

Síntesis y ensayo de un ionómero como catalizador de epoxidación de olefinas *

ING. M.SC. ALEJANDRO BOYACÁ MENDIVELSO

Depto. Ingeniería Química y Química Industrial

Universidad Nacional de Colombia

A.A. 5885 - Santafé de Bogotá, Colombia

PROF. EZIO TEMPESTI

Depto. Ingeniería Química

Instituto Politécnico de Milán Milán, Italia

RESUMEN El propósito del presente trabajo es la preparación de un ionómero** con base en Molibdeno y evaluar su actividad como catalizador de epoxidación de olefinas como alternativa de síntesis de catalizadores del proceso Halcon. Se sintetiza un polímero con grupos funcionales disponibles para estabilizar el metal a partir de molibdato de sodio, la caracterización se hace por absorción atómica, espectroscopía I.R. y X.P.S. La caracterización indica que efectivamente se logra estabilizar el Mo en la matriz polimérica. La evaluación en reacción en fase líquida permite conversiones similares a las de un catalizador homogéneo.

La epoxidación selectiva de olefinas por alquil hidroperóxidos, ha adquirido gran importancia dentro de los procesos de obtención industrial de óxido de propileno debido a la reciente utilización del alcohol terbutílico (coproducido junto con el epóxido), como aditivo en gasolinas libres de plomo. En el ámbito de estos procesos, y en particular en el proceso Halcon, existen posibilidades de innovación tecnológica, en lo concerniente a la heterogenización de catalizadores convencionales, actualmente empleados en fase homogénea. El presente trabajo se suma a algunas tentativas que buscan generar alternativas de preparación de catalizadores para el proceso Halcon, sintetizando y probando la actividad de un ionómero como catalizador de epoxidación, el cual intenta reproducir la estructura química de los complejos organo-metálicos pero suprimir las etapas de separación y recuperación necesarias posibilitando su reutilización cíclica con eventuales repercusiones económicas en el proceso industrial. Se describe el procedimiento de síntesis del ionómero, la caracterización y la evaluación de la actividad en reacción en diversas condiciones.

De la caracterización efectuada se desprende que la heterogenización de catalizadores para epoxidación de olefinas, según el proceso Halcon, es posible mediante la preparación de polímeros modificados apropiadamente. Así mismo la evaluación en reacción ha tenido un resultado exitoso, alcanzando conversiones comparables a las de un catalizador homogéneo.

* Trabajo presentado en el XV Congreso Interamericano de Ingeniería Química, mayo 23 a 26 de 1993. Caracas (Venezuela).

** Polímeros sintéticos orgánicos que contienen hasta 10-15% mol. de iones en su estructura; 6 copolímeros con espina dorsal tipo hidrocarburo y grupos funcionales asociados con iones tales como sodio, zinc, amonio, etc..

y bajo vacío. La resina obtenida se encuentra como sal interna y como sal de trietil amina, de manera que mediante contacto con ácido diluido a temperatura ambiente se exponen los grupos ácidos.

INJERTO CON MOLIBDENO

Se dispone molibdato de sodio, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acuoso, a continuación se corrige el pH, con ácido clorhídrico, HCl. Posteriormente se agregó una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno, se ajusta la temperatura al valor preestablecido (40 °C) y se permite la reacción durante dos horas. Al final se destiló hasta tener un pequeño volumen recuperando la resina injertada por filtración. Luego se efectuó un lavado rápido con agua y sucesivamente con dioxano, finalmente se lavó con éter y a continuación se secó en horno bajo vacío.

