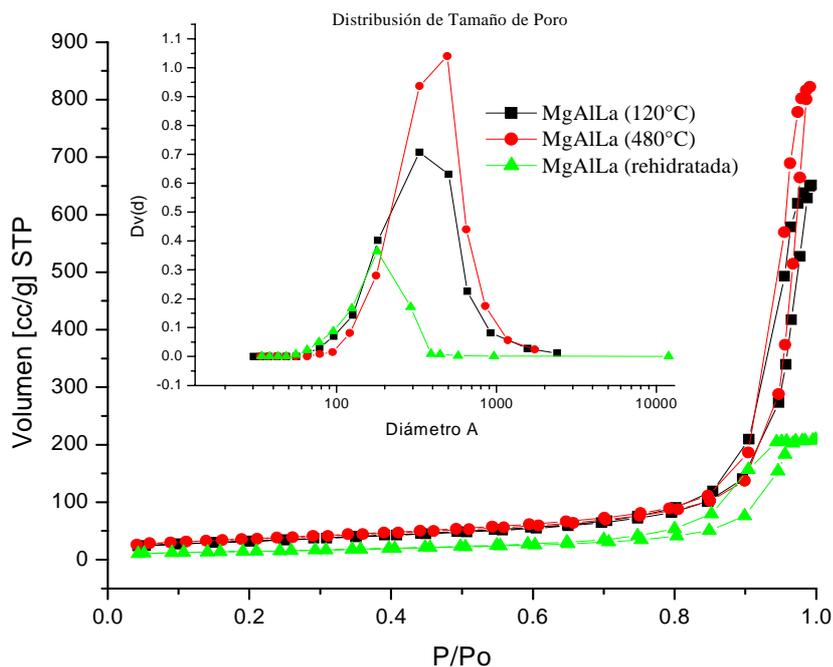


Figura III-23.- MgAl (HT). Isoterma de Adsorción y distribución promedio de tamaño de poro

Además por la forma de las isotermas se deduce que los tres casos existe una distribución unimodal de tamaño de poros que cae dentro de los denominados mesoporos (poros de 10 a 100 Å de diámetro).

Finalmente, como se reporta en la tabla III-3, a presiones relativas menores a 0.4, los materiales original y calcinado poseen áreas superficiales semejantes y mayores a las del material rehidratado.

Resulta interesante mencionar que de acuerdo a los resultados de actividad catalítica y de las propiedades físicas de los sólidos rehidratados, área superficial principalmente, el catalizador MgAlLa (La 3%) presentaría una concentración de sitios activos, de características adecuadas (fuerza) para la reacción de condensación, mayor a la concentración de éstos sitios que posee el material binario. Además, con el tamaño de poros observado en ambos materiales, se pueden descartar problemas de transporte de materia si consideramos que el tamaño de las moléculas más grandes que se manejan en el sistema de reacción es de 10 Å máximo.

III.8.3.-Difracción de Rayos X (DR-X)

La estructura cristalina de los sólidos binario (MgAl) y ternario (MgAlLa) se determinaron mediante un Difractómetro Siemens D-500, usando una radiación de Cu-K α en un intervalo de ángulo de difracción 2θ entre 5 y 80°, con un paso de medición de 0.02° y un tiempo de medición de 0.5 segundos. El objetivo primordial fue el de corroborar la obtención de la estructura cristalina de hidrotalcita para los sistemas binario y ternario, sintetizados bajo el procedimiento descrito en la etapa de síntesis. Además en el sistema ternario (MgAlLa), se buscó verificar si los cationes de lantano (La³⁺) se intercalaron en la capa catiónica de la estructura de hidrotalcita desplazando cationes de Al³⁺ o Mg²⁺ derivando en segregados de éstos.

La figura III-24-a, presenta un patrón de difracción de rayos-X característico de un sistema cristalino de hidrotalcita MgAl, JCPDS22-700. Además, el patrón de difracción, figura III-24-b, revela que a pesar de la presencia de lantano (1%) en el material ternario, éste poseen el mismo patrón de difracción característico de las estructuras laminares de las hidrotalcitas.

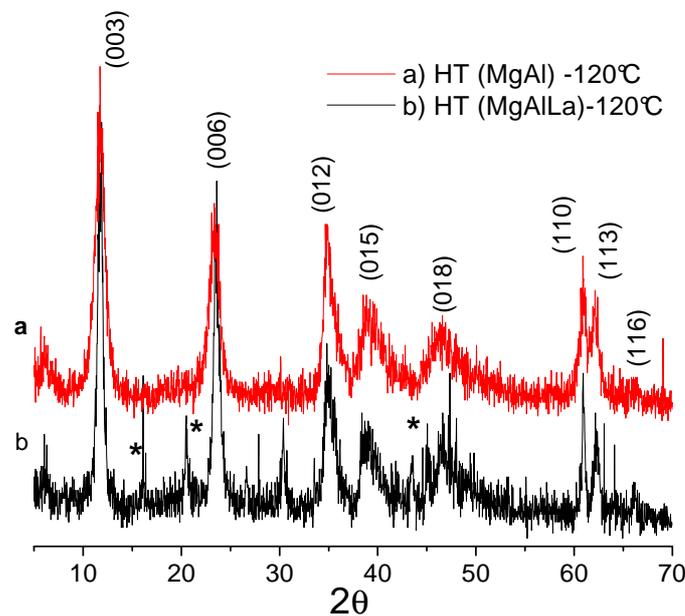


Figura III-24.- DR-X: HTc y MgAlLa, secas a 120°C

Pese a lo anterior, en el patrón de difracción del material con lantano, se aprecian señales marcadas con (*), que de acuerdo con Monteiro y col. [25], se atribuyen a segregados de Mg y carbonatos en forma de hidromagnesita $\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})4\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, como se observará mas adelante, figura III-25, dichas señales corresponden a la presencia de lantano en su forma de óxido, La_2O_3 .

En el sistema ternario, según la hipótesis, presumiblemente átomos de lantano (La^{3+}) ocuparían sitios ocupados por los átomos de aluminio (Al^{3+}), dando lugar a la formación de segregados de Magnesio como la hidromagnesita [30]. Tal efecto se vería reflejado en alguno de los parámetros de la estructura de hidrotalcita MgAl, esto es, al ser el lantano un catión de mayor tamaño (117 pm para La^{3+}) en comparación con el catión de aluminio (67 pm para Al^{3+}), los parámetros de red “a y c” de la estructura cristalina se verían modificados de manera importante. En cierto punto se podría pensar que la estructura de hidrotalcita se perdería por completo, lo cual según los patrones de difracción de rayos X, no ocurrió. Esto lleva a pensar que el lantano queda soportado en la estructura de la hidrotalcita, más que formando parte de la estructura cristalina.

Para verificar la suposición de que en el material ternario el lantano sólo queda segregado en la superficie de la estructura de la hidrotalcita MgAl, se tomaron los patrones de difracción de rayos X a muestras de MgAlLa con contenidos de 3 y 10% (en peso) de La, figura III-25.

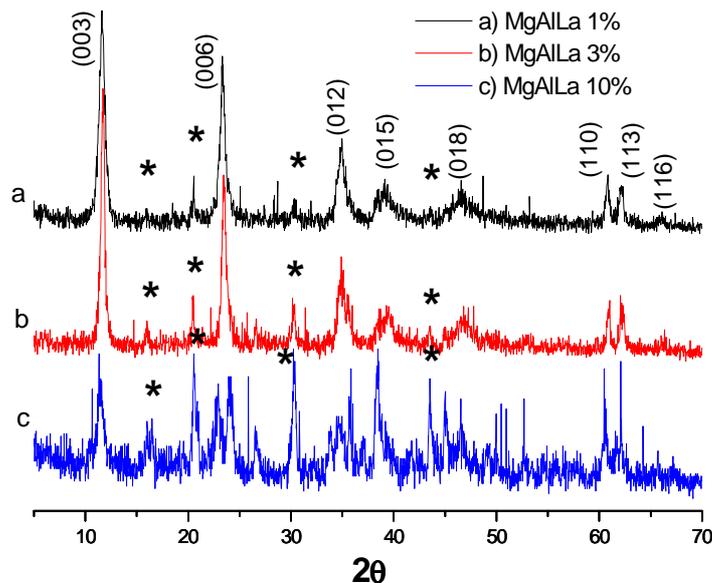


Figura III-25.- DR-X: HTc y MgAlLa, secas a 120°C

En los patrones de difracción resulta evidente que al aumentar el porcentaje de lantano en el sólido ternario (1, 3 y 10% en peso), las señales marcadas con * propias del óxido de lantano en su fase La_2O_3 se incrementan también. Además, en el caso de la muestra con el 10% de lantano, las señales características de la hidrotalcita MgAl se continúan observando, lo que confirma la hipótesis de que los cationes de lantano no forman parte de la estructura cristalina de la hidrotalcita MgAl.

Una vez confirmado que la estructura cristalina de MgAlLa corresponde a una estructura tipo hidrotalcita, se obtuvieron los patrones de difracción de la muestra de MgAlLa con el 3% de lantano, para la estructura original (seca a 120°C), calcinada (480°C) y activada (calcinada-rehidratada).

En los patrones de difracción, figura III-26, se aprecia que al calcinar el sólido a 480°C, la estructura original, tipo hidrotalcita, se pierde quedando sólo señales

características de un material microcristalino de óxido mixto y de algunas especies de MgO.

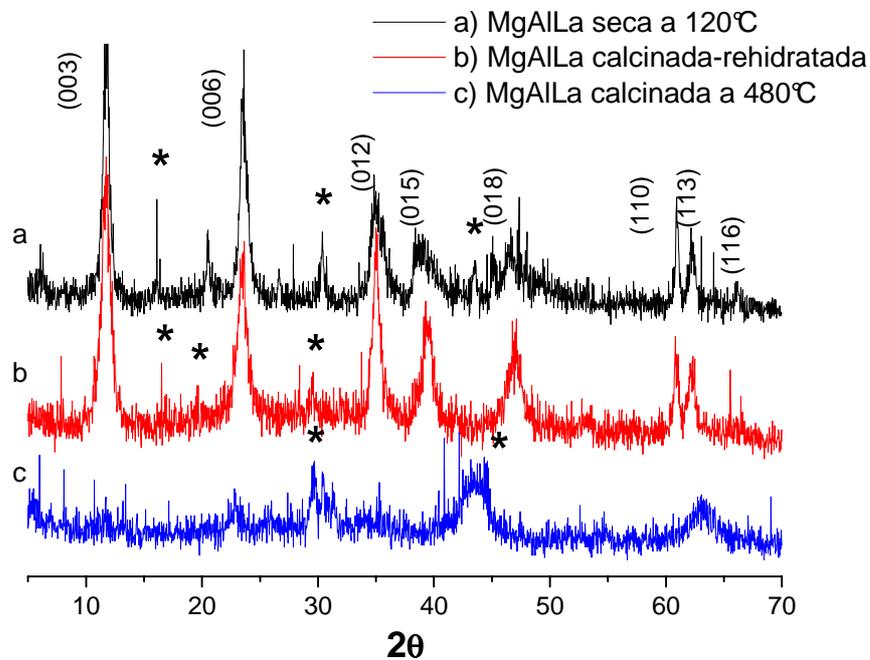


Figura III-26.-DR-X MgAlLa, 3% de lantano.

Cuando el material es rehidratado, después de la calcinación a 480°C por 4 horas, la estructura original tipo hidrotalcita se recupera por completo, confirmando el efecto memoria propio de estos materiales. Asimismo, las señales correspondientes a los depósitos de lantano (La_2O_3), del material ternario sintetizado y seco a 120°C, se conservan. Desplazamientos ligeros se observan en el patrón de la muestra calcinada-rehidratada. Éste fenómeno se debe a que al reconstruirse la estructura del material calcinado (efecto memoria), la capa aniónica compensatoria de la estructura cristalina se conforma en su mayoría de grupos OH^- y moléculas de agua. Tales grupos hidróxilo poseen un tamaño molecular menor al que tienen los grupos carbonatos (CO_3^{2-}) que forman la capa aniónica compensatoria del material original.

Partiendo de los patrones de difracción de la hidrotalcita HT y de los materiales ternarios secos a 120°C y rehidratados, respectivamente, se calcularon los parámetros “a, d y c” de la red cristalina, considerando una arreglo hexagonal compacto para el sistema.

Estos parámetros de red “a y c” característicos de la estructura de hidrotalcita con simetría romboédrica, se calcularon mediante el método utilizado por Pérez-Ramírez y col. [35].

De esta manera, el parámetro “a” que se refiere a la distancia entre los átomos de Al y Mg de la capa catiónica se calcula mediante la expresión.

$$a = 2 \times d \text{ (110)} \text{ -----1}$$

Mientras que el parámetro “c”, el cual es relacionado con la distancia entre las capas catiónica-aniónica-catiónica de la hidrotalcita, se calculó con.

$$c = 3 \times d \text{ (003)} \text{ -----2}$$

Finalmente, considerando un sistema hexagonal, se calcula la distancia interplanar “d”, distancia entre las láminas catiónicas del sistema, por medio de la expresión:

$$d = 1 / ([4/3 (h^2 + hk + k^2) / a^2] + (l^2/c^2))^{1/2} \text{ -----3}$$

La magnitud de este parámetro depende directamente del anión que reside en esta región. Los resultados se muestran a continuación, tabla III-4.

Muestra	d (Å)	a (Å)	c (Å)
HT (seca a 120°C)	7.69	3.84	23.06
HT (rehidratada)	7.54	3.77	22.62
MgAlLa (seca a 120°C), 1%La	7.64	3.82	22.91
MgAlLa (seca a 120°C), 3%La	7.54	3.77	22.62
MgAlLa (rehidratada), 3% La	7.52	3.76	22.56
MgAlLa (seca a 120°C), 10%La	7.75	3.87	23.25

Tabla III-4.- Parámetros de red “a y c” y distancia entre capas de la hidrotalcita “d”

Es interesante observar que los parámetros de red “a y c” en las muestras HT y MgAlLa 1% La, no se ven modificados por la presencia de lantano, lo que indica que la estructura cristalina de la hidrotalcita es alterada por la adición de lantano, por lo menos no con la cantidad agregada de éste durante la síntesis. Este hecho se corrobora con los patrones de difracción de muestras con el 3% y 10% de lantano.

Además, de acuerdo al parámetro “c”, existe un aumento en el tamaño del cristal cuando la muestra MgAlLa es rehidratada, efecto que provoca la pérdida de área superficial, como se comprobó por adsorción de N₂.

