

Producción limpia de metil etil cetoxima (MEKO)

*César Augusto Caro Muñoz, Elkin Antonio Alfonso Sossa, Consuelo Montes de Correa**

(Recibido el 30 de abril de 2003. Aceptado el 25 de julio de 2003)

Resumen

Se obtuvo la metil etil cetoxima (MEKO) mediante la reacción de metil etil cetona (MEK) con amoníaco y peróxido de hidrógeno, utilizando como catalizador titanio silicalita-1 (TS-1). Se analizaron las siguientes variables de reacción: solvente, temperatura, relaciones molares peróxido de hidrógeno/MEK y amoníaco/MEK, así como la relación mg. de catalizador mg/mmol MEK.

Entre los solventes utilizados: agua, agua-isopropanol, isopropanol, acetonitrilo y benceno, se encontró que el primero es el solvente que más favorece la reacción. Se obtuvo una conversión de 60% y una selectividad de 100% a 70 °C usando relaciones mg catalizador/mmol MEK = 10,5 y relaciones molares de peróxido de hidrógeno/MEK = 0,7 y amoníaco/MEK = 1,12. La actividad del catalizador disminuyó poco al reutilizarse en dos corridas consecutivas, lo que sugiere que el titanio incorporado es estable en la estructura MFI bajo las condiciones establecidas.

----- *Palabras clave:* amoximación, metil etil cetoxima, TS-1, catalizadores.

Clean production of methyl ethyl ketone (MEK)

Abstract

Methyl ethyl ketone oxime (MEKO) was obtained by reaction of methyl ethyl ketone (MEK) with ammonia and hydrogen peroxide using titanium silicalite-1 (TS-1) as catalyst. The effect of reaction temperature, type of solvent, molar ratios of NH_3/MEK , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MEK}$ and mg catalyst/mmol MEK ratio was studied.

Water was the most appropriate solvent to obtain high selectivity to oxime. 100% selectivity to MEKO and 60% conversion of MEK was obtained at 70 °C

* Departamento de Ingeniería Química. Grupo de Catálisis Ambiental. Universidad de Antioquia. A. A. 1226, Medellín, Colombia. cmontes@udea.edu.co.

using the following parameters: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MEK} = 0,7$ and $\text{NH}_3/\text{MEK} = 1,12$. $\text{mg.catalyst}/\text{mmol MEK} = 10,5$. Little decrease in the catalytic activity was observed after reusing the catalysts twice suggesting that incorporated Ti in the MFI structure is rather stable under the studied conditions.

----- *Key words:* ammoximation, methyl ethyl ketone oxime, TS-1, catalysts.

Introducción

En las últimas décadas, se viene prestando mucha atención a la implementación de tecnologías de producción más limpias, y que además de ser económicamente rentables, hagan uso eficiente y racional de las materias primas y la energía. Por lo tanto, se ha incentivado la búsqueda de alternativas que permitan un mejor aprovechamiento de reactivos y reduzcan la cantidad de desechos generados.

Se ha encontrado que los procesos catalíticos son una excelente opción para la manufactura de productos químicos por métodos limpios [1, 2]. Además, la oxidación catalítica en fase líquida para la obtención de productos intermedios o finales, ha mostrado que los catalizadores heterogéneos presentan grandes ventajas con respecto a los catalizadores homogéneos, tales como facilidad de recuperación, menor corrosividad, reciclado y operación continua en lecho fijo [3].

La recuperación eficiente del catalizador para su posterior reciclado es un prerrequisito esencial en la viabilidad económica y técnica del proceso, ya que no es necesario someter el sistema a condiciones extremas de temperatura o presión, lo que representa una ventaja para la industria química [1].

Dada la importancia de la producción del Nylon 6 todos los esfuerzos en la síntesis de oximas se han centrado en la obtención de la oxima de la ciclohexanona, precursor de la ϵ -caprolactama (con un mercado mundial de 3,6 millones de toneladas en 1998), la cual a su vez es materia prima para la fabricación del Nylon 6 usado en la elaboración de fibras sintéticas. No obstante, las oximas comprenden una variedad de compuestos con una alta aplicabilidad, como la metil etil cetoxima, que es un excelente agente anti-escamante para pinturas, barnices y tintas de impresión. Estas características de la MEK son importantes ya que la pérdida de pintura por escamado es aproximadamente de 3 a 5% lo que preocupa no solo a los consumidores, sino también a los fabricantes durante el llenado de pequeños contenedores [4].

