UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS
ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES Y TECNOLOGÍA
Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental y Tecnología Mecánica

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS POLIETILÉNICOS MEDIANTE UN PROCESO TIPO WACKER MODIFICADO

MEMORIA que presenta

MÓNICA BRAVO MARTÍN

para optar al grado de Doctor

Móstoles, 2014

D. José María Escola Sáez y D. Juan Ángel Botas Echevarría, del Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental y Tecnología Mecánica, de la Universidad Rey Juan Carlos,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado: "VALORIZACIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS POLIETILÉNICOS MEDIANTE UN PROCESO TIPO WACKER MODIFICADO" constituye la memoria que presenta la ingeniera química Dña. **Mónica Bravo Martín** para aspirar al grado de Doctor en Tecnología Química, Ambiental y de los Materiales y ha sido realizada en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental del Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental y Tecnología Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 5 de Mayo de dos mil catorce.

Fdo.: D. José María Escola Sáez

Fdo.: D. Juan Ángel Botas Echevarría

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar mi mayor agradecimiento a los directores de esta tesis, José María Escola y Juan Ángel Botas. Sin sus conocimientos, paciencia y apoyo durante estos años, no hubiera sido posible su realización. También quiero dar las gracias al Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental y Tecnología Mecánica, de la Universidad Rey Juan Carlos, por darme la oportunidad de realizar esta investigación así como de colaborar en otras labores tales como la docencia.

También, le doy mi agradecimiento a todos los compañeros del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Sin la ayuda de muchos de ellos no hubiera sido posible llevar este trabajo a buen término (Carolina, María, Victoria, José Manuel, Nuria y Alicia), así como sin la amistad y apoyo incondicional de otros (Rosalía, Gisela y Juanjo).

Asimismo, dar las gracias a toda la gente que desde fuera de la Universidad me ha animado y ha sabido comprenderme a lo largo de todos estos años. Por un lado a mis amigas de Ciudad Real y por otro, a mis compañeros y sobre todo amigos de Repsol.

Por último, y no por ello menos importante, quiero agradecerle a mi familia, sobre todo a mi madre, por su incondicional cariño y apoyo, sin olvidarme de Trufa y Shira que siempre me acompañaron.

A todos vosotros ¡muchas gracias!

ÍNDICE

1 RESUMEN 15

2 INTRODUCCIÓN **27**

2.1 LOS PLÁSTICOS 28

2.1.1 ORIGEN Y CONSTITUCIÓN QUÍMICA 28

2.1.2 CLASIFICACIÓN 30

2.1.3 PROPIEDADES 32

2.1.4 PLÁSTICOS POLIOLEFÍNICOS 34

2.1.5 UTILIZACIÓN DE PLÁSTICOS 37

2.2 RESIDUOS PLÁSTICOS 41

2.2.1 TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS 45

2.2.2 VALORIZACIÓN ENERGÉTICA 46

2.2.3 RECICLADO MECÁNICO 54

2.2.4 RECICLADO QUÍMICO 55

2.2.5 INTERÉS DE LOS PRODUCTOS DEL CRAQUEO TÉRMICO DE PLÁSTICOS 56

2.3 CERAS 57

2.3.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES 57

2.3.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN DE CERAS POLIOLEFÍNICAS 65