III.8.4.-Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

En busca de otro axioma que permitiera obtener más elementos que expliquen el efecto que el lantano en el sólido ternario causa su actividad catalítica a temperatura ambiente, se recurrió a la resonancia magnética nuclear de sólidos (Al²⁷).

Con esta técnica se pretendió observar si la coordinación de los átomos de aluminio en la estructura cristalina se modificaba por la presencia de lantano y de ser así, en que medida. El análisis se realizó en un equipo Bruker AMX -500MHz.

En las muestras secas a 120°C, figura III-27, además de las evidentes señales de Al^{VI} (coordinación octaédrica) de cada uno de los materiales se, observan señales de Al^{IV} (coordinación tetraédrica) en el sólido de HT (MgAl) y en menor grado en el sólido ternario con una carga de lantano del 1%. Para los materiales con carga de lantano del 3 y 10% esta señal desaparece. Lo que conduce a pensar que la presencia de lantano inhibe la formación de sitios de baja coordinación.

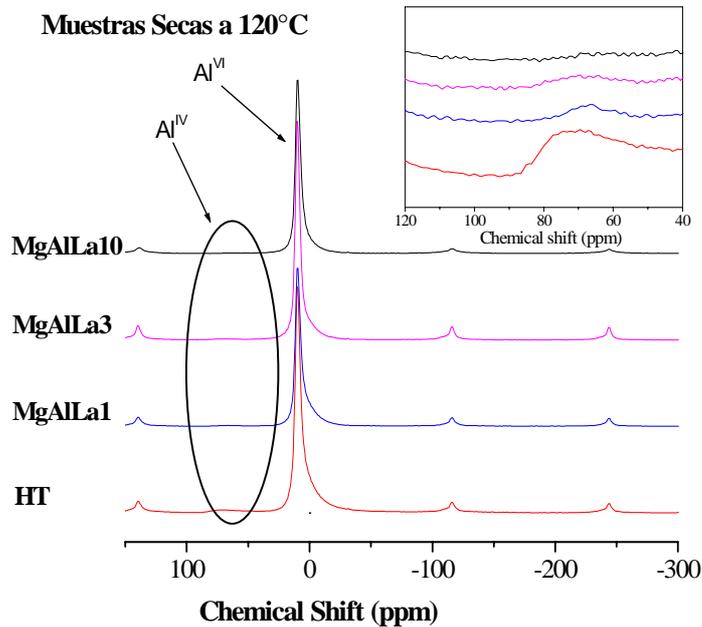


Figura III-27.-RMN (Al^{27}): HT MgAl; MgAlLa 1, 3 y 10% de lantano.

En cuanto a los materiales calcinados, figura III-28, son incuestionables las señales propias de ambas coordinaciones del aluminio (tetra- y octaédrica). Esto indica que al destruirse las estructuras cristalinas originales de los sólidos (binario y ternario), por efecto de la temperatura, la coordinación octaédrica pasa a coordinación tetraédrica en el óxido mixto resultante.

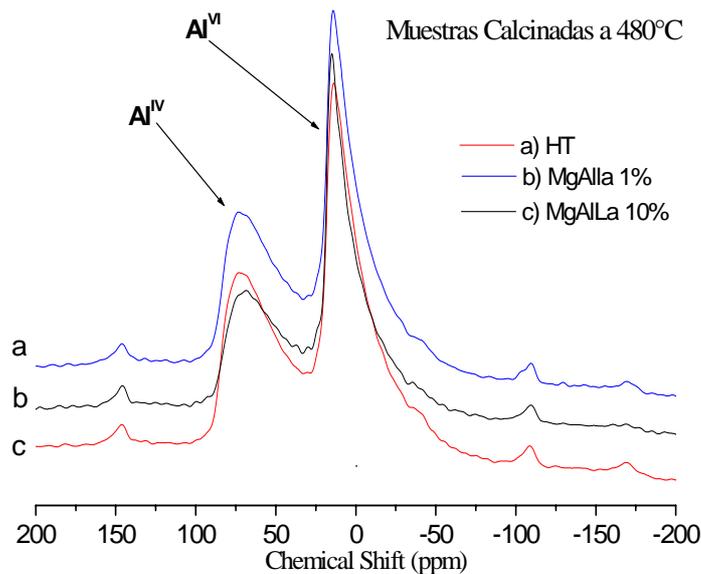


Figura III-28.-RMN (Al^{27}): HT MgAl; MgAlLa 1 y 10% de lantano.

Por otra parte, cuando las muestras calcinadas son rehidratadas, el espectro de resonancia muestra que nuevamente la estructura del sólido binario presenta átomos de aluminio con coordinación tetraédrica a parte de la esperada coordinación octaédrica, figura III-29. En los materiales con lantano, sin embargo, sólo se presenta la coordinación octaédrica, propia de la estructura cristalina de brucita, para los átomos de aluminio.

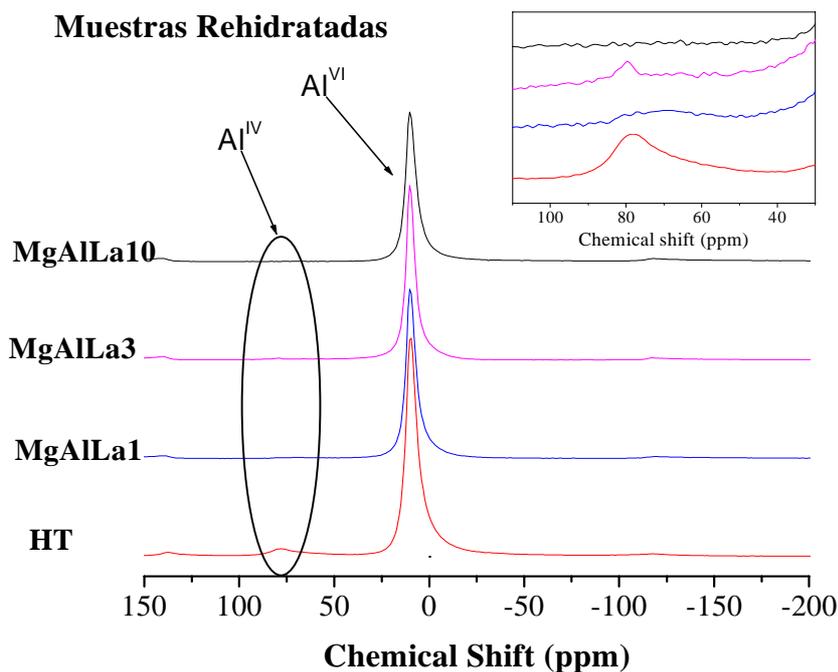


Figura III-29.-RMN (Al^{27}): HT MgAl; MgAlLa 1 y 10% de lantano; tiempo de restauración 6 h.

Con estas observaciones se puede suponer que de cierta manera moléculas de citral se coordinan con los átomos de Al^{IV} , permaneciendo fuertemente adsorbidos en el sólido. El mismo fenómeno sucedería con las moléculas de PS producidas en la reacción. La coordinación del material orgánico podría suscitarse por el oxígeno del grupo carbonilo o por los enlaces pi de las moléculas sobre los átomos de aluminio de baja coordinación provocando la inhibición del sólido.

Es lógico esperar que al incrementarse la temperatura de reacción, por ejemplo a la temperatura de reflujo de la acetona ($48^{\circ}C$), la molécula orgánica (citral) adquiera la suficiente energía para liberarse de éste sitio tetraédrico, permitiéndole reaccionar con las

moléculas de acetona activadas (enolato), dando como resultado un incremento en la velocidad de reacción como se observó en los eventos llevados a cabo a 48°C.

De igual manera, las moléculas de pseudoionona o DAA producidas y presumiblemente adsorbidas en el sólido, con la temperatura se separan del sólido liberando sitios catalíticos del sólido.

Es claro que con la presencia de lantano se inhibe la formación de sitios tetraédricos en el átomo de aluminio y que de cierta manera esto desfavorece la fuerte adsorción de las moléculas orgánicas en el sólido y por ende el parcial bloqueo de sitios activos.

Para confirmar ésta hipótesis sobre la adsorción de las moléculas orgánicas de citral y PS en los sitios tetraédricos de los materiales, se tomaron espectros de RMN de Al^{27} a muestras binaria y ternaria justo antes y después de reacción, figura III-30.

Como ya se ha mencionado, antes de iniciar la reacción de condensación a los materiales calcinados y rehidratados se les permite cierto tiempo de reposo para que recobren su estructura tipo hidrotalcita antes de ponerlos en contacto con la mezcla de reactivos. Para éste análisis y con el objetivo de observar la adsorción de las moléculas orgánicas en el sólido, a ambos materiales sólo se les permitieron 2 horas de restauración de su estructura. Razón por la cual ambos materiales presentan señales de coordinación tetraédrica justo antes de iniciar la reacción.

Como lo indica el incremento en la anchura de las señales de RMN tomadas a las muestras a una hora después de reacción, moléculas de citral y/o PS se encuentran adsorbidas en átomos de aluminio Al^{IV} confirmando así la suposición hecha anteriormente. Finalmente, resulta obvio que los sitios de coordinación octédrica no intervienen en el fenómeno de adsorción.

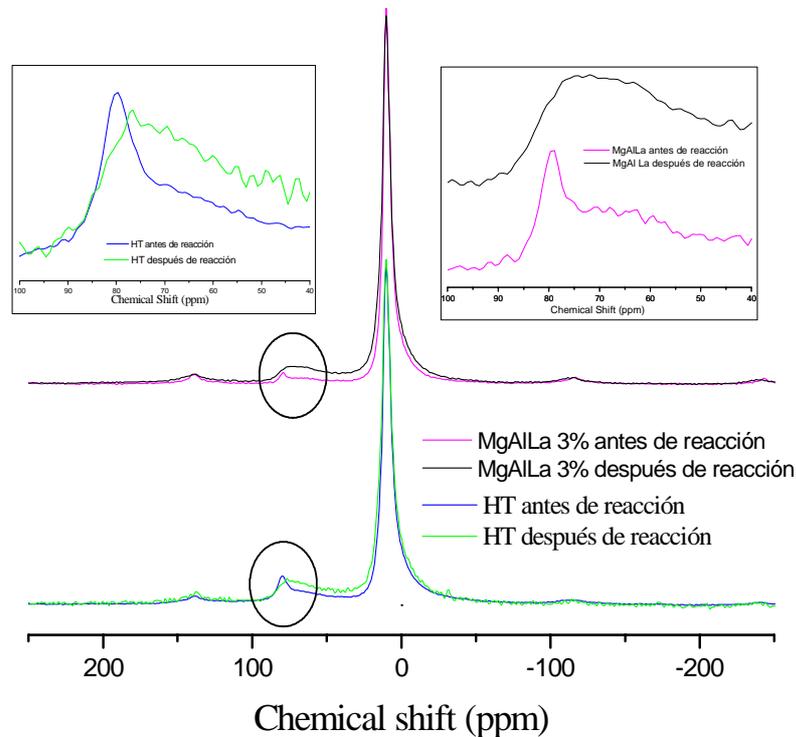


Figura III-30.-RMN(Al^{27}) antes y después de reacción; HT MgAl; MgAlLa 3% La; tiempo de restauración 3 h

III.8.5.-Desorción a Temperatura Programada (DTP) de CO_2

Teniendo en mente el objetivo de verificar la manera en que la presencia de lantano modifica las propiedades químicas (fuerza básica) del óxido mixto MgAl, se determinaron mediante la termodesorción de CO_2 la fuerza y concentración de sitios de los materiales MgAl y MgAlLa calcinados a 500°C .

El procedimiento para cada experiencia fue el siguiente: 400mg de una de las muestras calcinadas a 500°C por 4 horas se colocaron en un reactor tubular de cuarzo, bajo flujo de He (100cc/min) la muestra fue calentada hasta 500°C con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La temperatura se mantuvo a 500°C por 1 hora con la finalidad de eliminar de la muestra humedad y cualquier otra sustancia que pudo haberse adsorbido durante la carga de la muestra al reactor tubular. Después de este tiempo, el sistema se

enfrió hasta una temperatura de 120°C. Una vez estabilizado el sistema a esta temperatura, se procedió a saturar la muestra con una mezcla gaseosa de CO₂/He (5% de CO₂ en volumen), 10cc/min por 30 minutos. Después de este tiempo, se hizo fluir He (100cc/min) para eliminar CO₂ atrapado en las cavidades del sólido. El análisis se llevó a cabo incrementando la temperatura (10°C/min) hasta los 500°C bajo el flujo de He. La desorción de CO₂ de la muestra es monitoreada mediante un Detector de Conductividad Térmico (TCD) GOW-MAC modelo 20.

Para determinar si existe degradación de los sitios básicos de cada sólido catalítico, por efecto de la re-calcinación, los análisis de DTP para las muestras de MgAlLa 3 y 10 % se llevaron a cabo 2 veces más sin sacar la muestra del sistema de análisis, es decir, una vez que la experiencia de desorción culminó, el sistema es nuevamente enfriado a 120°C y saturado de CO₂ repitiendo el procedimiento de termodesorción. En lo que concierne al sólido binario, las experiencias sobre la muestra fueron 2, y una para MgAlLa 1% La.

En los diagramas de termodesorción de CO₂, se identifican tres zonas que indican de manera relativa la fuerza básica de los sitios del catalizador, esto es, se definieron tres regiones en función de la cantidad de energía térmica que se requiere suministrar a la muestra para que las moléculas de CO₂ se desprendan del sólido. Ésta diferencia en energía térmica se debe a la manera en que la molécula de CO₂ se quimisorbe en el sólido, como lo determinó Di Cosimo y col. [40] por la técnica de FTIR de CO₂ preadsorbido a temperatura ambiente y desorbido a temperaturas crecientes en sólidos de MgO promovidos con litio. Los investigadores señalan que, existen tres especies de CO₂ retenidas sobre la superficie del sólido: carbonato unidentado, carbonato bidentado y bicarbonato.

La formación del carbonato unidentado requiere de aniones oxígeno de baja coordinación (O²⁻), mientras que el carbonato bidentado se forma sobre pares ácido-base metal-oxígeno (Mⁿ⁺-O²⁻, M = Mg²⁺, Al³⁺ o La³⁺), Finalmente, la formación del bicarbonato involucra a grupos OH⁻ superficiales. Así mismo, en otro trabajo de investigación [36] reporta la siguiente figura III-32 donde es clara la diferencia en la fuerza de adsorción de cada una de las especies de CO₂ mencionadas.

