

SÍNTESIS VERDE DEL ÉTER DIETÍLICO USANDO ZEOLITAS: REDUCCIÓN DE LA ENERGÍA DEMANDADA POR LA REACCIÓN

S. O. Flores Valle^{1*}, B. I. Peña Meza¹ y S. P. Paredes Carrera¹

¹Laboratorio de Catálisis y Materiales- ESIQIE-IPN, UPALM, Ed. Z-6, México, D. F. 07738

*Tel: (+) 52 55 5729 6000 Ext. 55284; Fax: (+) 52 55 5586 2728 mail: sergioodin@gmail.com

RESUMEN

La Química Verde promueve la aplicación tanto de materias primas renovables como de energías renovables, condiciones de reacción suaves y el empleo de catalizadores con alta capacidad de regeneración que sean activos a temperaturas de reacción bajas. El presente trabajo muestra la síntesis de éter dietílico usando zeolitas intercambiadas como catalizadores, donde las condiciones de operación en las que se desarrolló el trabajo experimental fueron menores a las condiciones que se emplean en la industria, es decir, se redujo la energía para realizar la reacción (presión atmosférica y temperatura de 62°C). Se utilizó el cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas para cuantificar los productos y se caracterizaron los catalizadores mediante la técnica de FTIR y el área superficial BET. Se identificaron los sitios responsables de la actividad catalítica en las zeolitas ZSM5, localizándose en los átomos de AlO^{-4} , determinando que su actividad catalítica depende primordialmente del número de sitios ácidos más que de la fuerza de los sitios ácidos. En todos los casos, las zeolitas muestran una actividad superior a la resina Amberlyst 15, catalizador de referencia comercial.

Palabras clave: éter dietílico, zeolitas, actividad catalítica, número de sitios ácidos.

1.- Introducción

Los éteres son hidrocarburos oxigenados ampliamente usados en la industria, especialmente en el procesamiento de plásticos celulósicos. Comúnmente se sintetizan mediante la condensación de un alcohol y un alqueno en presencia de un catalizador ácido a temperaturas alrededor de los 300°C y 5-10 atm. Su producción involucra varias complicaciones al utilizar grandes cantidades de ácidos minerales como catalizadores: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), etc.; con sus consecuentes problemas de toxicidad, dificultad de separación y purificación, corrosividad, ambientales y de disposición final. Este tipo de proceso genera una gran cantidad de subproductos por varias reacciones secundarias: la sulfatación o fosfatación de los alcoholes y la deshidratación de los alcoholes. Además, consumen demasiado catalizador debido a que se consume durante la reacción y resulta difícil separarlo de los productos de reacción. Finalmente, son procesos energéticamente muy demandantes al utilizar condiciones de temperatura alta y presión elevada. [1]

Desde el contexto de la Química Verde se ha promovido superar estas limitaciones mediante el empleo de materias primas renovables, condiciones de reacción suaves y el empleo de catalizadores con alta capacidad de regeneración que sean activos a temperaturas de reacción baja. [2,5]

La Química Verde es una serie de reducciones (Figura 1). Estas reducciones se conducen para realizar mejoras económicas, ambientales y sociales. Existen ahorros económicos mediante la reducción de los residuos y del uso de energía, así como haciendo procesos más eficientes al reducir el consumo de materiales. Estas reducciones también conducen al beneficio del medio ambiente en términos de consumo de materia prima y de eliminación al final de su vida útil. Por otra parte, una utilización creciente de recursos renovables hará a la industria manufacturera más sostenible. La reducción de incidentes peligrosos y el manejo de sustancias peligrosas proporcionan beneficios sociales adicionales, no sólo a los operadores de la planta, sino también a las comunidades y a los usuarios de productos relacionados con productos químicos. [3]

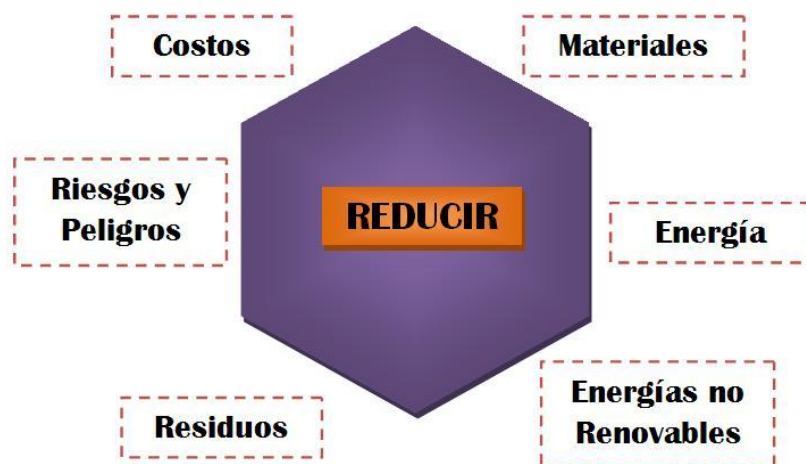


Figura 1. Reducir: Corazón de la Química Verde.