CARACTERIZACIÓN

El contenido metálico se determinó por absorción atómica:

Contenido de Molibdeno: 31.6 %p = 8.630 mmol Mo/g

ESPECTROSCOPIA INFRAROJA

Los análisis se obtuvieron en un equipo Perkin Elmer modelo 1720 FTIR. El espectro No. 1 se refiere a la resina preparada como base del ionómero. Se pudo confirmar la estructura mostrada en el esquema de reacción presentado inicialmente. Así, los grupos carboxílicos presentan picos característicos en 2800-3000 cm^{-1} (grupo CO), en 1650-1700 cm^{-1} así como en 3400-3450 cm^{-1} (grupo OH). Los grupos amídicos absorben en 2800-3400, 1630-1685 y 1280-1430 cm^{-1} ; las aminas terciarias se confirman por los picos característicos del grupo $\text{N}(\text{CH}_2)_3$ en 3100-3500, 2790-2810, 1130-1225, 1030-1130, además para el grupo $\text{CH}_2\text{-N}$ se identifican las bandas en 2930, 2800, 1440-1470 y para el enlace C-N 1030-1230. De otra parte, los ciclos introducidos por la N-Vinil pirrolidona absorben en 3400, 3200, 3100 y 1700-1750 y los ciclos diazina aportados por la 1,4-Bisacriloil piperazina absorben en 620-635.

El espectro No. 2 corresponde al ionómero, se observó la aparición de tres picos en la zona 900-1000 que corresponden al anclaje del molibdeno, $\text{Mo}=\text{O}$ que absorbe en 906 cm^{-1} y $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ que absorbe cerca de 945 cm^{-1} , el pico presente hacia 974 cm^{-1} junto con la pretuberancia en 853 cm^{-1} se atribuyen al grupo MoO_4^{2-} . Simultáneamente se

presentaron reducciones en los picos característicos de los grupos carboxílicos, grupos amina y amida, significando que la inserción del molibdeno no solo tiene lugar por interacción con los grupos ácidos. La presencia de nitrógeno conduce a la formación de amino complejos y amido complejos, los picos en 2300-2400 cm^{-1} anteriormente señalados para N-H se reducen drásticamente y aumenta la presencia del grupo OH posiblemente por una mayor afinidad de solvatación por presencia del metal.

ANÁLISIS XPS

El análisis evidenció cambios pequeños en la energía de enlace entre el promotor y el catalizador polimérico, descartándose la posibilidad de cambio en el estado de oxidación, por tanto en ambas muestras el molibdeno se encuentra en estado de oxidación hexavalente. El análisis indica una modificación del ambiente en el que se encuentra el metal basado en las diferencias en el desplazamiento del pico de energía de enlace y el ensanchamiento de la banda. En la figura No. 3 se muestra la región del Mo(3d), en la que se sobrepone los picos de las muestras de ionómero (1) y Molibdato de sodio (2) presentándose un aumento de la energía de enlace (y por tanto la electronegatividad entorno del Mo) con respecto al precursor, por lo que es posible una orientación de las moléculas poliméricas hacia el centro metálico, creando una atracción electrónica con respecto al Mo.

ENSAYOS EXPERIMENTALES

Se optó por trabajar con ciclohexeno puesto que no participa en reacciones secundarias, los resultados son representativos, es perfectamente compatible con el medio de reacción y permite operar a presión atmosférica. La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio de doble pared, por la cámara externa circula agua proveniente de una bomba termostática, en todos los casos la temperatura es de 80 °C; la agitación se hace por dispositivo magnético.

El medio de reacción está constituido por solvente, etil benceno, el ionómero catalizador, hidroperóxido de terbutilo, y ciclohexeno, adicionado en el instante en que se alcanza la temperatura preestablecida. En algunos casos cuando se pretende estudiar algún efecto de inhibición se adiciona previamente cualquiera de los productos de reacción: el epóxido o el alcohol terbutílico.

Se emplearon materias primas grado analítico sin purificación adicional.

TABLA No. 1
MATERIAS PRIMAS PARA ENSAYOS DE EPOXIDACION SUSTANCIA

SUSTANCIA	CONCENTRACION %	DENSIDAD d420	PESO MOLECULAR
SOLVENTE: ETILBENCENO	99	0.867	106.16
PEROXIDO: HIDROPEROXIDO DE TERBUTILO	80	0.906	90.12
ALCOHOL: ALCOHOL TERBUTILICO	99	0.786 ±0.001	74.12
OLEFINA: CICLOHEXENO	99	0.811	82.15
EPOXIDO: OXIDO DE CICLOHEXENO	98	0.97	98.15