Aunque se han reportado varias rutas sintéticas para la producción de oximas, industrialmente se sintetizan a partir de la reacción de amoxicación entre el aldehído o la cetona correspondiente y un derivado de hidroxilamina [1]. La producción de este derivado se caracteriza por generar altas cantidades de residuos contaminantes como SO_x, NO_x y sulfato de amonio [5]. Los dos primeros, son una familia de gases que contribuyen a la formación de la neblina tóxica fotoquímica (smog) y de la lluvia ácida, fenómenos que constituyen uno de los problemas ambientales más alarmantes de la sociedad actual. El sulfato de amonio es una sal soluble en agua y aparece en los efluentes líquidos del proceso afectando el ecosistema acuático. El desarrollo de una ruta sintética usando TS-1 como catalizador en presencia de NH₃ y H₂O₂ es de gran importancia. En comparación con el proceso comercial actual, esta tecnología presenta varias ventajas, ya que evita el uso del dióxido de azufre e hidróxido de sodio, reduciéndose completamente las emisiones de SO_x, sulfato de sodio y sulfato de amonio. Además se minimiza los subproductos [5]. En este trabajo se reporta la obtención de la MEKO en una sola etapa usando TS-1 como catalizador.

Experimentación

Preparación del catalizador

El catalizador TS-1 se preparó según el procedimiento de Van der Pol y Van Hooff [6]. Se mezclan 27 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) y 0,4 mL de TEOT (tetraetilortotitanato) a temperatura ambiente en atmósfera inerte. La solución se enfría a 0 °C. En otro beaker se adicionan 60 mL de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH al 20% en peso) y se enfría a 0 °C. Cada cinco minutos se adiciona gota a gota 1 mL de la solución de TPAOH a la mezcla de TEOS y TEOT, manteniendo la temperatura a 0 °C y agitando continuamente. Cuando se adiciona todo el TPAOH, se lleva la mezcla hasta una temperatura entre 80 y 90 °C durante tres horas. El gel resultante se calienta a 175 °C durante dos días.

El sólido obtenido se recupera por filtración y se calcina a 550 °C a razón de 2 °C/min durante cinco horas.

Activación del catalizador

El catalizador se activó usando el procedimiento descrito por Roffia y colaboradores [7]. Se adicionan 5,75 mL de peróxido de hidrógeno (30%) y 55 mL de ácido sulfúrico (5%) a 3 g del catalizador TS-1 calcinado. La solución se calienta a 70 °C por dos horas. Después de separar el sólido se repite la operación dos veces con una solución fresca de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico. Se enfría y se lleva a un pH neutro, se seca a 60 °C por doce horas y se calcina a 440 °C por dos horas. Se analizaron muestras del sólido resultante por difracción de rayos X y absorción atómica para verificar la cristalinidad y la composición química, respectivamente.

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un balón de fondo redondo de 10 mL con tres aberturas, equipado con sistema de reflujo, controlador de temperatura y un septum para tomar muestras [8]. El sistema se mantuvo en agitación constante con una barra magnética recubierta con teflón.

Inicialmente, se ponen en contacto el solvente, MEK, hidróxido de amonio y el catalizador. Luego, el peróxido de hidrógeno se adiciona lenta-

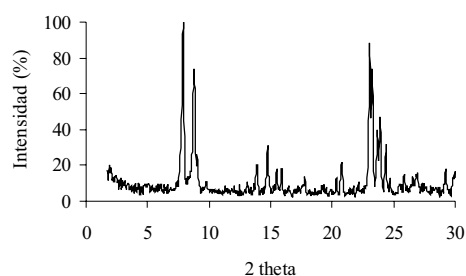


Figura 1 Difractograma de TS-1 sintetizada en el laboratorio

Tabla 1 Análisis elemental de TS-1

Muestra	Si (mol)	Ti (mol)	Si/Ti
1	1,0575	0,01629	64,9171
2	0,9898	0,01560	63,4487

mente a razón de 0,04 mL/min. El sistema se deja reaccionar durante 24 horas tomando muestras a 2, 4, 6 y 24 horas. Para el análisis de los reactivos y productos se utilizó un cromatógrafo VARIAN STAR 3400 con un detector FID y una columna capilar DB-1, (longitud: 50 m, diámetro interior: 0,32 mm, espesor de la pared: 1,20 µm).