En este trabajo se sintetizó el éter dietílico en fase líquida usando diferentes catalizadores ácidos: zeolita ZSM-5 con relaciones de Si/Al = 5, 20 y 300, H-Mordenita y una resina de intercambio Amberlyst 15. Los catalizadores se caracterizaron mediante la fisisorción de nitrógeno-área BET y espectroscopía FTIR. La reacción resulta efectiva a 60°C con una selectividad del 100%. Sin embargo, las conversiones alcanzadas en cada reacción fueron bajas y menores al 5%.

2. Parte Experimental

Los catalizadores se prepararon mediante intercambio iónico usando 100 mL de ácido nítrico (J. K. Baker, 69 – 70 % pureza) 0.01 M. Se colocaron 5 g de zeolita y 100 mL de HNO₃ en un matraz y se mantuvo en agitación durante 8 hr. A continuación se centrifugaron a 2000 rpm durante 10 min y el precipitado se lavó con agua desionizada. El sólido recuperado se secó en la estufa y posteriormente se calcinó a 450 °C durante 4 hr. Una vez calcinada, se dejó enfriar y se realizó un tamizado con la malla 100.

Para medir el efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores, se tomaron 2 g de zeolita ya intercambiada y se metió a la mufla para llevarla a una temperatura de calcinación de 550 °C (recordar que la zeolita intercambiada ya había sido calcinada a 450 °C). Se dejó enfriar y se realizó un tamizado utilizando la malla 100. Una vez tamizado, se

llevó a cabo la actividad catalítica para cada catalizador. Este paso solo se realizó para los catalizadores H-Mordenita y el grupo de zeolitas ZSM-5.

Para evaluar la actividad catalítica se colocaron 2 mL de etanol (J. K. Baker, grado reactivo) en un matraz balón de microescala de 10 mL. En cada caso, se agregaron 50 mg de catalizador y la mezcla se calentó hasta alcanzar el punto de ebullición durante 10 min. Terminado este tiempo, se tomó una muestra de 0.1 μL con una microjeringa de líquidos. La muestra se analizó en un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (Perkin Elmer Autosystem XL) usando un programa de temperaturas 30 $^{\circ}\text{C}$ (2min), 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 100 $^{\circ}\text{C}$ (2 min).

Se determinaron los espectros de FTIR de las muestras en un espectrómetro Nicolet Nexus 470 mediante la técnica de pastillas, mezclando 1 mg de muestra con 99 mg de KBr (Aldrich, grado espectroscópico). El área BET se determinó mediante fisisorción de N_2 a 77 K en el equipo Micromeritics Autochem II. Las muestras se pretrataron a 80 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 hr en flujo de nitrógeno cromatográfico.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los valores del área superficial para los catalizadores calcinados a 440 $^{\circ}\text{C}$. Como se observa el área superficial para el grupo de las zeolitas ZSM es elevada, presentando un valor máximo en la zeolita con una relación de $\text{Si}/\text{Al}=20$ con 722 m^2/g . También se observa que la zeolita H-Mordenita tiene un área menor debido a que el proceso de pretratamiento se realizó a una temperatura menor la cual no permitió la eliminación de humedad contenida en los poros de dicha zeolita.

La nomenclatura para los catalizadores del grupo de zeolita ZSM-5 va seguida de la relación Si/Al .

Tabla 1. Área superficial de los catalizadores calcinados a 450 °C.

Muestra	Área BET [m²/g]
ZSM5-5	392.5
ZSM5-20	722.4
ZSM5-300	488.9
H-MORDENITA	43.1

En la Tabla 2 se encuentran los valores obtenidos para los catalizadores calcinados a 550 °C. El área superficial es elevada para el grupo de las zeolitas ZSM-5, en donde el valor más alto se encuentra en la muestra ZSM5-20 con un 666.8 m²/g de área. De los catalizadores empleados, a la zeolita H-Mordenita se le realizó un pretratamiento de 200 °C durante una hora y aun así es el catalizador que presenta un área menor, es decir 360.8 m²/g.

Tabla 2. Área superficial de los catalizadores calcinados a 550 °C.