TABLA No. 2
CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA EPOXIDACIÓN

SOLVENTE: ETILBENCENO	35 ml	282.9 mmol
PEROXIDO: HIDROPEROXIDO DE TERBUTILO, TBHP	3 ml	9 mmol
CATALIZADOR: IONOMERO (MoVI)	100 mg	
OLEFINA: CICLOHEXENO	2 ml	19.78 mmol
TEMPERATURA	80 °C ± 0.5 °C	
PRESION	1 atm	
TIEMPO TOTAL DE REACCION	1 hr	

La secuencia de operación corriente incluye introducción del solvente e hidroperóxido, adición del ionómero y luego la olefina, tomándose éste como el tiempo cero de la reacción. Periódicamente, se determina el contenido de epóxido por reacción con ácido clorhídrico y titulación del exceso. Las cantidades y condiciones para las corridas experimentales se resumen así:

Al momento de realizar los ensayos se observó que la actividad catalítica del ionómero no se manifiesta desde el comienzo, necesitando de un tiempo de inducción que varía entre 15 y 30 min. Se decidió retardar la introducción de la olefina, dando lugar al preacondicionamiento del ionómero en TBHP. Como resultado de lo anterior se registra actividad desde el primer muestreo. En cada caso este preacondicionamiento in situ se mantiene durante una hora.

ENSAYO NO. 1.

Se permite un acondicionamiento in situ del ionómero con hidroperóxido, TBHP. Se sobrepone

el ensayo efectuado con 2,6-piridin dicarboxilato de molibdeno (VI), PDC, catalizador industrial, en las mismas condiciones experimentales salvo que no se necesita preacondicionamiento en TBHP.

ENSAYO NO. 2

Este ensayo utiliza ionómero acondicionado in situ en TBHP, se trata de establecer el efecto de inhibición de terbutanol, se adicionan 0.266 mol/l del alcohol.

ENSAYO NO. 3.

En éste ensayo se trabaja con ionómero preacondicionado in situ en TBHP. Se busca establecer el efecto de inhibición por adición inicial del epóxido, para ello se adicionan 0.09 mol/l. de óxido de ciclohexeno.

Aunque se ha logrado la actividad del catalizador polimérico, persiste la exigencia de preacondicionar el ionómero en TBHP, lo cual sería inconveniente en el momento de implementar su aplicación en