Resultados y discusión

En la figura 1, se observa que los picos característicos de TS-1 aparecieron en los ángulos correspondientes a los del difractograma del patrón simulado, por lo tanto, el material sintetizado es cristalino y posee la estructura MFI que corresponde al catalizador TS-1.

En la tabla 1 se muestran los resultados del análisis de absorción atómica del catalizador. La relación molar Si/Ti en el material sintetizado es de 64,18.

Reacción de amoximación

Efecto de la temperatura de reacción

Debido al aumento de la velocidad de reacción, la conversión de la metil etil cetona se incrementa gradualmente con el aumento de la temperatura hasta 70 °C (véase figura 2). Un incremento posterior en la temperatura por encima de 70 °C da como resultado un decrecimiento de la conversión y selectividad. Esto puede atribuirse a la vaporización y descomposición de los reactivos, particularmente, el hidróxido de amonio y el peróxido de hidrógeno [9]. Otra posibilidad es que a altas temperaturas, la oxima formada se oxide con el H₂O₂ para dar nuevamente la metil etil cetona.

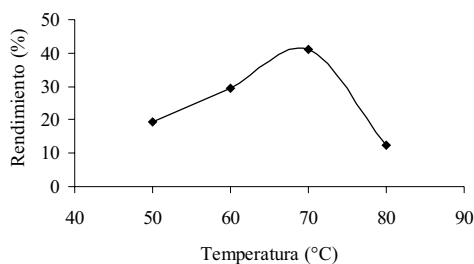


Figura 2 Efecto de la temperatura en la reacción de amoximación de MEK. Condiciones de reacción: MEK: 1 mmol, H₂O₂: 0,7 mmol, NH₃: 1,12 mmol, TS-1: 10,5 mg, solvente (agua): 7 mL, tiempo: 24 horas

Efecto del solvente

Se ha reportado que las reacciones catalizadas por zeolitas que contienen titanio dependen en gran medida de la naturaleza del solvente usado. Algunos investigadores han sugerido que el solvente más apropiado para la amoximación de la ciclohexanona es una mezcla de agua y terbutanol, mientras que otros demostraron que el mejor solvente es agua para el mismo sustrato [9]. En el presente trabajo se ensayaron los siguientes solventes: agua, agua-isopropanol, isopropanol, acetonitrilo y benceno. En la figura 3 se observa el efecto de los diferentes tipos de solventes. El rendimiento de la reacción se in-

crementa en el siguiente orden: agua>agua-isopropanol>isopropanol>acetonitrilo>benceno, la selectividad hacia la metil etil cetoxima estuvo por encima de 95% obteniéndose 100% (agua), 98% (agua-isopropanol), 97% (isopropanol), 95% (acetonitrilo) y 96% (benceno).

Los solventes orgánicos favorecen la difusión de MEK dentro de los poros del catalizador, retardando así la difusión del NH₃ y H₂O₂ (véase mecanismo de reacción), lo que se refleja en la disminución de la selectividad hacia la oxima. Como se ha demostrado en trabajos anteriores [9, 13] la diferencia de actividad entre las diferentes cetonas no se debe a su difusividad, sugiriéndose que la selectividad de forma no tiene un papel importante en la amoximación en fase líquida. Es decir, los reactivos (cetonas o aldehídos) no necesitan entrar al poro de TS-1 para que se lleve a cabo la reacción. El rendimiento de la reacción puede deberse a la reactividad intrínseca de la cetona con el producto intermedio formado entre el H₂O₂ y el NH₃ en los sitios activos de TS-1 (debido al mecanismo de reacción). El mejor solvente para la reacción de amoximación es el que permite una buena difusión del amoníaco y el peróxido de hidrógeno y un contacto adecuado entre el producto intermedio generado y la cetona.