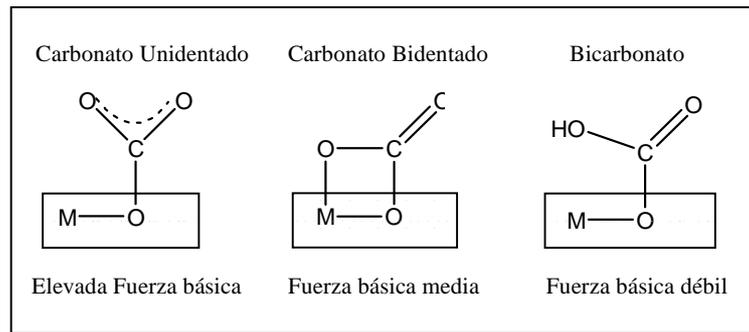


Figura III-31.- Especies de CO₂ adsorbidas en el sólido Catalítico [36]

Bajo estos criterios definimos el intervalo de temperatura de desorción de 120 a 300°C como la región de sitios con fuerza básica débil; de 300-450°C de fuerza básica media; finalmente la región de más de 450°C como de sitios con basicidad fuerte.

Así, por ejemplo la muestra de MgAlLa (10%La), figura III-32, posee los tres tipos de fuerza básica, siendo los sitios fuerza media los de mayor concentración, seguidos de lo sitios de basicidad fuerte. En menor grado se observan sitios de fuerza básica débil. Además si consideramos que el área bajo la curva de cada una de las señales esta relacionada directamente con la cantidad de moléculas de CO₂ desorbidas y que por cada sitio básico se adsorbe una molécula de bióxido de carbono, se calculó la concentración de sitios básicos en cada región

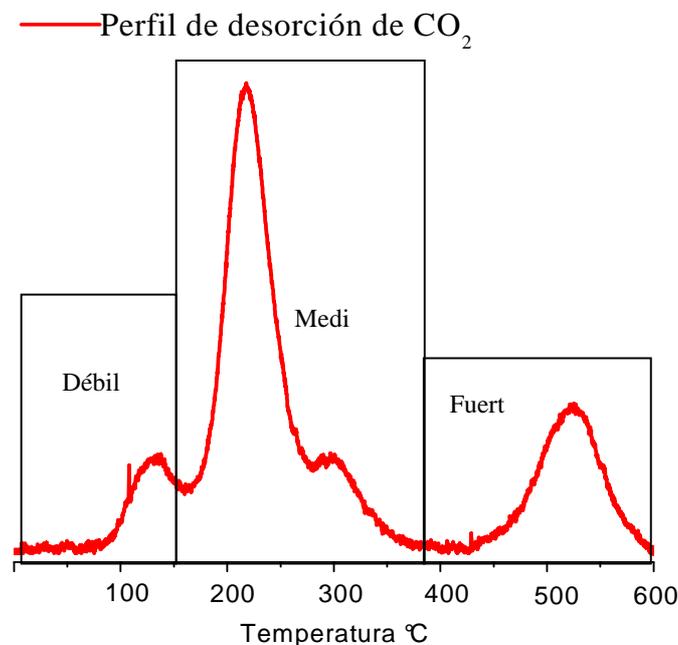


Figura III-32.-DTP de CO₂ MgAlLa 10% La.

Mediante la descomposición de cada uno de los perfiles de termodesorción de CO₂ se determinó la concentración de sitios de naturaleza débil, media y fuerte (por gramo y por metro cuadrado de área específica). Los resultados se resumen en la tabla III-5.

Catalizador Calcinado a 480°C	Basicidad Débil (μ mol/m ²)	Basicidad Media (μ mol/m ²)	Basicidad Fuerte (μ mol/m ²)	Basicidad total (μ mol/g)	Basicidad total (μ mol/m ²)
HT	0.017	1.15	0.000	182	1.17
HT'	0.013	1.12	0.000	176	1.13
MgAlLa, 1%La	0.025	0.50	0.000	118	0.52
MgAlLa, 3%La	0.317	1.97	0.052	293	2.34
MgAlLa', 3%La	0.026	1.88	0.033	243	1.94
MgAlLa'', 3%La	0.026	1.88	0.028	242	1.93
MgAlLa, 10%La	0.160	0.84	0.290	179	1.30
MgAlLa', 10%La	0.220	1.60	0.000	261	1.90
MgAlLa'', 10%La	1.70	1.30	4.20	187	1.30

Tabla III-5.- Resultados de DTP de CO₂ de los óxidos mixtos MgAl y MgAlLa, 3 y 10% La.

Es interesante observar que el sólido ternario con 10% de lantano presente una señal intensa de desorción de CO₂ a 500°C, figura III-33 (A). Lo que habla de una fuerte basicidad de este sólido.

Los análisis de DTP repetitivos sobre la misma muestra, figuras III-33 (B) y (C) respectivamente, muestran que la señal de desorción a 500°C desaparece en su totalidad, mientras que las señales de basicidad media (220°C) son menos claras y en el caso mas extremo de ser una señal bien definida pasa a ser un hombro de la señal de mayor intensidad (318°C).

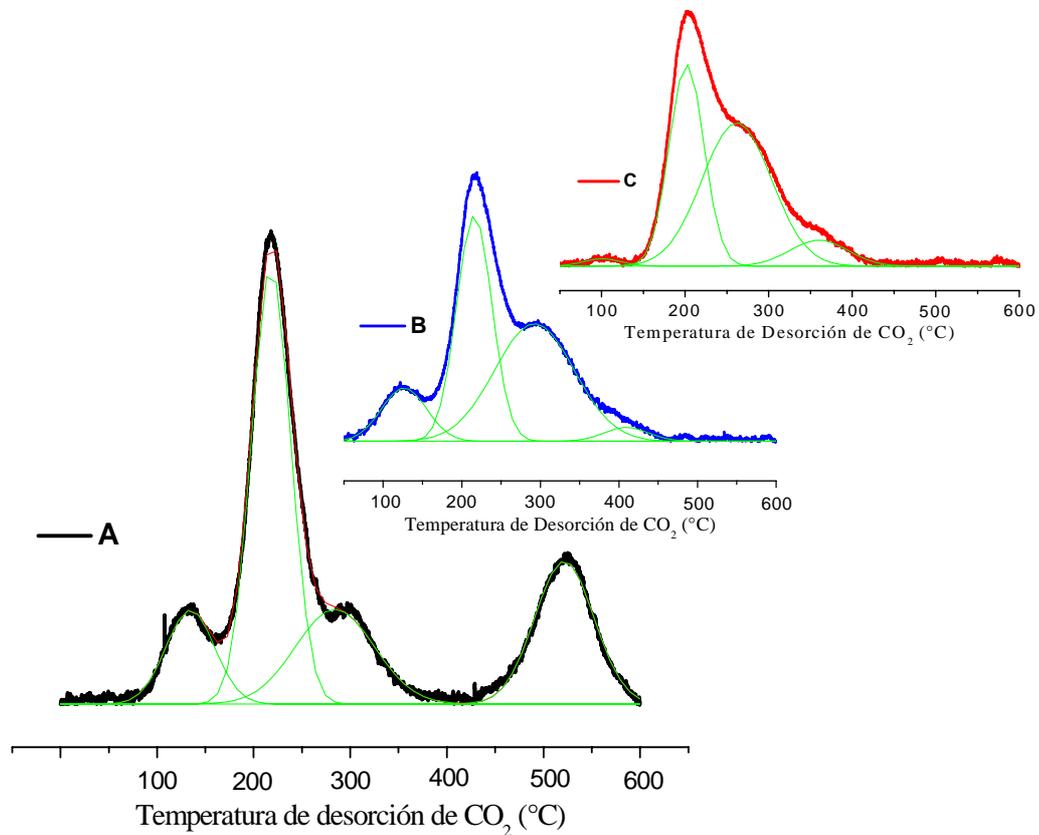


Figura III-33.-DTP de CO₂ MgAlLa 10% La.

En cuanto a la señal de basicidad débil y alta, es claro que esta comienza a desaparecer conforme el material es sometido al análisis en repetida ocasiones.

La muestra ternaria MgAlLa 3%La, figura III-34, presenta perfiles similares a los exhibidos por la muestra con 10% de lantano. Sin embargo, la diferencia más importante se advierte a los 500°C donde la señal es de menor intensidad y no esta bien definida. En lo que respecta a las señales correspondientes a basicidad media y débil perfiles análogos son advertidos. De igual manera, al repetir el análisis sobre la misma muestra, la señal adjudicada a basicidad débil y alta desaparece por efecto de someter al sólido en repetidas ocasiones a la temperatura de 500°C.

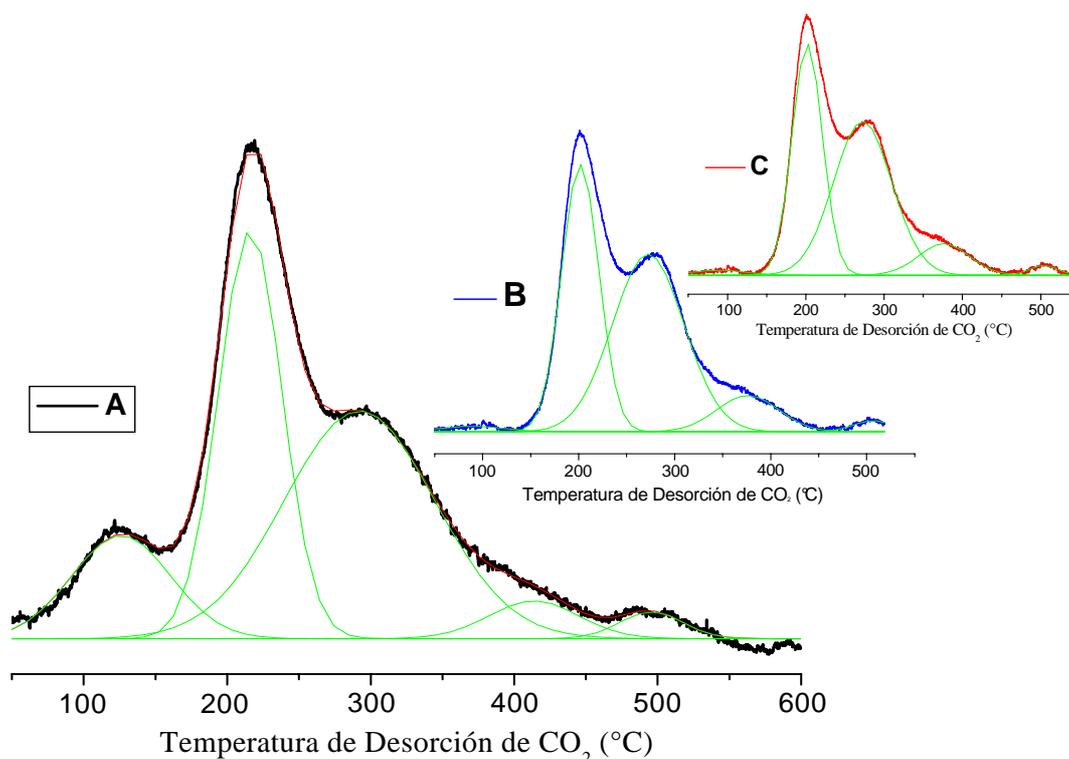


Figura III-34.-DTP de CO₂ MgAlLa 3% La.

Por último, en la muestra binaria MgAl, en el perfil de DTP de CO₂ figura III-35 (A) y (B), sólo se identifican señales propias de basicidad media y en mucho menor grado de basicidad débil. Cuando el análisis es nuevamente repetido sobre la misma muestra, figura III-35 (B), la concentración de sitios débiles disminuye.

Es importante señalar que si bien es cierto que con los materiales calcinados no se lleva a cabo la reacción de condensación aldólica, sí se observa un efecto importante en la densidad de sitios básicos de distinta naturaleza presentada por los materiales con lantano. En cada uno de los análisis de DTP de CO₂ realizados, es claro que los sitios de basicidad media son los de mayor concentración en cada uno de los sólidos.

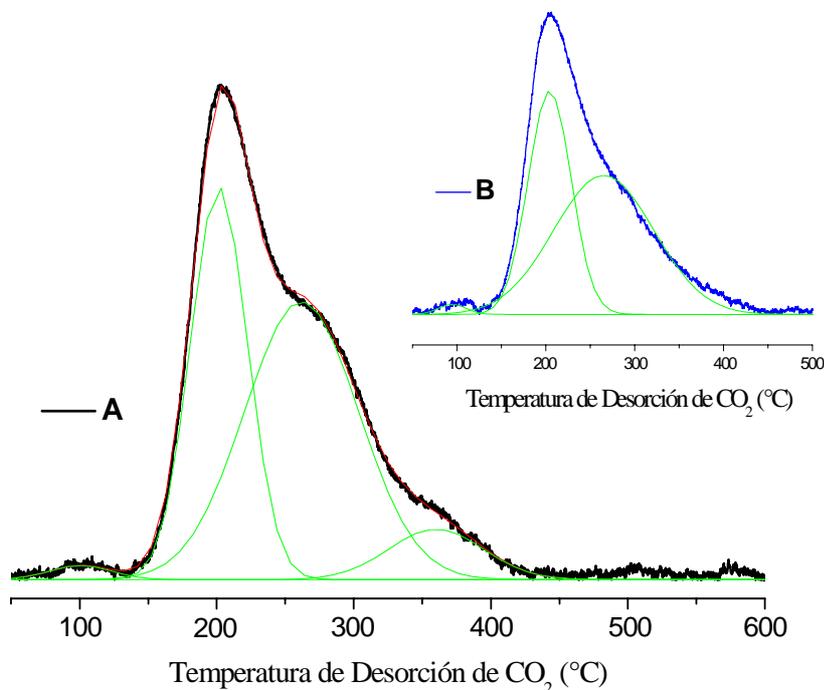


Figura III-35.-DTP de CO₂ MgAl.

III.8.6.-Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para verificar si existe una relación directa entre la topografía (características superficiales) y la morfología (la forma y el tamaño de las partículas) de los materiales binario y ternario, con las propiedades catalíticas de éstos materiales se llevó a cabo el análisis de MEB a muestras de los sólidos HT y MgAlLa en su fase original, calcinada a 480°C y rehidratada. Las imágenes fueron tomadas en un Microscopio Electrónico de Barrido, Carl Zeiss modelo EM-910.

En general, resulta interesante observar que la hidrotalcita MgAl sintetizada bajo el método descrito de co-precipitación, presente una morfología que da la apariencia de capas superpuestas una sobre otra, figura III-36.