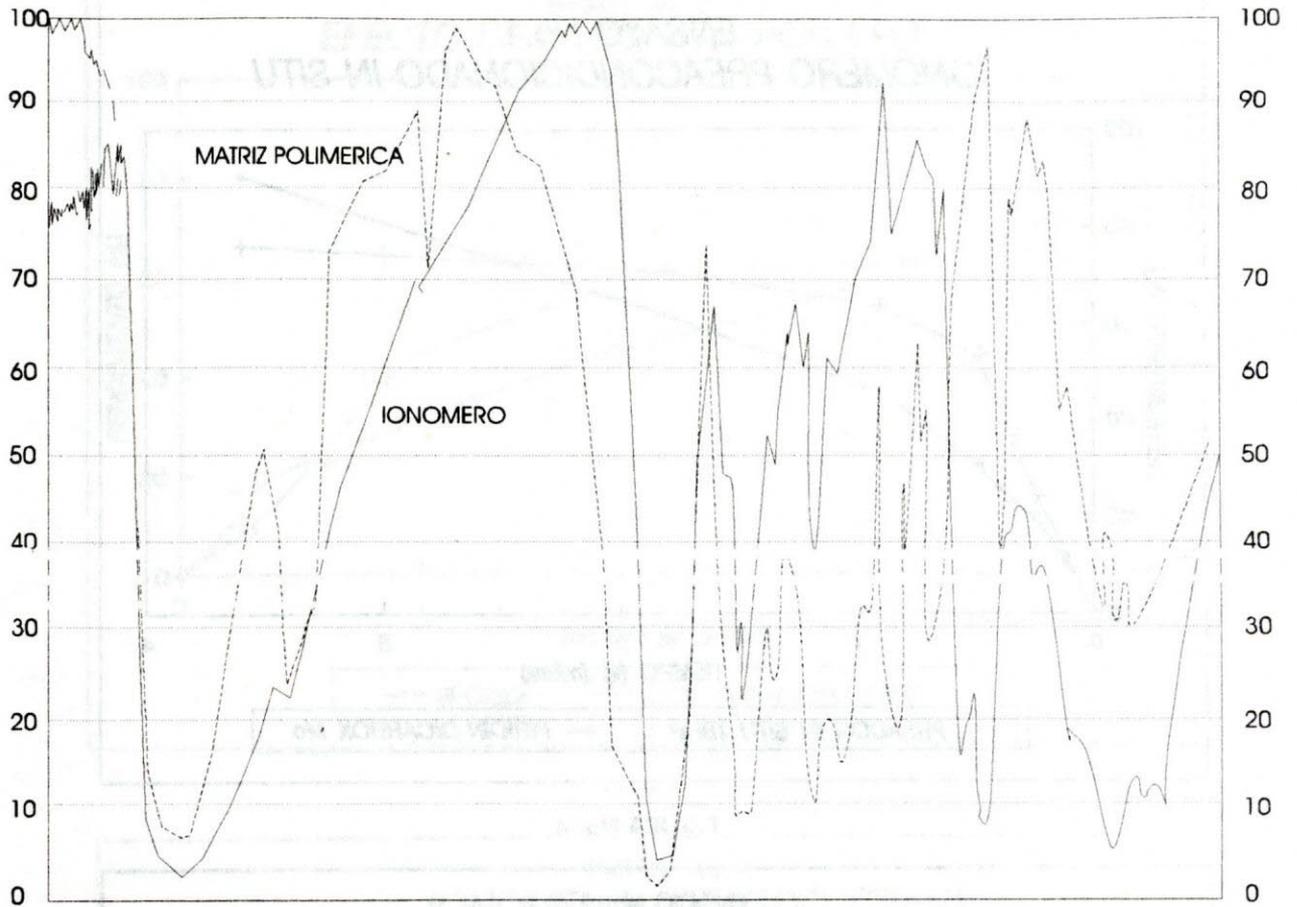


FIGURA No. 2
Espectro I.R.