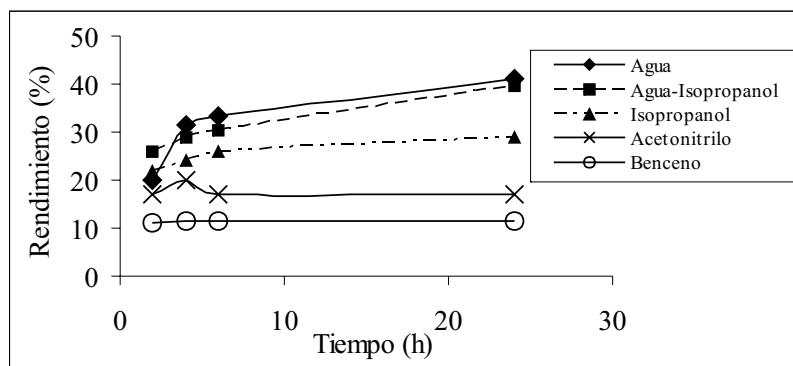


Figura 3 Efecto del tipo de solvente. Condiciones de reacción: MEK: 1 mmol, H₂O₂: 0,7 mmol, NH₃: 1,12, catalizador: 10,5 mg, solvente: 7 mL (la temperatura de reacción en los solventes ensayados fue diferente debido a los diferentes puntos de ebullición de la mezcla de reacción). T = 70 °C (agua), T = 70 °C (agua-isopropanol), T = 65 °C (isopropanol), T = 60 °C (acetonitrilo), T = 60 °C (benceno), tiempo: 24 horas

Efecto de la relación H_2O_2/MEK y catalizador/ MEK

El rendimiento de la oxima aumenta con el incremento de la relación H_2O_2/MEK desde 0,4 hasta 0,7. Por encima de este valor el rendimiento decrece (véase figura 4). La selectividad hacia la oxima fue del 100% para las relaciones H_2O_2/MEK por debajo de 0,7. Para relaciones más altas la selectividad estuvo entre 90-100%. Es posible que en estas condiciones ocurra también la oxidación del amoníaco hacia productos gaseosos como N_2 y N_2O , incluso el exceso de peróxido de hidrógeno podrá oxidar la oxima y transformarla nuevamente a cetona [9].

A medida que se incrementa la cantidad de catalizador aumenta tanto la selectividad hacia la oxima como la conversión de la metil etil cetona, siendo máximas para una relación catalizador/ MEK de 10,5. Como puede observarse en la figura 5, por encima de esta relación no se observan cambios significativos en el rendimiento de la reacción. Se podría decir que para la relación catalizador/ MEK = 10,5 se garantiza una dispersión efectiva del catalizador en el medio líquido.

Para las relaciones H_2O_2/MEK = 0,7 mg y catalizador/ $mmol$ MEK = 10,5 se logra obtener una selectividad de 100% y una conversión máxima de 40%.

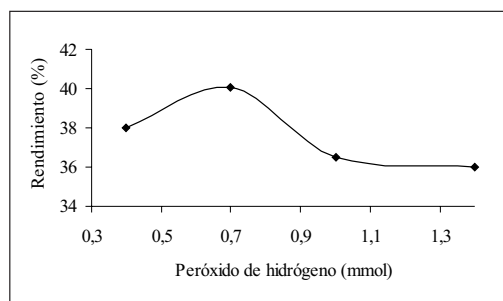


Figura 5 Efectos de la cantidad de catalizador. Condiciones de reacción: MEK : 1 mmol, NH_3 : 1,12, H_2O_2 : 0,7 mmol, solvente (agua): 7 mL, tiempo: 24 horas

Efecto de la cantidad de amoníaco

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, por 1 mmol de MEK , se requiere 1 mmol de amoníaco, pero debido a la gran volatilidad de este compuesto, se encontró que es necesario adicionar un exceso. Se ha reportado [9] que para la reacción de amoximación la cantidad de amoníaco afecta la conversión de la cetona y la selectividad hacia la oxima (véase figura 6). A las 24 horas se encontró que para la relación molar NH_3/MEK = 1,12, se alcanzó la misma selectividad que cuando se empleó una relación de 1,4. Por otro lado la conversión disminuyó. Para relaciones NH_3/MEK menores a 1,12 se observó que la selectividad disminuye y la conversión

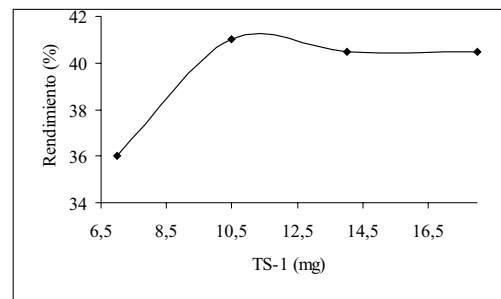


Figura 4 Efecto de la cantidad de peróxido de hidrógeno. Condiciones de reacción: MEK : 1 mmol, NH_3 : 1,12, catalizador: 10,5 mg, solvente (agua): 7 mL, tiempo: 24 horas