Muestra	Área BET [m²/g]
ZSM5-5	420.9
ZSM5-20	666.8
ZSM5-300	468.9
H-MORDENITA	360.8

En las Figuras 2 y 3 se muestran los espectros de FTIR de los catalizadores calcinados a 450 y 550 °C respectivamente. En la Tabla 3 se encuentran las principales bandas vibracionales características de las zeolitas. [6]

Tabla 3. Bandas vibracionales de las zeolitas.

v [cm⁻¹]	Vibración
1250 – 1000	Estiramiento asimétrico de los enlaces Si – O – Al y SiO ₄
850 – 800	Vibración del anillo zeolítico
630 – 500	Estiramiento simétrico de los enlaces Si – O – Al y SiO ₄
460 – 450	Flexión interna del SiO ₄ y del AlO ₄

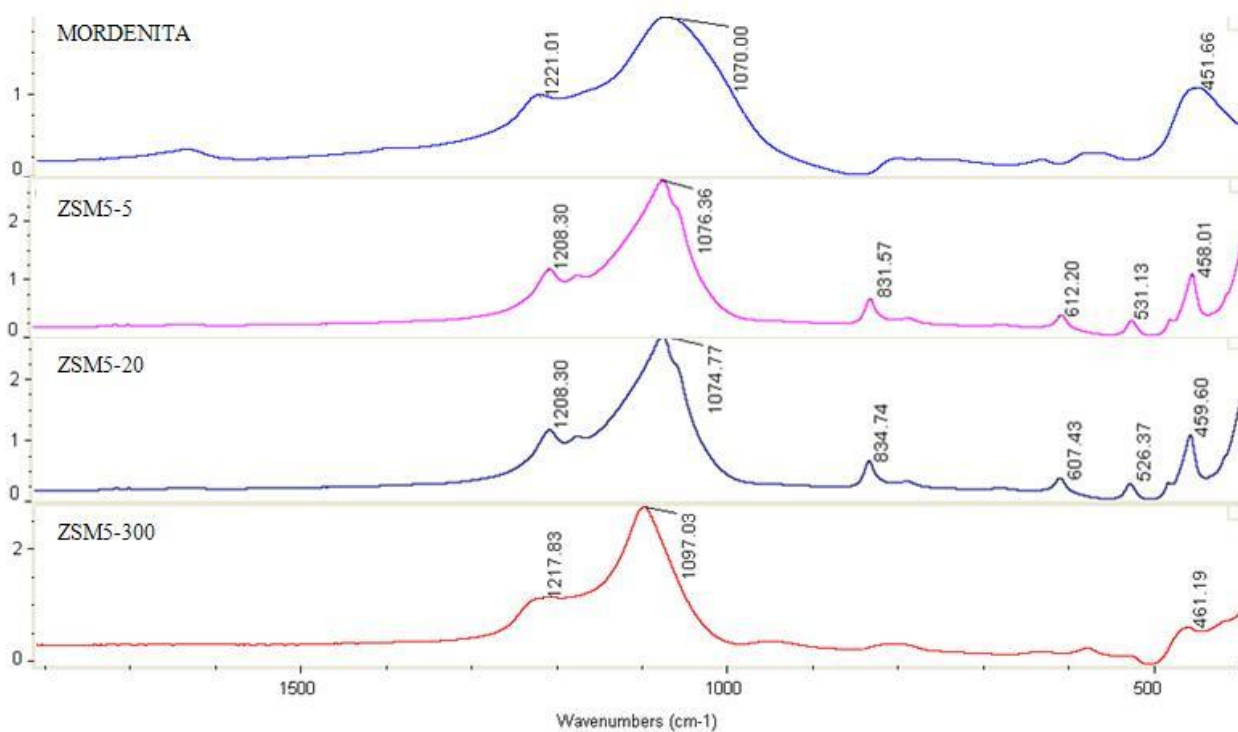


Figura 2. Espectros de FTIR de los catalizadores intercambiados y calcinados a 450 °C.