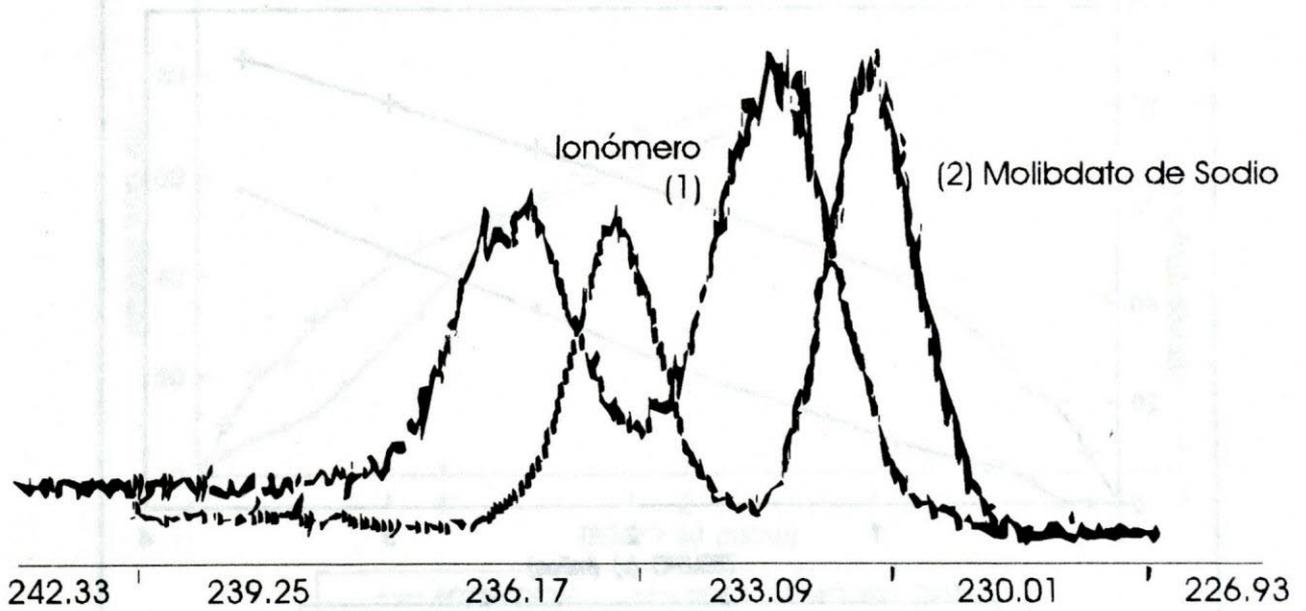


FIGURA No. 3
Análisis X.P.S. Región del molibdeno

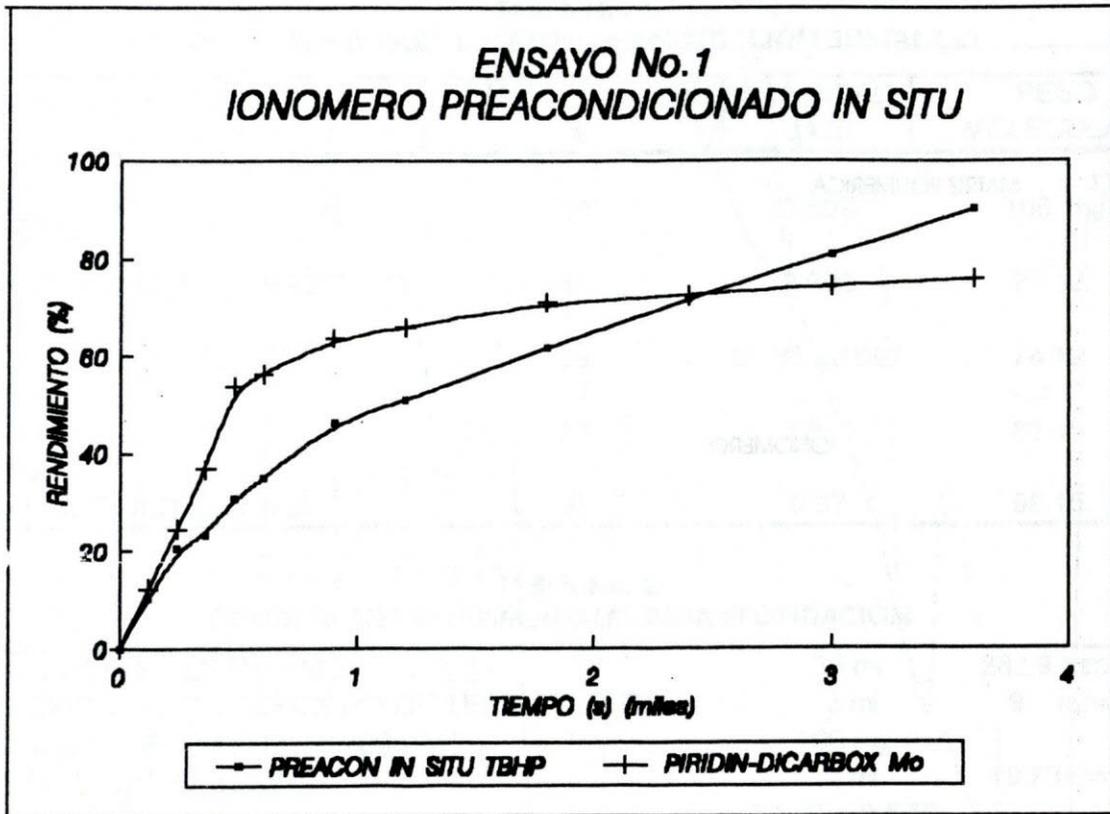