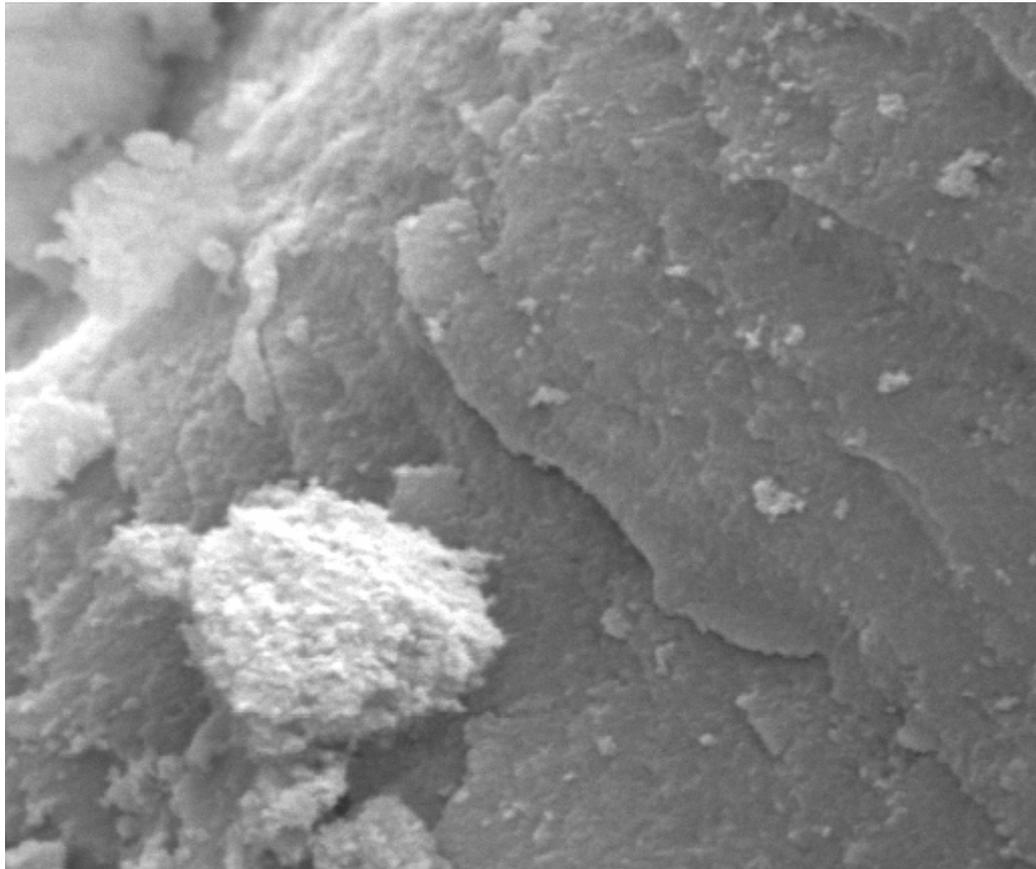


Figura III- 36.- Micrografía de SEM del material MgAl (10,000X).

En esta micrografía, bordes de hojas muy delgadas se pueden apreciar de manera clara, además, pequeños cúmulos de restos del mismo material se encuentran depositados sobre la superficie laminar. Además, la nula o muy baja porosidad del material nos habla de la baja área superficial específica del mismo, como se determinó por fisisorción de N_2 .

Por su parte, el material ternario MgAlLa, 3%La, también sintetizado por el método de co-precipitación a baja saturación, presenta una apariencia de hojuelas sobrepuestas una sobre la otra. La baja o nula porosidad y su superficie irregular se hacen evidentes también, figura III-37. Se pueden apreciar pequeños fragmentos de restos del mismo material depositados sobre la superficie irregular.

En cada una de las imágenes no se aprecian morfologías diferentes a las observadas en el grano, lo que nos indica cierto grado de homogeneidad del material.

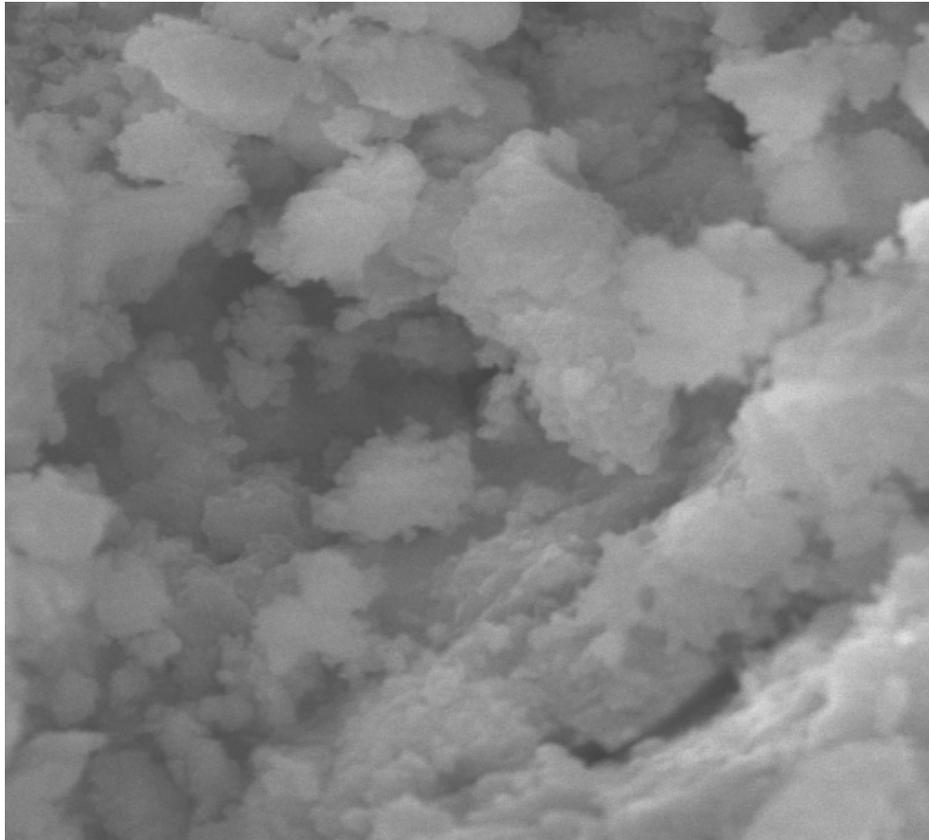
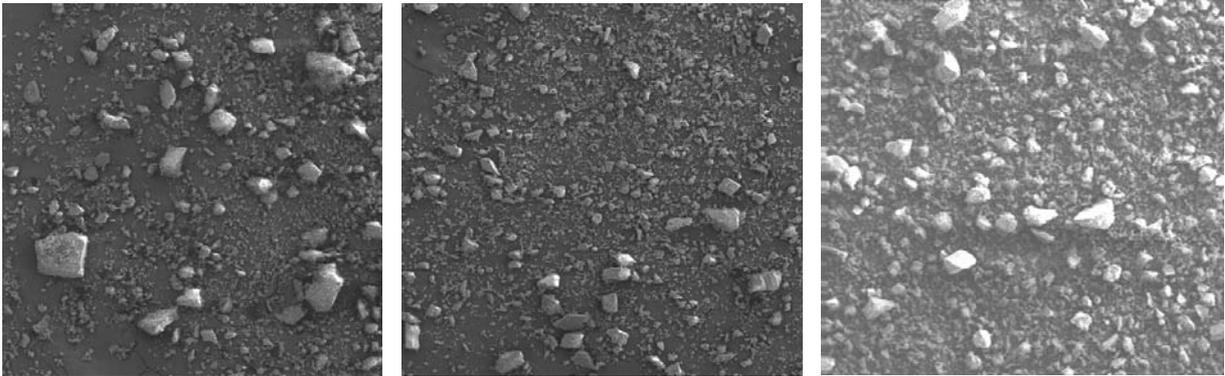


Figura III-37.- Micrografía de SEM del material MgAlLa, 3%La (10,000X).

Para valorar cambios en la morfología o topografía de cada uno de ambos materiales por efectos de los procesos de calcinación y de rehidratación, se obtuvieron imágenes de los materiales binario y ternario en cada una de estas facetas a distintas ampliaciones, 50, 350, 2000 y 5000x.

50x

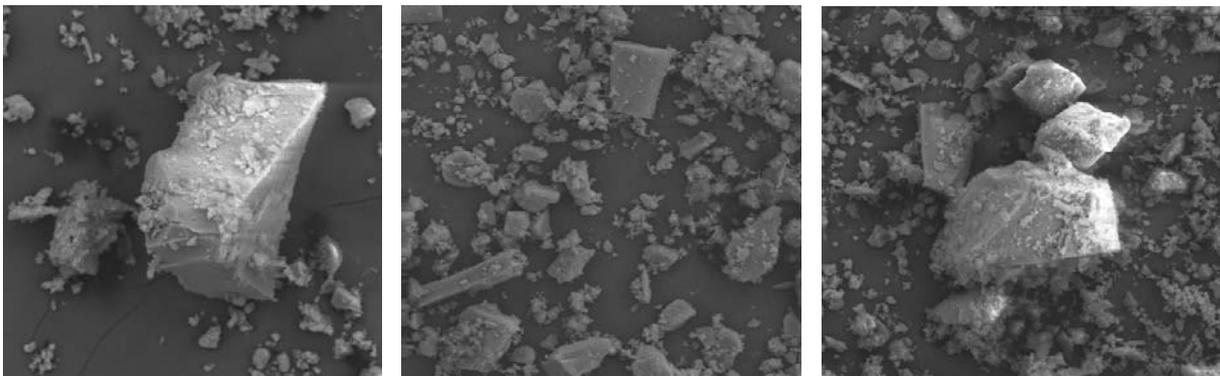
A estas ampliaciones se observa un panorama general del tamaño de granos de los materiales binario y ternario sus fases original, calcinada y rehidratada respectivamente, figuras III-38-40.



Figuras III-38-40.- Micrografías (50x) de MgAlLa (HT): seca a 120°C (izquierda), calcinada a 480°C (centro) y rehidratada (derecha).

350x

Con este grado de amplificación se observa de mejor manera como se ve afectado principalmente el tamaño de los granos de los materiales por el efecto del proceso de calcinación y de rehidratación. Figuras III-41-43.



Figuras III-41-43.- Micrografías (250x) de MgAlLa (HT): seca a 120°C (izquierda), calcinada a 480°C (centro) y rehidratada (derecha).

2000x

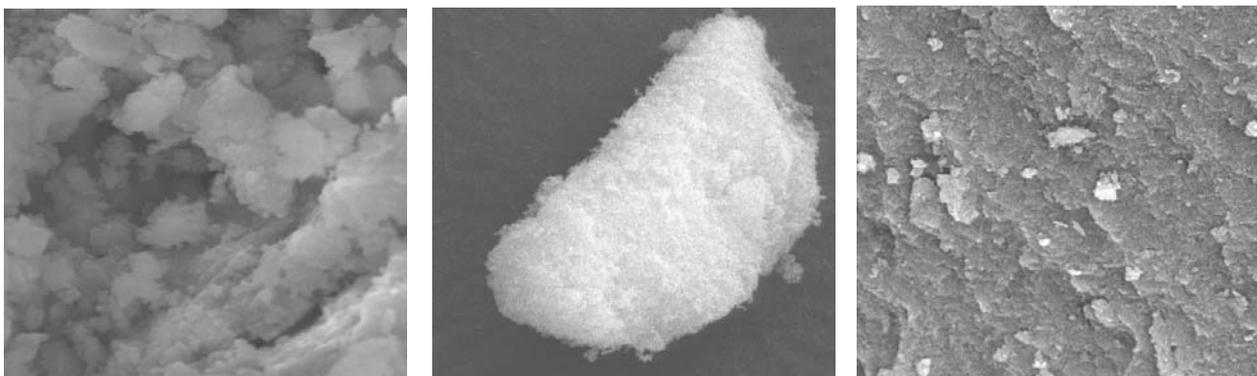
Con estos aumentos, surgen a la vista diferencias importantes en los materiales calcinados, figuras III-44-46. Bajo el proceso de calcinación, los materiales adquieren un aspecto esponjoso que hace pensar en un material poroso de un área superficial específica mayor que la presentada por las muestras de apariencia uniforme laminar y escamosa de las muestras binaria y ternaria respectivamente.



Figuras III-44-46.- Micrografías (2000x) de MgAlLa (HT): seca a 120°C (izquierda), calcinada a 480°C (centro) y rehidratada (derecha).

5000x

Finalmente, con éste grado de magnificación de las imágenes, se puede distinguir que las morfologías iniciales de láminas y de hojuelas de las muestras binaria y ternaria, respectivamente, se pierden al someterse al proceso de calcinación a 480°C, resultando un material de apariencia esponjosa. Cuando el sólido calcinado es rehidratado, éste adopta nuevamente una apariencia no porosa y escamosa, en el caso de la muestra de MgAlLa, al parecer más compacta que los sólidos originales, figuras III-47-49.



Figuras III-47-49.- Micrografías (5000x) de MgAlLa (HT): seca a 120°C (izquierda), calcinada a 480°C (centro) y rehidratada (derecha).

De forma general, se puede decir que ambos materiales sufren un cambio morfológico de características similares ante los procesos de calcinación y rehidratación. Así, cuando los materiales binario y ternario son calcinados a una temperatura de 480°C

por 4 horas en flujo de aire, la apariencia de capas y hojuelas apiladas una sobre otra, se pierde y sólo se observa un sólido esponjoso en ambos casos, figuras II-61,64, 67 y 70. De cierta manera, si fijamos la atención en las figuras III-38 y 39, se aprecia una disminución en el tamaño de los granos de los materiales como resultado de la calcinación.

Por otra parte, cuando el sólido calcinado es sometido al proceso de rehidratación, la morfología esponjosa desaparece dando origen a un material escamoso y en apariencia más compacta respecto del material original, figuras II-48 y 491.

Si contrastamos estas observaciones con los resultados texturales, más específicamente con el área superficial específica de ambos materiales calculada por el método de BET, podemos formular lo siguiente: al poseer ambos materiales originales una morfología de capas y hojuelas y carecer de porosidad, su área específica es relativamente pequeña ($\sim 90-100 \text{ m}^2/\text{g}$). Cuando son sometidos al proceso de calcinación, éstos adquieren un aspecto esponjoso que da la apariencia de porosidad, fenómeno que va acompañado de un incremento en el área superficial ($\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$). Por último, cuando los sólidos calcinados son sometidos a la rehidratación, después de permitir el tiempo suficiente de restauración, adquieren una apariencia más compacta de escamas más que de láminas u hojuelas y muy baja porosidad. Esto repercute en el área superficial sobretodo del material ternario ($\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$).