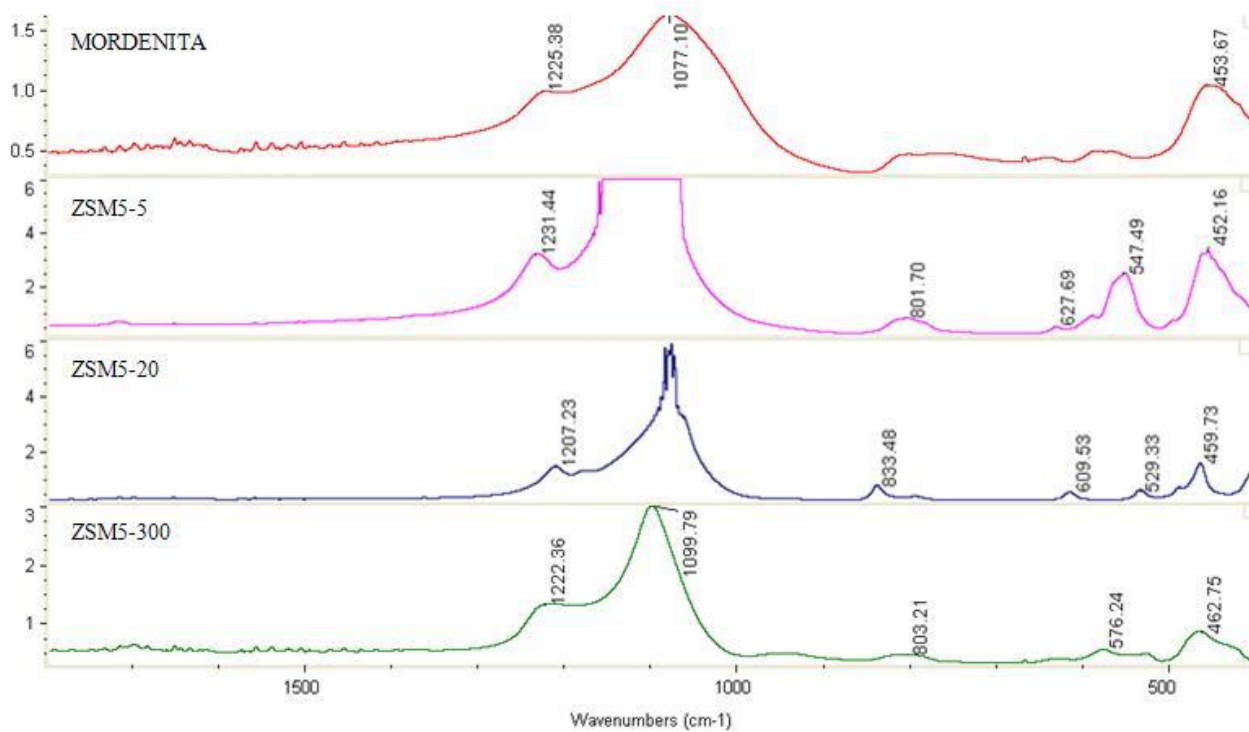


Figura 3. Espectros de FTIR de los catalizadores intercambiados y calcinados a 550 °C.

En la Figura 2 se observa que las señales que aparecen en el intervalo de 1200 a 1000 cm^{-1} son más intensas en la muestra ZSM5-300. Las zeolitas ZSM5-5 y ZSM5-20 presentan mejor definición en la vibración del anillo zeolítico presentándolo en 831.57 y 834.74 cm^{-1} , respectivamente.

En la Figura 3 se muestra que las señales obtenidas de cada uno de los catalizadores empleados son muy parecidas a las publicadas en la Figura 2. La señal que se presenta aproximadamente en el rango de 1150 – 1050 cm^{-1} es más intensa en la zeolita ZSM5-5. La H-Mordenita solo presenta señales a 1225, 1077 cm^{-1} que representan las vibraciones asimétricas y señal a 453 cm^{-1} corresponde a la flexión interna del SiO_4 y del AlO_4 .

Cada catalizador presenta las bandas vibracionales características de las zeolitas, solo que en se observa que muestras calcinadas a 450 °C presentan una mejor definición en los espectros.

La reacción resultó efectiva a las condiciones propuestas (punto de ebullición 62°C y presión atmosférica), reduciendo las condiciones drásticas de los procesos industriales. En las Figuras 4 y 5 se muestra la actividad catalítica de las zeolitas calcinadas a 450 y 550 °C. Para el grupo de las zeolitas ZSM5 se observa que la actividad catalítica varía inversamente con la relación de Si/Al, independientemente de la temperatura de calcinación, indicando que la actividad depende primordialmente del número de sitios ácidos más que de la fuerza de los sitios ácidos. El sitio ácido asociado con el sitio catalítico corresponde a un ácido de Lewis de tipo AlO_4^+ . Esto es evidente en los espectros de FTIR aproximadamente en la señal 1050 cm^{-1} que aumenta en función del contenido de aluminio.