FIGURA No. 4

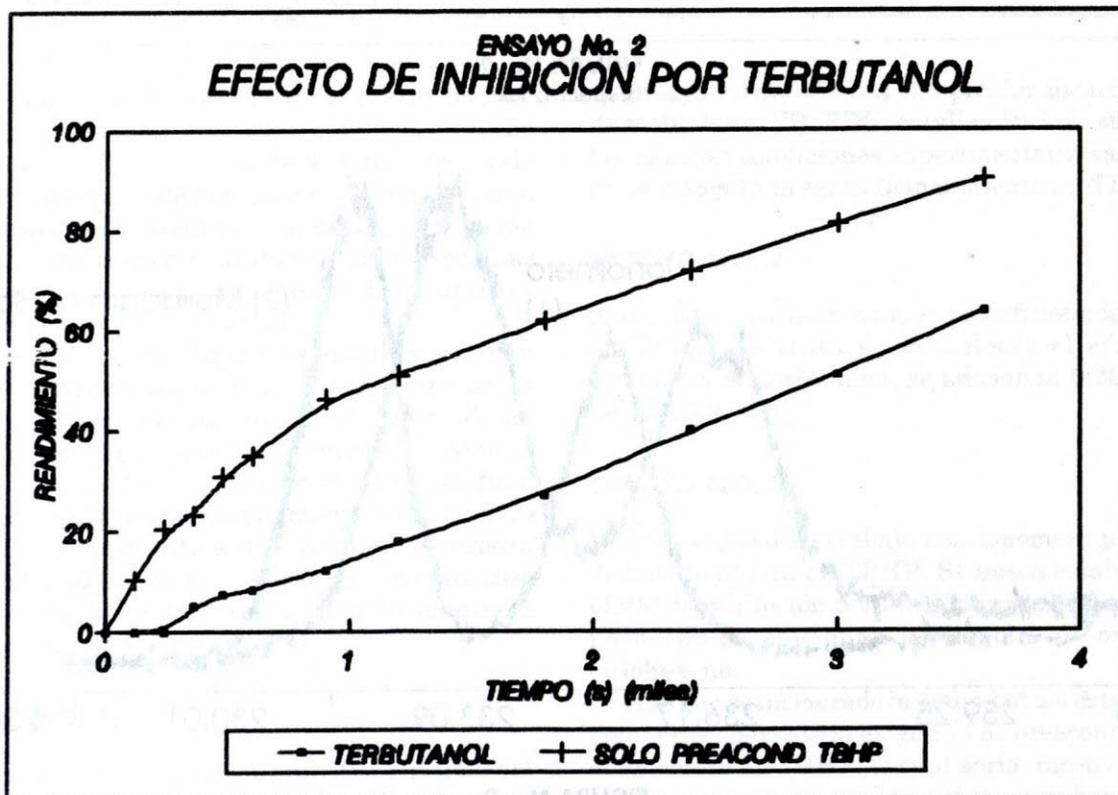


FIGURA No. 5

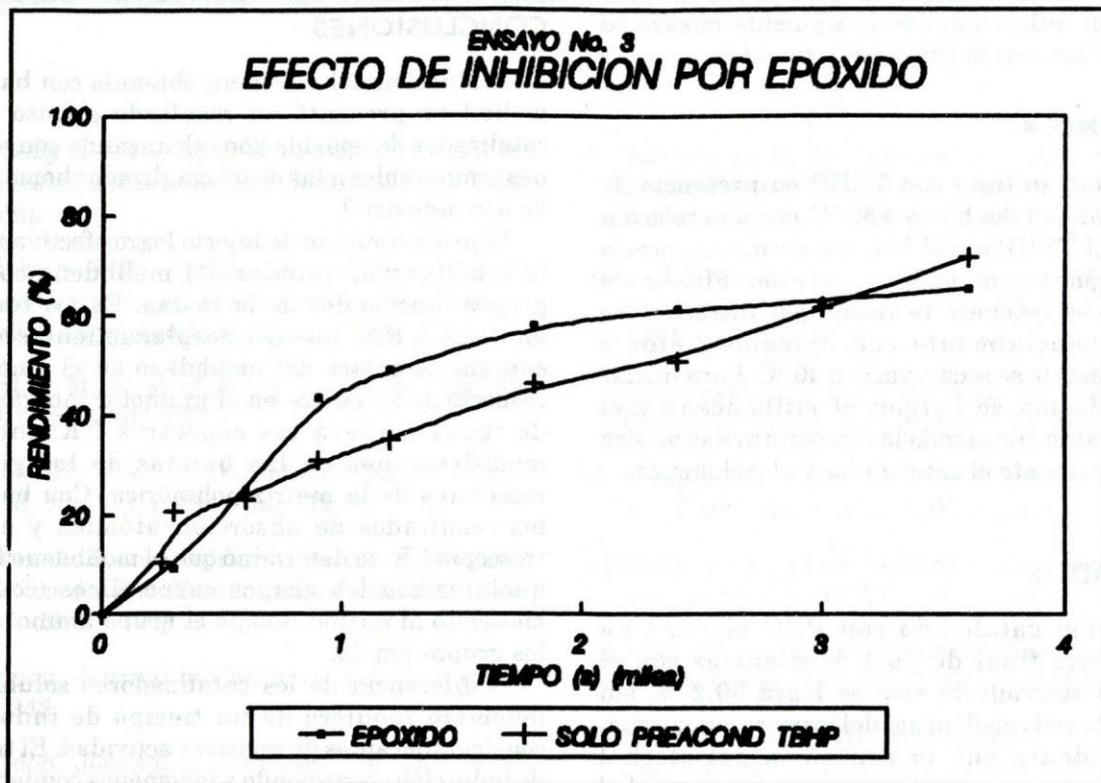


FIGURA No. 6