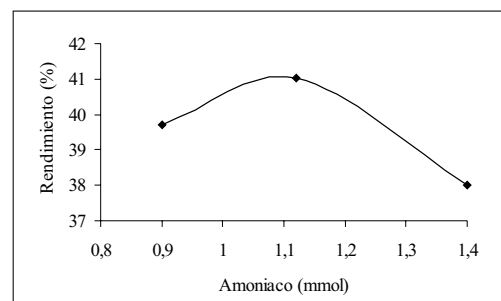


Figura 6 Efecto de la cantidad de amoníaco. Condiciones de reacción: MEK : 1 mmol, H_2O_2 : 0,7 mmol, catalizador: 10,5 mg, solvente (agua): 7 mL, tiempo: 24 horas

aumenta. El rendimiento tuvo un descenso del 41 al 38% cuando la relación $\text{NH}_3/\text{MEK} = 1,4$ y se obtiene un rendimiento de 39,7% cuando la relación es 0,9. Cabe anotar que se han reportado relaciones NH_3/MEK mayores de 1,4, las cuales no son recomendables económica ni ambientalmente, ya que esto puede causar la formación de subproductos gaseosos indeseables tales como N_2 , N_2O y subproductos líquidos como nitratos y nitritos [10].

Efecto de la activación de TS-1

Se encontró experimentalmente que el catalizador TS-1 activado es mejor para la reacción de amoximación que TS-1 sin activar, como se puede observar en la figura 7 a un tiempo de reacción de 24 horas la conversión aumentó de 40 a 60% con el catalizador activado.

Al utilizar el TS-1 activado aumenta la velocidad de reacción y por lo tanto el tiempo de reacción es menor. Esto se comprobó porque durante la reacción de amoximación el cambio de color de blanco a amarillo debido al complejo Ti-hidroperoxo (Ti-OH) precursor de la hidroxilamina [7] ocurrió mucho más rápido con TS-1 activado.

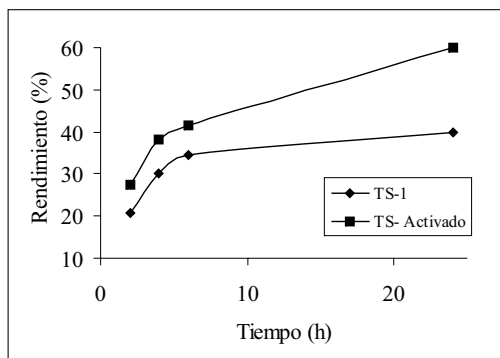
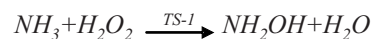


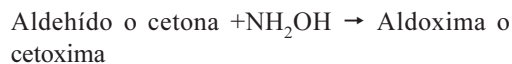
Figura 7 Efectos de la TS-1 activada en la reacción de amoximación de metil etil cetona. Condiciones de reacción: MEK: 1 mmol, H_2O_2 : 0,7 mmol, NH_3 : 1,12, catalizador: 10,5 mg, solvente (agua): 7 mL, tiempo: 24 horas

Mecanismo de reacción de la amoximación de la metil etil cetona

Entre los mecanismos propuestos para explicar la reacción de amoximación de aldehídos y cetonas con TS-1 el que involucra dos etapas es el más aceptado actualmente. En la primera etapa el amoníaco se oxida catalíticamente con peróxido de hidrógeno para formar hidroxilamina.



En el segundo paso, la hidroxilamina reacciona con el aldehído o cetona para dar la oxima correspondiente.



Este mecanismo está soportado por el hecho de que la hidroxilamina fue producida a partir del amoníaco y el H_2O_2 sobre TS-1 [9].

Con el fin de comprobar si la hidroxilamina es realmente el compuesto intermedio de la reacción de amoximación de la metil etil cetona, se efectuó un ensayo de oxidación del amoníaco en ausencia de la cetona con TS-1 bajo las mismas condiciones usadas para la amoximación. Posteriormente, el catalizador se separó de la mezcla de reacción, se retiraron muestras y se adicionaron a un vial que contenía MEK para verificar la formación de la oxima. En la figura 8 se puede observar que la metil etil cetoxima se formó sin TS-1 en el segundo paso (reacción no catalítica). Por lo tanto, la etapa limitante de la reacción corresponde a la formación catalítica de la hidroxilamina.