III.9.-CONCLUSIONES

Evaluación catalítica y condiciones de reacción.

En la primera etapa de éste capítulo, se encontró que dentro de los materiales de naturaleza química básica, los sólidos binario MgAl y ternario MgAlLa, sometidos al proceso de calcinación-rehidratación, fueron los catalizadores con las propiedades (texturales, cristalinas y químicas) adecuadas para llevar a cabo, en buena extensión, la reacción de condensación aldólica entre las moléculas de acetona y citral en fase líquida.

Si se considera que la abstracción de uno de los protones alfa al carbonilo de la molécula de acetona, por el catalizador, es la etapa limitante de la reacción, experimentalmente se verificó y corroboró que los materiales tipo hidrotalcita cuya capa aniónica esta conformada por grupos carbonatos no poseen la cualidad química (fuerza básica) adecuada para activar las moléculas de acetona y dar inicio a la reacción de condensación. Por lo que la poca actividad presentada por éste sólido, se atribuye a los escasos grupos hidroxilo presentes en la capa aniónica. En éste punto salió a relucir la importancia del efecto memoria característico de los materiales tipo hidrotalcita ya que aprovechando ésta cualidad, se logró intercambiar los elementos de la capa aniónica de la estructura original de hidrotalcita (carbonatos) por grupos hidróxido (cuya superior fuerza básica es la adecuada para formar un enolato a partir de acetona) introducidos a la estructura por la rehidratación del material previamente calcinado a 480°C.

El cambio de las especies químicas de la estructura cristalina se verificó al observar desplazamientos en las señales endotérmicas de los análisis termogravimétricos y térmico diferencial.

En este sentido, se identificó la importancia de utilizar un porcentaje en exceso de agua (130% en peso para ambos sólidos) para asegurar la restauración de la estructura y de los sitios activos de los materiales binarios y ternarios. Además se verificó la influencia en la actividad catalítica y a la selectividad, del tiempo que se le concede al sólido después de hidratarlo para la restauración de la estructura antes de ponerlo en contacto con los reactivos.

En cuanto a las condiciones de reacción, se concluye que la temperatura de reacción es un parámetro que afecta de manera positiva la velocidad de reacción al favorecer los fenómenos de desorción de citral y de PS del sólido catalítico, así como la solubilidad de éstas moléculas orgánicas en el medio de reacción.

Al incrementarse la concentración de citral en el medio de reacción, la velocidad de formación de PS se ve desfavorecida. Esto conduce a sugerir que el exceso de material orgánico bloquea los sitios catalíticos dificultando el paso de las moléculas de acetona hacia los centros activos. De aquí, hay que apuntar a que al favorecerse la desorción de las moléculas orgánicas de la superficie del sólido, por efecto de la temperatura, se inhibe la desactivación catalítica. Por lo que se plantea que los sólidos ternario y binario no presentan desactivación por fenómenos de envenenamiento y/o sinterizado, sólo existe inhibición de los sitios activos por el bloqueo de éstos por las moléculas orgánicas fuertemente adsorbidas en sitios de baja coordinación, como se presentó en el análisis de RMN.

En ellos, se encontró que la presencia de lantano minimiza la formación de los átomos de aluminio de baja coordinación, durante el proceso de restauración de la estructura de hidrotalcita, evitando que las moléculas orgánicas de citral y pseudoionona se absorban fuertemente en el sólido. Ésta es una de las razones por la cual a temperatura ambiente el sólido ternario continua presentando actividades del 100% de conversión, mientras que el sólido binario sólo del 60% de conversión en tiempos largos de reacción.

En cuanto a la actividad del sólido ternario, la carga de lantano en el catalizador no influye de manera importante en la actividad catalítica y la selectividad. Ya que al incrementarse la cantidad de lantano en el catalizador de 1 a 3 y 10% en peso, la actividad catalítica y la selectividad no se ven beneficiadas como podría pensarse. Éste nos conduce a pensar que la función primordial del lantano en el sólido ternario es el de evitar la formación de sitios de baja coordinación, inhibiendo el bloqueo de sitios activos. Además, compartiendo la idea planteada por Angelescu [5], se tiene la teoría de que la presencia de lantano en la estructura de las hidrotalcitas rehidratadas adsorbe vapor de agua y sobretodo CO_2 del medio ambiente, protegiendo de ésta manera los sitios activos del sólido antes de entrar en contacto con los reactivos.

Por último, en la reacción de condensación aldólica entre acetona y una mezcla de aldehídos (cital y cinamaldehído) utilizando el catalizador ternario, la condensación del cinamaldehído con la acetona se ve favorecida, a pesar de que el cital es un aldehído de mayor reactividad.

Características estructurales.

En el sólido ternario MgAlLa, original y activado (calcinado-rehidratado), la estructura cristalina tipo hidrotalcita no se ve afectada por la presencia de La en sus parámetros de red. Como se determinó por difracción de rayos X, los parámetros cristalinos característicos de la estructura de hidrotalcita (MgAl) no son modificados de manera importante por la incorporación de lantano. Esto refuta la hipótesis de que el lantano tomaría sitios ocupados por los átomos de aluminio y que por ser el lantano un catión trivalente de mayor tamaño, en comparación con el aluminio, alteraría los parámetros de red de la estructura y se presentarían segregados de aluminio en forma de óxido. Esto llevó a sugerir que el lantano forma segregados sobre la superficie de la estructura cristalina de la hidrotalcita. En principio, se especuló que para el caso del material con el 1% de lantano, las modificaciones en la estructura no pudieran ser detectadas por DR-X por la baja cantidad de lantano en el material ternario. Sin embargo, lo mismo sucedió con los sólidos ternarios con cargas de lantano del 3 y 10%. Finalmente, señales de La_2O_3 , determinados por DR-X, confirman la idea de que el lantano forma segregados sobre la superficie de la hidrotalcita.

Características texturales.

Si consideramos que el sólido ternario, calcinado y rehidratado, posee un área superficial de la mitad del área presentada por el sólido binario y que con éste se lograron obtener las conversiones máximas (<95%) en menor tiempo de reacción, podemos concluir que el material MgAlLa (calcinado y rehidratado) ostenta una densidad mayor de sitios activos por unidad de área que el sólido binario.

Además si tomamos en cuenta que el diámetro promedio de poro del material ternario, calcinado y rehidratado, es mas de cuatro veces mayor que el que presenta el material binario (ambos calcinados y rehidratados), podemos afirmar que la transferencia

de los reactivos a los centros activos y de los productos hacia la solución, es cuatro veces más favorable en el sólido ternario.

Desactivación catalítica

En este sentido, bajo las condiciones de reacción, no se detectó desactivación catalítica por los fenómenos de envenenamiento o sinterizado. Sin embargo, cuando la concentración de moléculas de citral aumentó, se observó una disminución en la velocidad de reacción. Lo que corroboró la existencia de la inhibición de los sitios catalíticos debido a la fuerte adsorción de las moléculas de citral y pseudoionona sobre átomos de aluminio de coordinación tetraédrica, los cuales son comunes en la estructura de hidrotalcita MgAl. Tales sitios de baja coordinación se ven desfavorecidos por la presencia de los átomos de lantano, por lo que en los sólidos ternarios al no existir los sitios de baja coordinación, la fuerte adsorción de estas moléculas se ve neutralizada y se refleja en la mayor actividad catalítica, sobre todo a temperatura ambiente.

Perspectivas.

1.- Explorar la posibilidad de llevar a cabo la reacción de condensación con el catalizador ternario MgAlLa en un sistema de reacción batch a una mayor temperatura de reacción. Buscando con ello que se favorezca la condensación de las moléculas de citral y acetona por el efecto de la presión autógena generada en el sistema.

2.-Estudiar el efecto sobre la velocidad de reacción al modificar el orden de adición de los reactivos. Esto es, si consideramos que la formación de un enolato, a partir de las moléculas de acetona, es la etapa limitante de la reacción de condensación y que la presencia de las moléculas de citral impiden en cierto grado que las moléculas de acetona alcancen los centros activos, se esperaría que al poner en contacto a la acetona con el catalizador se beneficiaría la formación de enolatos. Posteriormente, después de algún tiempo de reacción de la acetona, se adicionaría el citral al sistema de reacción. Como se sabe, el ataque nucleofílico de un enolato hacia un aldehído es inmediato por lo tanto, con este procedimiento se beneficiaría la velocidad de formación de pseudoionona.

El inconveniente de éste procedimiento se debería a que se incrementaría la reacción de autocondensación de acetona.

3.-Explorar si la reacción de condensación entre las moléculas de acetona y citral se suscita en el sólido catalítico o en el seno del líquido en el sistema de reacción una vez que se ha formado el enolato a partir de las moléculas de acetona en los centros catalíticos. Esto es, se pretende que al poner en contacto a la acetona con el sólido catalítico se forme el enolato, una vez suscitado esto, se retira el sólido del sistema de reacción y se adiciona el citral. Se esperaría que la reacción se lleve a cabo, comprobando que en la reacción de condensación la función del sólido catalítico se reduce a la formación de los enolatos.

CAPITULO IV.-Síntesis de β -Ionona (Catálisis heterogénea)

IV.1.-Resumen.

El valor comercial e interés científico de la β -ionona se mencionaron en la parte introductoria del presente trabajo. En este capítulo, se muestra el desarrollo de la investigación concerniente a la reacción de ciclización de PS para la obtención de β -ionona.

Para llevar a cabo esta reacción, se realizó un análisis sobre el mecanismo de formación de la β -ionona a partir de la PS y de los requerimientos de acidez del sistema. De acuerdo a los resultados, se planteó la hipótesis que señala que para poder realizar esta reacción de ciclización, el sistema sólido requiere poseer sitios ácidos Lewis débiles, para la adsorción de la molécula de PS en la superficie catalítica y Brönsted fuertes para la ciclización de la PS adsorbida.

Bajo ésta premisa y buscando cumplir con el objetivo general de ésta investigación, se sintetizaron y probaron catalizadores sólidos cuyas características y cualidades químicas ácidas, ya han sido demostradas en diferentes trabajos de investigación y por ende se suponen las adecuadas para que la reacción de ciclización de PS se suscite bajo condiciones de reacción específicas.

Es importante señalar que de varios sólidos catalíticos probados, sólo la resina sulfonada (amberlyst-15) presentó actividad catalítica dirigida hacia los productos de interés. Los productos alfa y beta ionona se formaron en buena cantidad, siendo alfa ionona el producto mayoritario.

De acuerdo a los resultados, se concluye que materiales ácidos (sulfatados o fluorados) no poseen las características adecuadas para que, en fase líquida, lleven a cabo reacciones de isomerización y/o ciclización. Mientras que las especies de iones sulfonilo del amberlyst-15, tiene la cualidad de actuar de manera similar al ácido sulfúrico en un sistema de reacción en fase líquida bajo condiciones de reacción moderadas.

IV.2.- Antecedentes Bibliográficos.

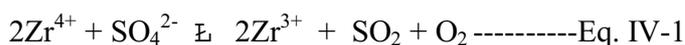
En la actualidad y desde los inicios de la catálisis heterogénea, debido al papel trascendental que el petróleo ha desempeñado dentro de la industria energética y de la petroquímica, la mayoría de las investigaciones se han desarrollado en torno a la catálisis de naturaleza ácida. La meta siempre se había enfocado en mejorar los procesos de refinamiento y tratamiento de los derivados de éste hidrocarburo. Así por ejemplo, se desarrollaron sistemas catalíticos como zeolitas sulfonadas, alúminas cloradas y fluoradas, circonias y titanias sulfatadas o tungstatadas y algunos sistemas más elaborados como resinas sulfonadas (amberlyst-15) [37].

A través de técnicas de caracterización como el de titulación (indicadores Hammett $H_0 < 16.04$) y mediante la evaluación en reacciones de isomerización para determinar la fuerza ácida, a algunos de estos sólidos se les denominó súper-ácidos [38]. De acuerdo a esto, varios trabajos de investigación manifiestan que los sólidos presentan un comportamiento catalítico similar al del ácido sulfúrico en sistemas de reacción. Lo anterior abrió nuevas perspectivas en la utilización de sólidos catalíticos en reacciones que involucran ácidos inorgánicos muy fuertes, sobre todo en lo que respecta a la síntesis de compuestos para la industria de químicos finos, donde la utilización de soluciones de ácidos inorgánicos es una práctica común. En este ámbito, la mayoría de los sistemas han encontrado aplicación en reacciones de isomerización y desintegración de hidrocarburos en fase gas a elevadas temperaturas.

En el desarrollo de los materiales ácidos, desde hace más de 25 años se demostró que la sulfatación de óxidos como ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , es una forma de aumentar considerablemente la acidez superficial de los sistemas y por ende su actividad catalítica [35].

En la síntesis de éstos sólidos, el óxido metálico a sulfatar es sintetizado por precipitación y después de ser lavado y secado, se trata con una solución de H_2SO_4 . Por lo que una variable importante de la síntesis es la molaridad de la solución de H_2SO_4 , ya que la formación de un mayor número de sitios con acidez muy fuerte es función directa de la concentración de ácido sulfúrico de la solución impregnante [38].

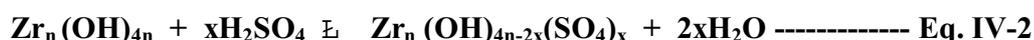
La temperatura de calcinación es también una variable importante para las propiedades texturales y ácidas, regularmente el sólido sulfatado es secado y calcinado a temperaturas de entre 500-650°C. Sin embargo, es importante notar que a temperaturas mayores a 650°C las especies sulfatadas comienzan a descomponerse de acuerdo a la siguiente reacción.



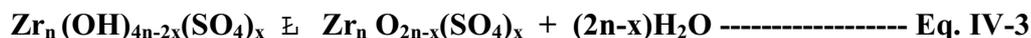
La actividad catalítica de los sistemas sulfatados se ve favorecida debido a que la sulfatación afecta de manera directa la estructura cristalina de los óxidos, por ejemplo, en el caso de ZrO_2 , la presencia de sulfato altera la transformación de la fase tetragonal a monoclinica y de anatasa a rutilo para TiO_2 , requiriendo mayor temperatura para verificar las transformaciones. La baja cristalinidad de los óxidos debida a que muestras con sulfatos son fracturadas, originando partículas muy finas, es una de las razones por las que las muestras sulfatadas presentan áreas específicas mayores a aquellas que no fueron tratadas, lo que se traduce en un efecto positivo en la actividad catalítica de los sólidos [38].