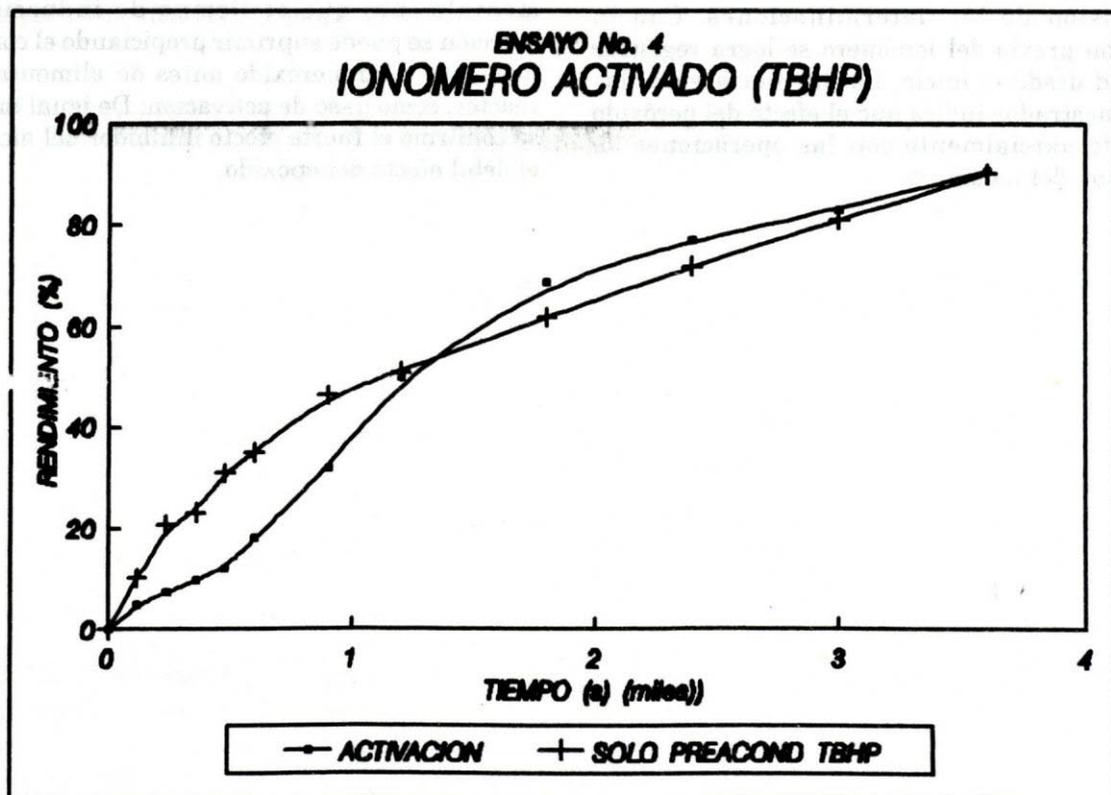


FIGURA No. 7

producción industrial, con el siguiente ensayo se intenta la activación previa a la reacción.