2.3.3 PROCESO WACKER 67

2.3.4 OBJETIVO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN 78

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL **84**

3.1 PRODUCTOS EMPLEADOS 84

3.1.1 LÍQUIDOS 84

3.1.2 SÓLIDOS 87

3.1.3 GASES 87

3.2 REACCIONES DE OXIDACIÓN 88

3.2.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL 88

3.2.2 PROTOCOLO EXPERIMENTAL 89

3.2.3 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN 92

3.3 REACCIONES DE CRAQUEO TÉRMICO 104

3.3.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL 104

3.3.2 PROTOCOLO EXPERIMENTAL 106

3.3.3 DESTILACIÓN DE LA CERA DEL CRAQUEO 107

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES 111

4.1 ESTUDIO DEL DISOLVENTE 112

4.1.1 Comparación entre disolventes con igual relación molar para 2 horas 112

4.1.2 Comparación entre disolventes con igual relación molar para 6 horas 112

4.1.3 Comparación entre disolventes con igual peso 112

4.1.4 Efecto del grupo -CN en el disolvente 112

4.1.5 Efecto del grupo –CN, reacción de 2 horas 113

4.2 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN 113

4.3 INFLUENCIA DEL OXIDANTE 113

4.3.1 Estudio del tipo de oxidante 113

4.3.2 Adición de TBHP en dos etapas 114

4.3.3 Oxidación con TBHP anhidro 114

4.3.4 Estudio relación óptima TBHP/1-dodeceno 114

4.3.5 Oxidación de 1-dodeceno empleando aire como oxidante 114

4.4 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCIÓN 115

4.4.1 1-dodeceno 115

4.4.2 1-octadeceno 115

4.4.3 Reacción con isopropanol 115

4.5 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA 116

4.5.1 1-dodeceno 116

4.5.2 1-octadeceno 116

4.6 ESTUDIO DEL ORDEN DE MEZCLA 116

4.7 ESTUDIO DEL TIPO DE CATALIZADOR 116

4.8 ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR 117

4.9 REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR 117

4.10 ESTUDIO DE LA RELACIÓN MOLAR CATALIZADOR/1-OLEFINA 117

4.11 ADICIÓN DE CICLODEXTRINAS 118

4.11.1 1-octeno 118

4.11.2 1-dodeceno 118

4.11.3 1-tetradeceno 118

4.11.4 1-octadeceno 118

4.12 OXIDACIÓN DE MEZCLAS 119

4.12.1 MEZCLAS 1-DODECENO/1-OCTADECENO 119

4.12.2 MEZCLAS COMPLEJAS 120

4.12.3 RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA TBHP/1-OLEFINA CONSUMIDA 121

4.13 TABLAS DE RESULTADOS 122

5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS 157

5.1 INTRODUCCIÓN 157

5.2 ESTUDIO DEL DISOLVENTE 161

5.2.1 COMPARACIÓN DE DISOLVENTES CON LA MISMA RELACIÓN MOLAR 161

5.2.2 ISOPROPANOL 166

5.2.3 ESTUDIO DEL EFECTO DEL GRUPO -CN 167

5.3 ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN 172

5.4 INFLUENCIA DEL OXIDANTE 175

5.4.1 ESTUDIO DEL TIPO DE OXIDANTE 175

5.4.2 ADICIÓN DEL TBHP EN DOS ETAPAS 178

5.4.3 TBHP ANHIDRO 180

5.4.4 REACCIÓN BLANCO SIN TBHP 183

5.4.5 ESTUDIO DE LA RELACIÓN ÓPTIMA TBHP/$C_{12=}$ 184

5.4.6 OXIDACIÓN CON AIRE 187

5.4.7 OXIDACIÓN CON AIRE BAJO PRESIÓN EN UN AUTOCLAVE. REACCIÓN WACKER TRADICIONAL 189

5.5 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCIÓN 191

5.5.1 1-DODECENO 191

5.5.2 1-OCTADECENO 195

5.5.3 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN CON EL TIEMPO EN PRESENCIA DE ISOPROPANOL 199

5.6 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA 202

5.6.1 1-DODECENO 202

5.6.2 1-OCTADECENO 206

5.7 ESTUDIO DEL ORDEN DE MEZCLA 211

5.8 TIPO DE CATALIZADOR 214

5.9 ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR 216

5.10 REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR 223

5.11 ESTUDIO DE LA RELACIÓN MOLAR 1-OLEFINA/ CATALIZADOR 228

5.12 ADICIÓN DE β-CICLODEXTRINA 234

5.13 OXIDACIÓN DE UNA CERA REAL 242

5.14 OXIDACIÓN DE MEZCLAS 245

5.14.1 MEZCLAS 1-DODECENO/1-OCTADECENO 245

5.14.2 MEZCLAS COMPLEJAS 255

6 CONCLUSIONES 263

7 PROPUESTA DE ACCIONES FUTURAS 269

8 BIBLIOGRAFÍA 273

9 ANEXOS 280

9.1 INDICE DE FIGURAS 280

9.2 INDICE DE TABLAS 286

RESUMEN

1 RESUMEN

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación que se ha desarrollado en la Universidad Rey Juan Carlos, bajo la dirección de los profesores Juan Ángel Botas y José María Escola, sobre la valorización energética de residuos plásticos. El craqueo térmico de plásticos poliolefínicos produce una mezcla de hidrocarburos formados principalmente por la n-parafina y la 1-olefina correspondiente en cada fracción. Las 1-olefinas son una interesante materia prima química, que puede revalorizarse a productos químicos de mayor valor añadido, tales como ceras oxidadas. Por ese motivo, en la presente tesis se ha estudiado la oxidación selectiva de 1-olefinas modelo, y finalmente, del producto real del craqueo térmico de polietileno, mediante un proceso tipo Wacker modificado, con el fin de obtener 2-metil cetonas como productos finales.