Por otra parte, se ha demostrado que se obtiene un sólido sulfatado con mejores propiedades catalíticas al partir de hidróxido de circonio más que de óxido de circonio [42]. Entonces se asume, como una primera aproximación, que la formación de sitios ácidos involucra una reacción química de dos pasos, entre grupos hidróxilo del hidróxido de circonio y H_2SO_4 adsorbido de acuerdo a los pasos siguientes [42].

Primer paso: impregnación-secado.



Segundo Paso: Calcinación arriba de 400°C.



La presencia de los aniones SO_4^{2-} en la red de circonia puede explicar la resistencia al sinterizado y la estabilización de la fase tetragonal.

En lo que concierne al origen del incremento de la acidez, muchos autores proponen que la elevada fuerza ácida se debe al incremento en el número y fuerza de los sitios ácidos de Lewis. Así por ejemplo, Yamaguchi [41], propone que cualesquiera que fueren los materiales sulfatados, una vez que ellos son oxidados en la superficie del óxido metálico, se forma un complejo sulfurado según la figura IV-1. La habilidad de éste complejo para acomodar electrones provenientes de una molécula básica, lo hace actuar como un sitio ácido de Lewis fuerte.

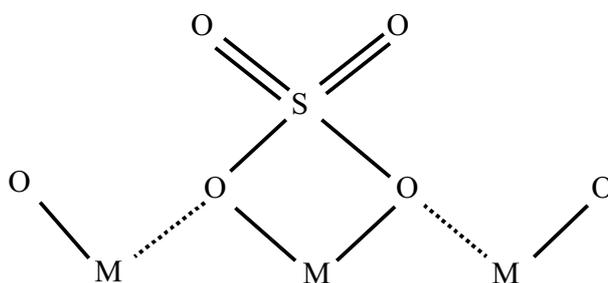


Figura IV-1.- Estructura de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (propuesta por Yamaguchi [41]).

Por otra parte, Arata e Hino [42] propusieron una estructura diferente para los sitios activos. En ella sale a relucir la existencia de puentes de sulfatos entre átomos de circonio, figura IV-2. En éste modelo la formación de sitios ácidos tipo Brönsted provenientes de sitios Lewis por la adsorción de moléculas de agua es una característica importante ya que la presencia de sitios Brönsted permite que se lleven a cabo reacciones a temperaturas menores a la misma velocidad de reacción a las que ocurren las reacciones con catalizadores sin éste tipo de sitios.

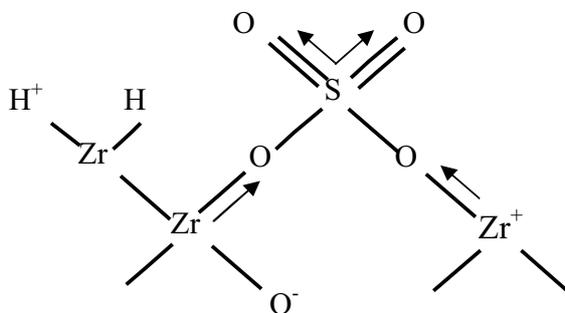
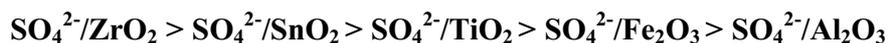


Figura IV-2.- Estructura de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (propuesta por Harata [42]).

El modelo también considera el rol del metal. El cual indica, indudablemente, que hay una correlación directa entre la fuerza ácida del sólido $\text{SO}_4^{2-}/\text{MO}_2$ y la electronegatividad del metal, observándose la siguiente tendencia en la fuerza ácida:



Finalmente, explorando nuevas formas de incrementar la fuerza ácida y la estabilidad de los óxidos sulfatados, se han estudiado sistemas más complejos, en los que se ha observado que la introducción de pequeñas cantidades de WO_3 sobre $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ no sólo incrementa la fuerza ácida del catalizador, si no que específicamente aumenta la acidez Brönsted [43].

Bajo estos antecedentes se puede concebir que la preparación de sólidos sulfatados no es una tarea trivial.

En lo que respecta a las alúminas fluoradas, después de la fluoración el cambio principal provocado en la alúmina radica en el aumento en la acidez Brönsted superficial debido al efecto inductivo causado por la electronegatividad del flúor, figura IV-3. El flúor propicia la sustitución estequiométrica de grupos OH y prácticamente no tiene efecto sobre las propiedades texturales de los sólidos. La sustitución de grupos hidrófilo por Flúor causa la disminución de sitios Brönsted pero el incremento de la fuerza ácida de los grupos remanentes debido al efecto inductivo provocado por la electronegatividad del Flúor.

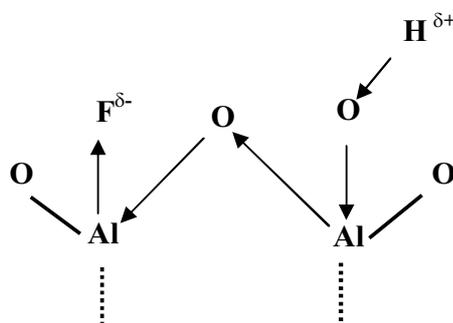


Figura IV-3.- Efecto del flúor en las propiedades electrónicas de la alúmina.

Éste efecto hace a los materiales fluorados indicados para las reacciones de desintegración de hidrocarburos, isomerización, alquilación y dealquilación además de las reacciones de polimerización, donde sitios Brönsted fuertes son requeridos.

En lo que concierne a la síntesis de β -ionona con catalizadores sólidos, pese a los buenos resultados de varios materiales sólidos en reacciones de isomerización de hidrocarburos, pocos trabajos han sido desarrollados en éste tema. Investigadores chinos como Li Chun-bo del departamento de ingeniería química de la universidad de Shanghai [7] y Zhao Zhonglong y Hu Yuan del departamento de química de la universidad de Anhui [8] son algunos de los pocos investigadores que han reportado haber obtenido iononas a partir de pseudo-ionona con sistemas catalíticos sólidos en fase líquida.

Por una parte, Chun-bo manifiesta conversiones del 54.4% y selectividades del 76% hacia β -ionona con un sistema complejo ($\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{HZSM-5}$). Mientras que Zhonglong sintetizó una ionona a partir de la ciclización de la pseudo-ionona con el catalizador súper-ácido TiO_2/SO_4 logrando rendimientos del 70.8%.

Además, Corma y col. [4] bajo la meta de sintetizar α , β -iononas en una sola etapa, partiendo de citral, se enfocaron en catalizadores heterogéneos ácido-básicos (alúminas fosfatadas ALPO). Pretendieron aprovechar las propiedades básicas de este tipo de catalizador para obtener la pseudo-ionona (PS), a partir de la reacción de condensación de acetona y citral, y una vez formada esta, sobre la función ácida del mismo sólido llevar a cabo la reacción de ciclización de la PS y obtener β -ionona en un solo paso. Sin embargo, pese a la congruencia de la hipótesis, el catalizador con propiedades ácido-básicas presentó baja actividad y selectividad hacia la formación de la PS.

Objetivos

Expuestas las cualidades catalíticas de los sólidos sulfatados y fluorados y de acuerdo a los requerimientos de acidez de la PS para su ciclización, se pretende que con estos sistemas catalíticos se pueda lograr la síntesis de β -ionona, bajo condiciones de reacción moderadas.

Para ello, en el desarrollo de éste capítulo se exploraron diferentes rutas para acceder a la β -ionona.

La primera de ellas consistió en encontrar un catalizador con las propiedades ácidas adecuadas para llevar a cabo la reacción de ciclización de PS y obtener la β -ionona.

Otra ruta apunta a utilizar una mezcla mecánica entre los sólidos MgAlLa-r y el sólido ácido de mejor desempeño en la reacción de ciclización, para acceder a la β -ionona en una sola etapa partiendo de citral y acetona.

La última ruta se inclinó por la síntesis de la β -ionona a partir de citral y acetona con un solo catalizador de naturaleza ácida. Ésta última se basó en el hecho de que las reacciones de condensación aldólica entre aldehídos y cetonas se puede llevar a cabo mediante catalizadores básicos o ácidos.

Las condiciones de reacción se modificaron de acuerdo a los resultados obtenidos. Así se partió de condiciones ambientales ($P=0.7\text{atm}$ y $T= 25^{\circ}\text{C}$) a moderadas ($P = 0.7\text{atm}$ y $T = 48^{\circ}\text{C}$) y severas ($P = 10 \text{ atm}$ y $T = 120^{\circ}\text{C}$) en cuanto a temperatura, presión y masa de catalizador se refiere.

Bajo éstos precedentes y conjeturas, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar materiales sólidos con cualidades ácidas comprobadas por otros investigadores en reacciones de isomerización.
- Llevar a cabo la reacción de ciclización de PS para la obtención β -ionona con los materiales sintetizados.
- Explorar la posibilidad de obtener β -ionona a partir de citral y acetona, en una sola etapa mediante las reacciones de condensación aldólica-ciclización, utilizando:
 - Una mezcla mecánica de los sólidos de naturaleza básica (MgAlLa-r) para la parte de condensación y un sólido ácido para la ciclización de PS.
 - Un sólido catalítico ácido con el cual se susciten las reacciones de condensación-ciclización.

IV.3.- Síntesis de Materiales.

El método de sól-gel y de precipitación, fueron adoptados para la síntesis de los catalizadores. Mediante estos métodos de síntesis se pretendió controlar las características catalíticas de cada material. Así como de las modificaciones sobre las propiedades texturales de los sólidos.

IV.3.1.-Síntesis de los soportes.

Los materiales $Zr(OH)_4$ y ZrO_2 se obtuvieron mediante el método de precipitación de las sales en solución de $ZrCl_2$ (Aldrich,97%) con una solución de NH_4Cl . El precipitado fue filtrado, lavado con disoluciones de NH_4Cl y secado a $120^\circ C$ por 6 horas en flujo de aire. La calcinación fue a 450 y $500^\circ C$ en flujo de aire por 4 horas [44].

Los sólidos: Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , ZrO_2-TiO_2 (relación molar 1:1), $SiO_2-ZrO_2-TiO_2$ (relación molar 40:30:30) fueron sintetizados vía hidrólisis ácida a baja temperatura de los alcóxidos: sec-butóxido de aluminio (STREAM), butóxido de titanio IV (Aldrich) y propóxido de circonio IV (Aldrich) y TEOS. Para esta reacción de hidrólisis se utilizaron las siguientes relaciones molares: Agua/alcóxido = 20; HNO_3 /alcóxido = 0.2; propanol / alcóxido = 65.

Los geles fueron secados a temperatura ambiente y su calcinación a $500^\circ C$ por 6 horas, en flujo de aire, se llevo a cabo siguiendo una rampa de calentamiento diseñada de acuerdo al análisis de TG-DTA hecho a cada una de las muestras sin calcinar.

IV.3.2.-Sulfatación.

Para la sulfatación, muestras secas de los sólidos ZrO_2 , $Zr(OH)_4$ y TiO_2 (1g) se introdujeron en 20 ml de una solución de H_2SO_4 [0.5M] por 20 minuto. Después de este tiempo, se recuperó el sólido y se agregó nuevamente 20ml de solución de ácido, de la

misma concentración, por otros 20 min. El proceso se repitió una vez más. El sólido húmedo fue secado a 120°C.

Los resultados de ATG-ATD muestran que los materiales sulfatados sufren la pérdida de sulfatos a temperaturas mayores a 650°C por lo que la calcinación del sólido se llevo a acabo a 500°C.

En el sistema de reacción los sólidos sulfatados se utilizaron de tres formas diferentes: en una el sólido seco a 120°C se puso en contacto directamente con los reactivos, en otra, la reacción de PS se llevo a cabo con el sólido sulfatado después de ser calcinado. Es estas situaciones se tomaron las precauciones para evitar la desactivación del material catalítico antes de la reacción por efectos, principalmente, de la humedad del aire. Contrario a lo anterior, en una tercer experiencia el sólido calcinado se dejó bajo las inclemencias del tiempo esperando que se generen sitios ácidos tipo Brönsted en la superficie del sólido por la adsorción de moléculas de agua en la superficie catalítica como lo señalan algunos autores [48].

IV.3.3.-Fluoración.

Para el proceso de fluoración la alúmina seca es impregnada, mediante el método de llenado de poros, con una solución acuosa de NH_4F (Baker, 98%). La concentración de las soluciones utilizadas fueron las teóricas para obtener el porcentaje en peso de flúor requerido (0.5, 1.0 y 10% en peso) en cada material. Las muestras tuvieron un tiempo de maduración de dos horas, posteriormente fueron secadas a 120°C por 4 horas y calcinadas a 450°C por cuatro horas.

Las temperaturas de calcinación de los sólidos sulfatados y fluorados, obedecieron a los análisis termogravimétricos y térmico-diferencial hechos sobre las muestras, donde se observa la pérdida de sulfatos y fluoruros ocurren a temperaturas superiores a 700°C.

IV.3.4.-Resina sulfonada (AMBERLYST).

El AMBERLYST es una resina co-polimérica ácida macroreticular ($>4.0\text{mmol/g}$ $500\text{-}600\mu\text{m}$ (30-35 mesh)) de estireno y divinilbenceno cuyo grupo funcional HSO_3 (figura IV-4) se utiliza para reacciones de alquilación, de purificación, de recuperación de metales, etc, además de reacciones de hidrogenación cuando es dopada con paladio. Dentro de las desventajas principales de éste material se encuentran su baja área catalítica por carecer de porosidad ($30\text{ m}^2/\text{g}$) y su baja tolerancia a temperaturas elevadas ($>250\text{ }^\circ\text{C}$) por su estructura polimérica.

Para éste trabajo, se busca explotar la cualidad de intercambio iónico del ácido sulfónico (figura IV-4b) del amberlyst-15 y 64 para llevar acabo la reacción de ciclización de PS. Para éste material se utilizaron condiciones de reacción moderadas debido a su baja resistencia térmica y mecánica. Los materiales fueron suministrados por el CIMAV.