ENSAYO NO. 4.

El ionómero se trata con TBHP en presencia de etilbenceno por dos horas a 80 °C, con una relación 14.6 mmol TBHP/mmol Mo, como un paso previo pero independiente de la epoxidación. Finalizado este paso se recupera la resina por filtración, se lava secuencialmente con dioxano y éter y posteriormente se seca a vacío a 40 °C. Para iniciar la epoxidación se cargan el etilbenceno y el hidroperóxido, alcanzada la temperatura se agrega simultáneamente el catalizador y el ciclohexeno.

RESULTADOS

La reacción catalizada con PDC alcanza un rendimiento final de 76.1 % mientras con el ionómero activado in situ se logra 90.2 %, sin embargo la actividad inicial del primero es superior.

Es evidente que la presencia del alcohol determina una sensible disminución de la actividad del ionómero, mientras que el efecto del epóxido es poco notorio pues la diferencia no alcanza a superar la precisión de las determinaciones. Con la activación previa del ionómero se logra registrar actividad desde el inicio. La diferencia entre las curvas mostradas indica que el efecto del peróxido se pierde parcialmente con las operaciones de separación del ionómero.

CONCLUSIONES

La evaluación del ionómero obtenido con base en molibdeno presentó un resultado exitoso como catalizador de epoxidación, alcanzando conversiones comparables a las de un catalizador homogéneo de uso industrial.

El procedimiento de injerto logró efectivamente la combinación química del molibdeno con los grupos funcionales de la resina. Es así como el análisis X.P.S. mostró desplazamientos en la energía de enlace del molibdeno en el ionómero respecto de su enlace en el promotor inorgánico y de igual manera los espectros I.R. indican modificaciones en las bandas de los grupos receptores de la matriz polimérica. Con base en los resultados de absorción atómica y espectroscopía I.R. se determinó que el molibdeno forma quelatos con los grupos carboxílicos (comprometiendo al mismo tiempo el grupo amino) y con los grupos amido.

A diferencia de los catalizadores solubles el ionómero requiere de un tiempo de inducción considerable antes de registrar actividad. El tiempo de inducción corresponde a fenómenos conducentes a la modificación de los sitios activos, como adsorción del hidroperóxido. Se comprobó experimentalmente que el tiempo de inducción en reacción se puede suprimir propiciando el contacto ionómero- hidroperóxido antes de alimentarlo al reactor, como paso de activación. De igual manera se confirmó el fuerte efecto inhibitor del alcohol y el débil efecto del epóxido.



BIBLIOGRAFÍA

1. Bellamy L.J. The infra-red Spectra of Complex Molecules, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1959).
2. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, N. Y., 1968.
3. Henker M. et al, Applied Catalysis, Vol. 69, (1991), pag. 205-220.
4. Kotov ST. V. et al, Oxidation Communications. Vol. 6, Nos 1-4, (1984), pag. 55 - 63.
5. Nakamoto Kazuo, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons., N. Y., 1963.
6. Sheldon, Journal of Catalysis, Vol. 34, (1974), pag 242.
7. Sheldon. Journal of Catalysis, Vol. 38, (1973), pag 1145.
8. Sherrington D.C., Simpson S., Journal of Catalysis, Vol. 131, (1991), pag. 115-126.
9. Silverstein R. M., Bassler G.C. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 2 ed., John Wiley and Sons., N. Y. 1967.
10. Tempesti E., et al, Catalyst Deactivation, Elsevier Science Publisher B.V, Amsterdam, 1991, pag. 433 - 440.
11. Tempesti E., et al, Journal of Molecular Catalysis, Vol. 55, (1989), pag. 371-378
12. Tempesti E., et al, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 31, (1978), pag. 175-180.
13. Tempesti E., et al, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 31, (1987), pag. 175.
14. Tempesti E., et al, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 41, (1988), pag. 403 - 408.
15. Ferruti P., et al, Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1991), pag 431-436.