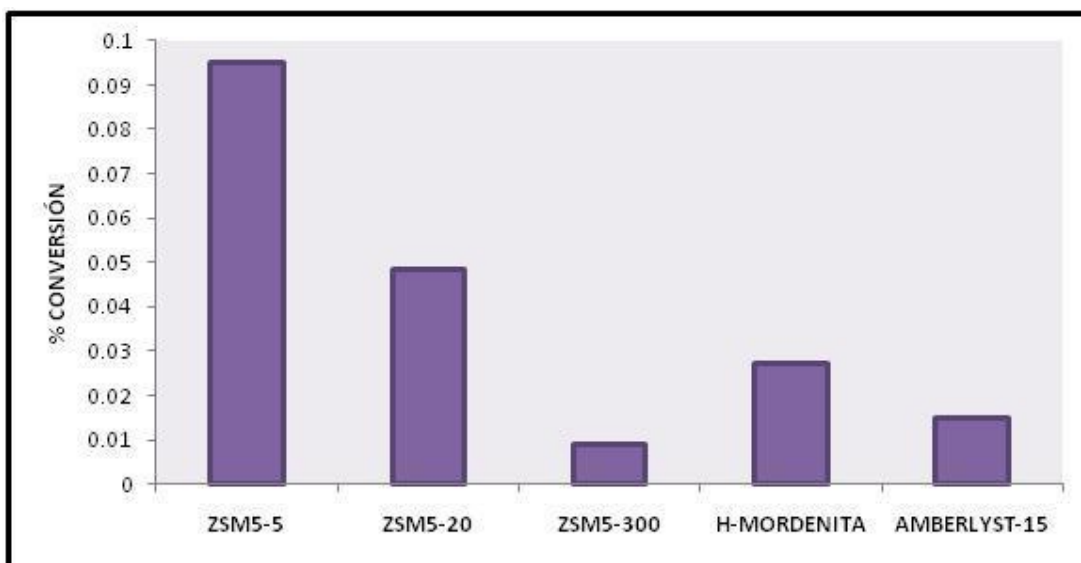


Figura 4. Conversión de los catalizadores calcinados a 440 °C.

La actividad catalítica siguió la relación:

ZSM5-5>ZSM5-20>H-Mordenita>Amberlyst 15>ZSM5-300



Figura 5. Conversión de los catalizadores calcinados a 550 °C.

La actividad catalítica siguió la relación:

ZSM5-5>ZSM5-20> ZSM5-300>H-Mordenita

La Figura 4 muestra que la zeolita ZSM5-5 obtuvo mayor conversión con respecto a las demás, es decir un 0.095 %, la zeolita ZSM5-20 presenta una conversión del 0.050 %, mientras tanto la ZSM5-300 del 0.009 %, la H-Mordenita del 0.027 % y finalmente el Amberlyst-15 muestra un 0.015 % de conversión. El Amberlyst-15 siendo uno de los catalizadores empleados comúnmente en la industria, fue empleado como referencia para observar el número de sitios ácidos respecto a las zeolitas; cabe señalar que el Amberlyst-15 fue utilizado para este trabajo a diferentes condiciones con respecto a la industria.

En la Figura 5 se muestra el porcentaje de la conversión de los catalizadores que fueron calcinados a 550°C. En ella se muestra que la zeolita ZSM-5 presenta una conversión del 0.058 %, la zeolita que tiene una relación de $\text{Si/Al} = 20$ tiene una conversión del 0.050 %, mientras tanto la ZSM5-300 tiene un 0.049 % y la H-Mordenita de 0.042 % de conversión.

4. Conclusiones

- Es posible realizar la síntesis de éter dietílico en una sola etapa mediante el uso de catalizadores sólidos ácidos.
- Se reduce la energía demandada de la reacción aplicando la Química Verde.
- La reacción resultó efectiva a las condiciones propuestas (punto de ebullición 62°C y presión atmosférica), reduciendo las condiciones drásticas de los procesos industriales.
- La actividad catalítica depende del número de sitios ácidos presentes.
- El sitio ácido correspondiente de la actividad es el Al^+ .

5. Agradecimientos

Se agradece el financiamiento al Instituto Politécnico Nacional por el proyecto SIP 20100161.

6. Referencias

- [1] A. Cybulski, M. M. Sharma, J. A. Moulijn, R. A. Sheldon, *Fine Chemicals Manufacture: Technology and Engineering*, Elsevier, Holanda 1991.
- [2] R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Alemania, 2007.

- [3] C. AFONSO, J. Crespo, *Green Separation Processes – Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Alemania, (2005).
- [4] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono y H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Elsevier, 1989.
- [5] K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A*, 181(1999)399.
- [6] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley y Sons, 1974.