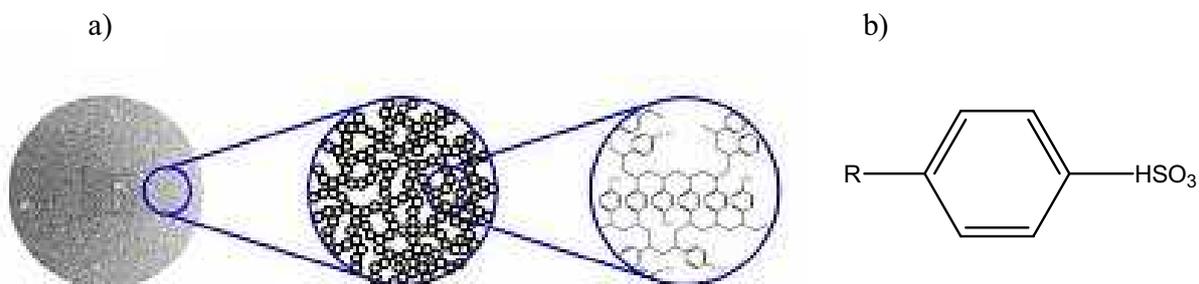


Figura IV-4.- a) Estructura co-polimérica macroreticular (estireno-divinilbenceno), b) grupo funcional

IV.4.- Evaluación catalítica

IV.4.1.-Reacción de ciclización de (PS)

Para la evaluación catalítica de los sólidos sintetizados, se utilizó la reacción de ciclización de pseudoionona (Aldrich, 98%). El solvente utilizado fue acetona (Aldrich, 99%). En principio la reacción se llevó a cabo a 25°C y 0.76atm de presión (condiciones ambientales de la ciudad de México). Independientemente de los resultados obtenidos bajo estas condiciones, el sistema de reacción se sometió a un incremento de la temperatura (48°C) en un sistema de reflujo. Finalmente, pretendiendo mejorar los resultados de actividad catalítica, la reacción se realizó en un sistema por lotes (reactor Parr, 1000 RPM) donde se alcanzó una presión autógena de 10 atm a una temperatura de 100°C.

Antes de poner en contacto cada uno de los sólidos con los reactivos, estos fueron sometidos a un tratamiento de secado a 120°C por 2 horas.

En el seguimiento de la reacción y la identificación de productos, alícuotas de 1 µL fueron tomadas del sistema de reacción e inyectadas en un cromatógrafo de gases Agilent (6890N con una Columna capilar HP-5MS, 30 m X 0.250mm X 0.25 microm) acoplado a un espectrómetro de masas de la misma marca (Agilent 5973 Mass Selective Detector).

Los resultados obtenidos, tabla IV-1, muestran el pobre desempeño catalítico de los sólidos probados. La nula actividad apunta a que el comportamiento catalítico de los sólidos se ve limitado cuando las reacciones ocurren en fase líquida.

Con el sistema SO_4/ZrO_2 , del cual se esperaban buenos resultados ya que de acuerdo al Li Chun Bo en esta reacción presenta conversiones superiores al 60%, sólo se obtuvieron algunos productos a tiempos de reacción muy largos y condiciones severas de reacción.

En cuanto al material fluorado (F/ Al_2O_3) es importante notar que pese a la mayor concentración de sitios ácidos (determinada por termodesorción de amoníaco), la calidad

de éstos (fuerza), no es la adecuada para que bajo las condiciones utilizadas se llevara a cabo la ciclización de la PS.

Catalizador	DTP (NH ₃) μmol/m ²	Conversión de PS
Al ₂ O ₃ *	0.01	0
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (25) *	0.20	0
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (25) *	0.48	0
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (2) *	0.40	0
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (2) *	1.50	0
F/ Al ₂ O ₃ (0.5% de F en peso) *	1.93	0
SO ₄ / TiO ₂ *	0.80	0
SO ₄ / ZrO ₂ *	**	10
WO _x -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (15% de W en peso) *	0.43	0
WO _x /ZrO ₂ (15% de W en peso) *	0.60	0
Amberlyst-15	**	96

Tabla 2.- Resultados de Actividad catalítica (conversión de PS). Condiciones de Reacción: Relación molar acetona/PS = 3, Cantidad de catalizador = 300 mg, Temperatura = 120 °C, Presión = 0.7 y 10 Atmosferas, Tiempo de reacción = 4, 10 y 24 horas *La reacción se llevó a cabo en un reactor Batch.** No se obtuvieron datos.

En lo que se refiere a la resina sulfonada, con el AMBERLYST-15 se lograron conversiones del 96% bajo condiciones moderadas de reacción (P= 0.7 atm, T=48°C) después de 7 horas de reacción. Dentro de los productos de importancia, para este trabajo, la γ -ionona se formó en buena cantidad (22%), seguida de la α -ionona (18%) y por último la β -ionona (7%), figura IV-5. Moléculas como el naftaleno sustituido y algunos productos de polimerización fueron observados. Cabe mencionar que la obtención de especies de naftaleno conlleva a la liberación de hidrógeno durante la reacción.

De la acetona utilizada como solvente, productos de auto-condensación como la DAA (4-hidróxi-4metil-2-pentanona) y MSOX (4-metil-3-penten-2-ona) se formaron en buena cantidad, 5 y 40 % respectivamente. Éste resultado corrobora el hecho de que reacciones de condensación aldólica, también se suscitan bajo la acción de catalizadores básicos y ácidos.

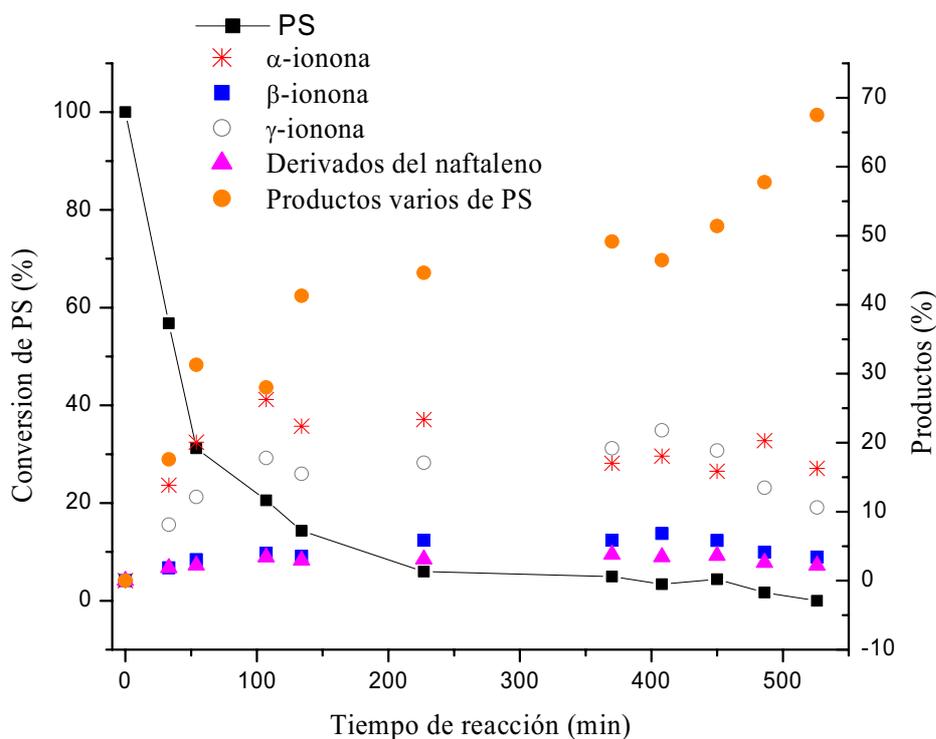


Figura IV-5.-Resultados de la reacción de condensación de PS con la resina sulfonada AMBERLYST-15.

El uso de acetona como solvente obedeció, en principio, a la elevada solubilidad de todas las moléculas orgánicas participantes en las reacciones, lo que no sucede con solventes como el tolueno. Además, al pretender obtener β-ionona a partir de citral mediante las reacciones de condensación-ciclización en una sola etapa, la acetona cumpliría con las funciones de reactivo y solvente en este esquema.

IV.4.2.-Reacción de condensación-ciclización (mezcla de catalizadores MgAlLa-r-AMBERLYST).

Con la meta de acceder a la β-ionona en una sola etapa a partir de citral, se utilizó una mezcla de los catalizadores MgAlLa-r y AMBERLYST -15, bajo condiciones de reacción de reflujo de la acetona. La hipótesis apuntó en el sentido de que en presencia del catalizador básico (MgAlLa-r) se suscitara la reacción de condensación aldólica entre las

moléculas de citral y acetona para la formación de PS, como se describió en el capítulo anterior. Una vez formada esta molécula, por efecto del catalizador ácido (AMBERLYST-15) la PS daría origen a las moléculas de iononas como productos finales. En esta teoría también se consideró el hecho de que el catalizador ácido actuara sobre la molécula de citral, mermando la selectividad de la reacción por la formación de productos derivados del citral, figura IV-6.

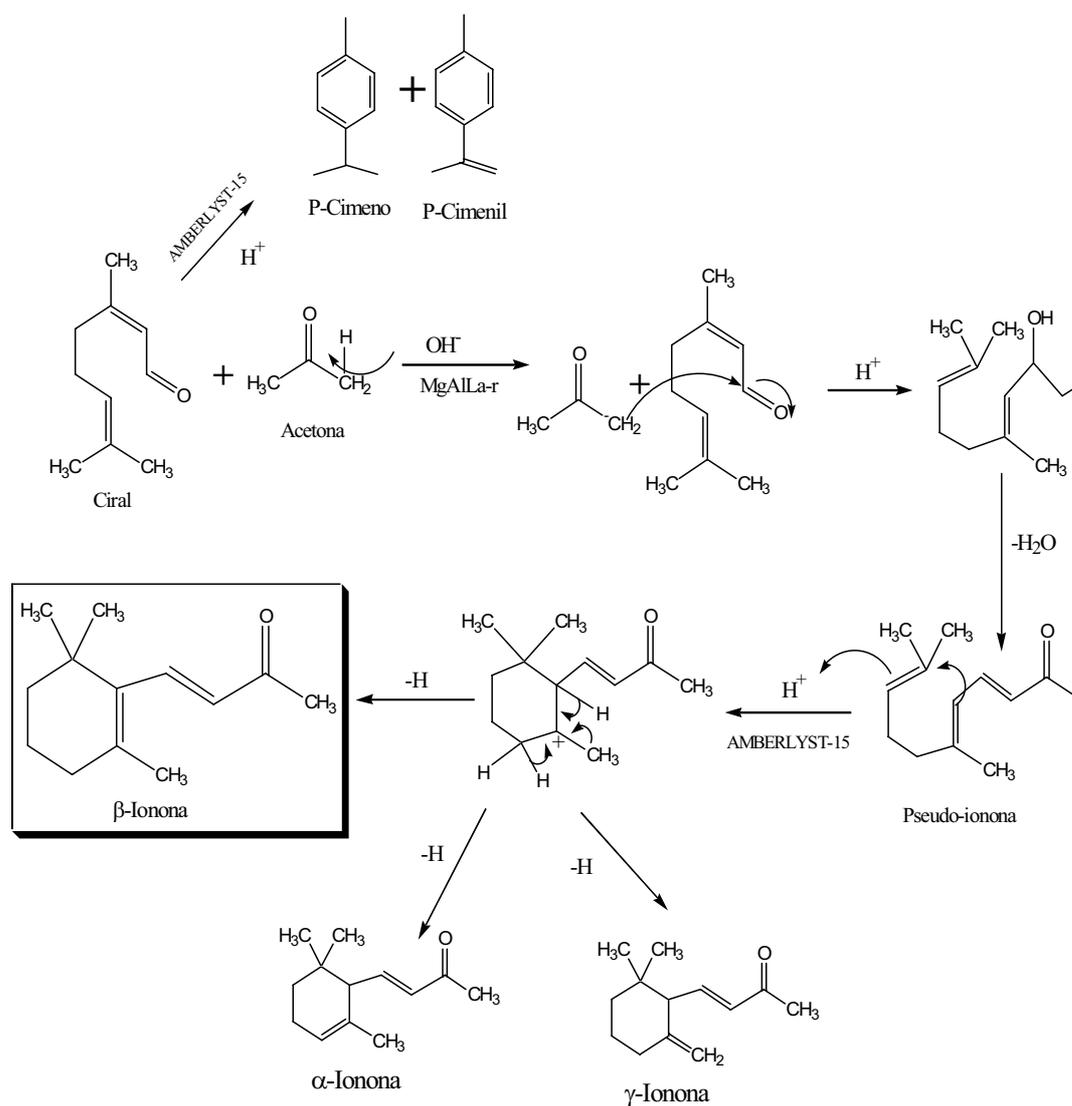


Figura IV-6.- Ruta de síntesis de iononas a partir de citral en una sola etapa, catalizador: mezcla de catalizadores MgAlLa-r y AMBERLYST.

Los resultados obtenidos indican a que a tiempos largos de reacción y pese a que la formación de la β -ionona ocurrió en baja escala, se confirma la hipótesis planteada sobre la posibilidad de obtener esta molécula orgánica en una sola etapa a partir de citral. La formación de α -ionona se suscitó en mayor grado, figura IV-7.

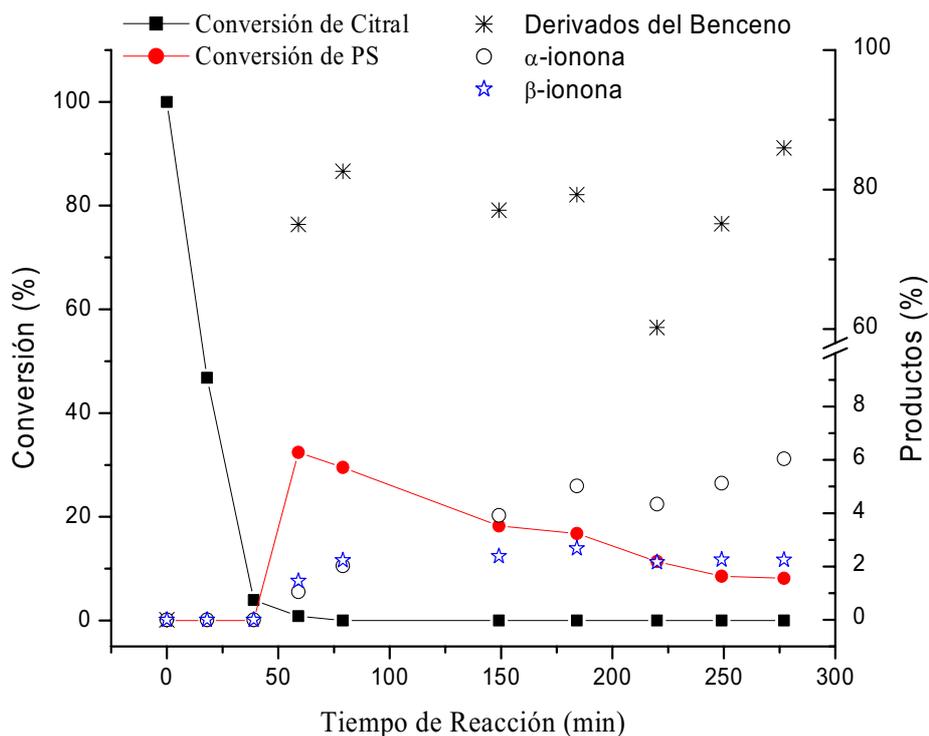


Figura IV-7.- Resultados del sistema de reacciones condensación-ciclización a partir de citral con una mezcla (50:50 en peso) de los catalizadores MgAlLa-r y amberlyst-15.