Al poner en contacto NH_3 y H_2O_2 en presencia de TS-1 la conversión de la cetona se incrementó rápidamente con el tiempo de reacción alcanzando un máximo aproximadamente a las 0,5 horas, tiempo después del cual no se ve un incremento significativo.

Según lo reportado en la literatura [9] la metil etil cetona no alcanza una conversión mayor debido

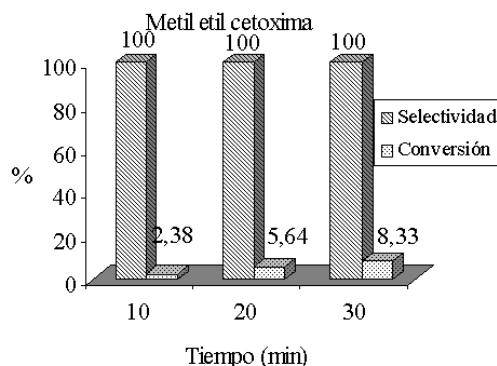


Figura 8 Oxidación de amoníaco: condiciones de reacción: H_2O_2 : 0,7 mmol, NH_3 : 1,12, catalizador: 10,5 mg, solvente (agua): 7 mL, tiempo: 30 min

a que probablemente en la primera etapa la reacción del NH_3 con el H_2O_2 para formar NH_2OH , alcanza un equilibrio a las 0,5 horas. Este resultado confirma que la cetona no necesita entrar dentro del poro de la TS-1 para la reacción de amoximación en fase líquida de la MEK.

Análisis de la durabilidad del catalizador

El catalizador TS-1 activado se reutilizó en dos ensayos consecutivos y se encontró que la conversión y la selectividad no variaron significativamente, sugiriendo que el titanio incorporado es estable en la estructura MFI.

Conclusiones

El uso de TS-1 permite obtener alta selectividad y conversión en la producción de la metil etil cetoxima bajo condiciones más amigables para el ambiente que las usadas actualmente a escala comercial. Las condiciones óptimas de reacción son: temperatura 70°C , relaciones molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MEK} = 0,7$ y $\text{NH}_3/\text{MEK} = 1,12$, mg catalizador/mol MEK = 10,5. La mejor conversión obtenida fue de 60% y selectividad 100% usando el catalizador TS-1 activado. Además, se comprobó que

bajo las condiciones ensayadas, TS-1 sintetizado en el laboratorio es un catalizador heterogéneo.

Agradecimientos

El proyecto se realizó gracias al apoyo financiero del Comité para el Desarrollo de la Investigación de la Universidad de Antioquia (CODI).

Referencias

- Notari. "Titanium silicalites". En: *Catalysis Today*. Vol. 18. 1993. pp.163-172.
- R. Sheldon and J. Dakka. "Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals". En: *Catalysis Today*. Vol. 19. 1999. pp. 215-246.
- R. Sheldon. "Selective catalytic synthesis of fine chemicals: Opportunities and trends". En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 107. 1996. pp. 75-83.
- <http://www.durachemicals.com/Antiskinningagents.htm>.
- G. Petrini et al. "Caprolactam via ammoximation". En: *Presented in the worldwide solid acid process conference*. 1993.
- A. J. H. P Van der Pol and J. H. C Van Hoof. "Parameters affecting the synthesis of titanium silicalite". En: *Journal Applied Catalysis A: General*. Vol. 92. 1992. pp. 93-111.
- P. Roffia et al. U.S. Pat. 4.794.198 (1998).
- T. Takashi and N. Jappar. "Ammoximation of cyclic ketones on TS-1 and amorphous $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ". En: *Journal of Catalysis*. 1996. pp. 570-576.
- P. Wu et al. "Ammoximation of ketones over titanium mordenite". En: *Journal of Catalysis*. Vol. 168. 1997. pp. 400-411.
- M. A. Mantegazza et al. "Selective oxidation of ammonia to hydroxylamine with hydrogen peroxide on titanium based catalysts". En: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 82. 1994. pp. 541-548.
- A. Zecchina et al. "Ammoximation of cyclohexanone on titanium silicate: investigation of the reaction mechanism". En: *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*. 1992. pp. 19-24.
- G.P. Heitman et al. "Modified Beta zeolites as catalysts for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime". En: *Applied Catalysis A: General*. Vol. 185. 1999. pp. 99-108.