El perfil observado se ajusta al de una reacción en cadena (acetona-citral \rightarrow PS \rightarrow Iononas) donde, en principio, el consumo de citral y de acetona dan lugar a la formación de la PS como uno de los productos. En esta etapa de reacción, productos derivados de benceno (P-cimeno y P-cimenil) se obtuvieron en mayor porcentaje. Al formarse la PS la reacción de ciclización de ésta molécula da lugar a la formación de α y β -iononas, como se esperaba.

La formación de productos como el P-cimeno(1-metil-4(1-metiletil)-benceno) y el P-cimenil (1-metil-4(1-metiletenil)-benceno), derivados de la molécula de citral, fue uno de los factores que limitaron la formación de las iononas. Sin embargo, se debe considerar que estos se utilizan como reactivos de moléculas como el limoneno y el mentol.

Los productos de auto-condensación de acetona se formaron en mayor grado por la presencia del sólido catalítico básico (DAA-21%, MSOX-74%). El elevado porcentaje de MSOX indica que la reacción de deshidratación de la DAA ocurre en gran medida. Éste fenómeno se atribuye a que, por lo general, materiales ácidos fuertes tipo Brønsted, tienden a la deshidratación de alcoholes, lo que proporciona una idea de la naturaleza y fuerza ácida del catalizador amberlyst-15.

IV.4.3.-Reacción de condensación-ciclización con un solo catalizador (Amberlyst-15).

Basada en el hecho de que las reacciones de condensación aldólica se pueden llevar a cabo mediante catalizadores de naturaleza química básica y ácida, se realizó la reacción de condensación aldólica-ciclización con la resina sulfónica AMBERLYST-15. La hipótesis apunta a que por la característica de intercambio iónico del grupo funcional de la resina sulfonada, es posible llevar a cabo la reacción de condensación aldólica entre las moléculas de acetona y citral para la obtención de PS. Una vez obtenida esta molécula, la formación de iononas es posible como ya se demostró.

Pese a la congruencia de ésta hipótesis, los resultados obtenidos, figura IV-8, indican que en presencia de un catalizador ácido fuerte la molécula de citral sufre reacciones de ciclización, dando origen a las moléculas aromáticas P-cimeno y P-cimenil y a productos polimerizados. La reacción de condensación aldólica solo se suscitó, en menor grado (menos del 10% de los productos), entre las moléculas de acetona obteniéndose DAA y MSOX.

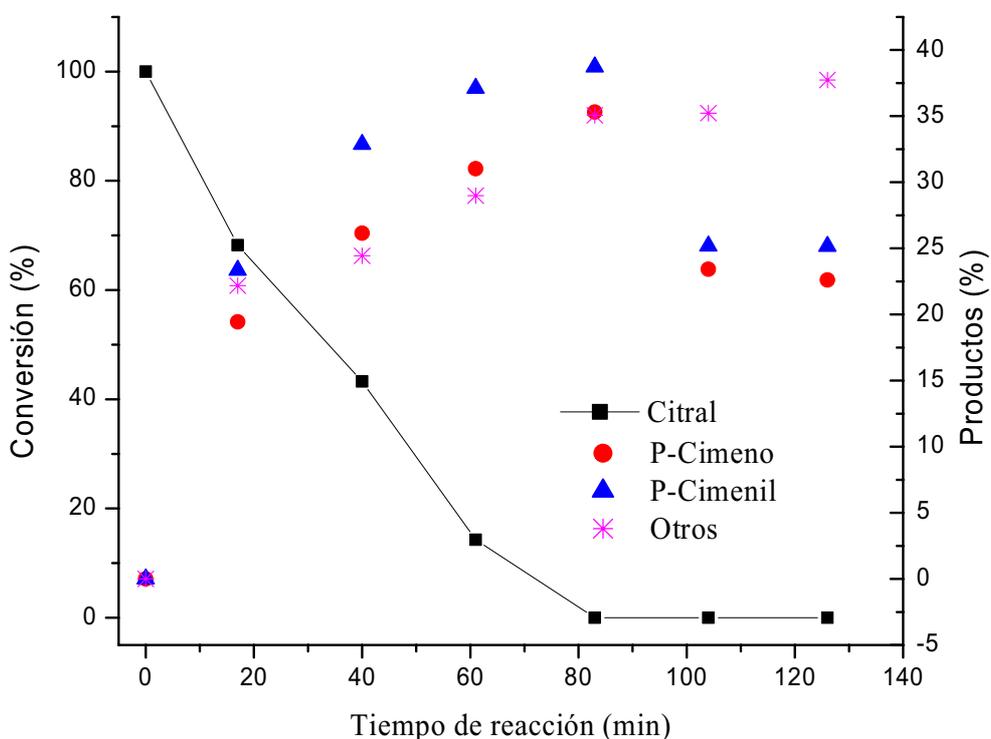


Figura IV-8.- Resultados de la reacción de citral acetona con el catalizador ácido amberlyst-15, a presión atmosférica y temperatura de reflujo de acetona (48°C).

En cada una de las reacciones con la resina sulfonada, fenómenos de desactivación se observaron en baja escala. Para verificar esto, el sólido catalítico después de reacción, fue lavado y secado y puesto nuevamente en el sistema de reacción presentando actividad catalítica del 90% de actividad lograda en la primera corrida. Además, por la baja resistencia mecánica del polímero, se observó que las esferas de catalizador sufren degradación al ser sometido en repetidas ocasiones al proceso de regeneración.

IV.5-Conclusiones.

Una de las conclusiones más importante indica que los grupos sulfatos de los materiales sulfatados no poseen las características de acidez (Brönsted fuerte) adecuadas para que en fase líquida se susciten las reacciones de isomerización y ciclización de las moléculas orgánicas derivadas del citral. En el caso de la resina sulfonada, mediante la reacción química reversible de intercambio iónico que se suscita entre el grupo sulfonilo (sitio Brönsted), de la resina, y la molécula de PS hace posible que se lleve a cabo la reacción de ciclización de la pseudoionona.

El mayor porcentaje de α -ionona formado indica que en su mayoría la resina sulfonada posee sitios de acidez Brönsted moderada (H_2SO_4 60%) ya que como se mencionó en el segundo capítulo de este trabajo, la α -ionona se favorece con este grado de acidez, mientras que para la β -ionona es necesaria una acidez comparable con el ácido sulfúrico al 98%.

Además, cabe señalar que este tipo de resinas carecen de porosidad por lo que las transformaciones químicas sólo se llevan a cabo en la superficie exterior de la esfera de catalizador. Ésta es la desventaja principal de este material ya que presenta áreas superficiales de $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Por tal motivo como una perspectiva futura resultaría interesante sulfonar materiales de gran área superficial o soportar la resina sulfonada en un sólido como las zeolitas.

Por otra parte, la obtención de productos como el P-cimeno y el P-cimenil además del antraceno derivados de las reacciones de condensación aldólica y ciclización, abren nuevas posibilidades para la aplicación de estos catalizadores en sistemas de reacción alternos.

Finalmente, es importante no olvidar que la calidad de sitios activos de un sólido catalítico para una reacción en específico depende de la reactividad de cada una de las moléculas implicadas. En este sentido, considerando que las reacciones involucradas son del tipo ácido-base y basados en el principio de Pearson HSAB sobre la reactividad de las moléculas [44 y 45], se deduce que bajo las condiciones de reacción descritas, la obtención de iononas a partir de PS podría ser un parámetro para determinar sitios Brönsted fuertes en diferentes sistemas catalíticos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] A. Corma, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Patente ES2159259-A1, 2001.
- [2] Liu Jiaren, Public Health College, Journal of Hygiene Research, 2004.
- [3] Kurt Steiner, Hoffmann-La Roche Inc., 1994.
- [4] J. Climent, A. Corma, S. Iborra and A. Velty, Catalysis Letters, 79 (2002)1-4.
- [5] E. Angelescu, O. Dumitru, M. Che, R. Bi^rjega, G. Constantin, Catalysis. Communication, 5, 647 (2004).
- [6] K.K. Rao, M.Gravelle, J. Sanchez, F. Figueras, Journal of Catalysis 173 (1998) 115-121.
- [7] L. Chun-bo, M. Zifeng, S. Min, GHGXE, 17(4) (2003) 442-447.
- [8] A. Corma, Chemical Reviews, 95, (1995), 559-614.
- [9] J. March, "Advanced Organic Chemistry", 4a ed., 1992, Wiley-Interscience, pag. 937.
- [10] J.C.A.A. Roelofs, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, Catalysis Today 60 (2000) 297-303.
- [11] E. Negishi, Z. Owczarczyk, Tetrahedron Letters 32, 46, (1991), 6683.
- [12] Yoshio Ono, Catalysis Today, 81 (2003), 3-16.
- [13] J. G. Santiesteban, J. C. Vartuli, S. Han, R. D. Bastian and C. D. Chang, Journal of Catalysis, 168 (1997) 431-499.
- [14] R. Cuevas, Modificación con F y Cl en catalizadores de hidrotratamiento Mo y NiMo/Al₂O₃, UNAM.
- [15] F. Figueras, Topics in Catalysis, vol. 29 (2004), 189-196.
- [16] A. Corma, Chemical Reviews, 103, (2003), 4307-4365.
- [17] Organic Synthesis Collective vol. 3750.
- [18] German Democratic Republic Patent 28759 (1960).
- [19] Chemical Abstrac 71, (1969), P3864x.
- [20] Wang Zhi-gang, Patente CAN 137:218680, (2002).
- [21] Patente US 704938 (1978).
- [22] Lothar J. patente US 443184 (1984).
- [23] F. McLafferty, "Interpretation of Mass Spectra", 4^a ed. University Science Book, (1993).
- [24] V. Díez, C. Apesteguía, J.Di Cosimo, Catalysis Today 63 (2000) 531-52
- [25] J. Monteiro, Appl. Catal., 272 (2004)229-240.
- [26] C. Apesteguía, J. Di Cosimo, Applied of Catalysis 137 (1996), 149-166.
- [27] C. Apesteguía, J. Di Cosimo, Journal of Catalysis 178 (1998), 499-510.
- [28] H. Tsuji, R. Hattori, Journal of Catalysis 148, (1994), 759
- [29] G. Zhang, K. Tanabe, Applied of Catalysis 36 (1988) 189-197.
- [30] K. Koteswara, J. Sanchez Journal of Catalysis 173, (1998)115-121.
- [31] V. Rives, M. Ulibarri, Coordination Chemistry Reviews 181 (1999) 61-70

- [32] F. Figueras, *Applied of Catalysis. B*, 55(2004) 171-177
- [33] H. Hattori, *Journal of Catalysis*, 148, (1994), 759-770
- [34] K. Tanabe, H. Hattori, “New Solid Acids and Bases their Catalytic Properties”, 51(1989) 108-112.
- [35] J. Pérez, G. Mul, F. Kapteijn, J. Moulijn, *Journal of Materials Chemistry*, 11 (2001) 821.
- [36] J. Di Cosimo, *Journal of Catalysis*, 178 (1998) 499-510

- [37] A. Corma, J. M. Serra, A. Chica, *Catalysis Today*, 81 (2003) 495.
- [38] K. Arata, *Applied of Catalysis*. 146 (1996) 3.
- [39] H. Matsuhashi, M. Hino, K. Arata, *Chemical Letters* (1998) 1027.
- [40] J. Santiesteban, J. Vartuli, R. Bastian, D. Chang, *Journal of Catalysis* 168 (1997) 431
- [41] T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. of Phys. Chem.* 90 (1986) 4794.
- [42] M. Hino, K. Arata, *Chemical Communication* 851 (1980).
- [43] S. Kuba, P. Lukisnaskas, R. Grasselli, B. Gates, H. Knözinger, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 353.
- [44] Pearson, R. G. *Chemical Hardness: Application from Molecules to Solid*, Wiley-VCH: Weinheim, 1997.
- [45] Chattaraj P. K.; Miti B. *Journal of American Chemical Society* (2003) 2705.
- [46] M. Hino, K. Arata, *Journal Chemical Society*. 101 (1979) 1657.
- [47] K. Arata, M. Hino, *Applied of Catalysis* 59 (1990)197.
- [48] A. Benitez, J. Ramirez, J. Cruz, A. López *Journal of Catalysis* 172, (1997) 137.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE IDÓNEA COMUNICACIÓN DE RESULTA

No. 000

SINTESIS DE IONONAS A PARTIR DE CITRAL MEDIANTE CATALIZADORES SOLIDOS

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 20 del mes de abril del año 2007 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JUAN MENDEZ VIVAR

DR. JAIME SANCHEZ VALENTE

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la comunicación de Resultados cuya denominación aparece para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: SMID SANTIAGO PEDRO

De acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



SMID SANTIAGO PEDRO
FIRMA DEL ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

DR. JUAN MENDEZ VIVAR

VOCAL

DR. JAIME SANCHEZ VALENTE

SECRETARIA

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN
GUAREGUA



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE IDÓNEA COMUNICACIÓN DE RESULTA

No. 00

SINTESIS DE IONONAS A PARTIR DE CITRAL MEDIANTE CATALIZADORES SOLIDOS

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 20 del mes de abril del año 2007 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JUAN MENDEZ VIVAR

DR. JAIME SANCHEZ VALENTE

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la comunicación de Resultados cuya denominación aparece en el acta, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

ALUMNO: SMID SANTIAGO PEDRO

De acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso de ser aprobatorio, le fue tomada la protesta.



SMID SANTIAGO PEDRO
FIRMA DEL ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

DR. JUAN MENDEZ VIVAR

VOCAL

DR. JAIME SANCHEZ VALENTE

SECRETARIA

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN
GUAREGUA