Los materiales plásticos están presentes en prácticamente todos los aspectos de nuestra vida, por lo que la industria de su producción y transformaciones una de las mayores a escala mundial. La correcta gestión de las grandes cantidades de residuos plásticos producidos, es por tanto uno de los retos a los que debe hacer frente la sociedad actual.

Los plásticos más abundantes en los residuos sólidos urbanos, debido a sus aplicaciones en envases y embalajes, son los poliolefínicos (polietileno y polipropileno, principalmente). Por esta causa, en los últimos años ha crecido el interés en los procesos de valorización energética de poliolefinas. Uno de ellos, el craqueo térmico, merece especial atención, dado que permite obtener una mezcla de ceras parafínicas/olefínicas. Las ceras olefínicas, una vez oxidadas, generan compuestos polares de alto valor añadido y numerosas aplicaciones comerciales (formulación de tintas, recubrimientos de superficies, etc.).

El proceso Wacker tradicional, punto de partida de la presente investigación, consiste en la oxidación de olefinas a compuestos carbonílicos en medio acuoso homogéneo, empleando $PdCl_2$ como catalizador, $CuCl_2$ como co-catalizador y en atmósfera de O_2. En este proceso se regenera el catalizador mediante dos reacciones: la primera es la reoxidación del Pd^0 a Pd^{+2} con el $CuCl_2$, y la segunda es la recuperación de éste mediante oxidación con oxígeno molecular. Este sistema presenta varios inconvenientes, destacando la formación de productos clorados, la presencia de sales de cobre en el producto final de reacción, las reacciones secundarias de isomerización y el medio ácido de trabajo.

Con el fin de evitar estos problemas, se ha seleccionado un sistema tipo Wacker modificado que sigue empleando como catalizador $PdCl_2$, como oxidante tertbutilhidroperóxido (TBHP) y como disolvente acetonitrilo, evitando de esta manera la mayoría de los problemas del proceso tradicional. Como sustrato a oxidar se han empleado 1-olefinas modelo, con cadenas de 12 a 20 átomos de carbono.

A continuación se resume el esquema mediante el cual se ha planteado la investigación, así como los resultados más relevantes:

Estudio del tipo de disolvente. El disolvente juega un papel fundamental en el Proceso Wacker Modificado, pudiendo proporcionar, según su naturaleza, un medio de reacción monofásico o bifásico, e interaccionar con el Pd dando origen a distintos patrones de actividad y selectividad. Manteniendo una relación molar disolvente/1-dodeceno ($C_{12=}$)de 10/1 se llevaron a cabo ensayos con ciclohexano, isopropanol, dimetilformamida, acetonitrilo, dicloroetano y agua, ocurriendo la reacción en los tres primeros casos en medio monofásico, y en el resto bifásico. Se incluye en este estudio el análisis de la posible influencia de la polaridad del disolvente en la reacción. Adicionalmente se ensayaron otros disolventes como el diclorometano, sulfolano y la ciclohexanona, pero fueron experimentos donde la reacción no tuvo lugar o no fue posible su análisis. Las conclusiones de esta parte de la investigación son que no existe una relación directa entre la polaridad del disolvente y su efectividad en la reacción, y que el que mejor comportamiento muestra de todos ellos es el acetonitrilo. Pensando en que la causa de su alta efectividad, por interaccionar con el complejo de paladio que se forma en disolución, fuera su grupo nitrilo, se ensayaron otros disolventes que también poseyeran ese grupo, en concreto propionitrilo, isobutironitrilo y benzonitrilo. No obstante el acetonitrilo sigue siendo el disolvente más efectivo para este sistema de oxidación propuesto.

Estudio de la velocidad de agitación. El empleo de un disolvente orgánico como el acetonitrilo hace que el medio de reacción sea bifásico, de manera que al agitar la mezcla se crea una emulsión. Cualquier factor que influya en la formación de ésta, y en concreto en el tamaño de su gota afectará a la reacción. Por ello se estudió el efecto de la velocidad de agitación, ensayando en un rango de 100 a 500 r.p.m. Se llega a la conclusión de que existe un valor óptimo de ésta siendo de 300 r.p.m.

Influencia del oxidante. Se analizaron el tipo de oxidante, el método de adición a la reacción, la relación óptima TBHP/$C_{12=}$ y la posible sustitución del TBHP por aire, tanto a presión atmosférica como en un autoclave (Wacker convencional).

Se estudió la capacidad de oxidación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) frente a la del TBHP. Los resultados de este estudio indican que a tiempos cortos (2 h) el TBHP presenta un mayor potencial oxidante que el H_2O_2, llegando casi a igualarse a tiempos más largos (18h), aunque el total de productos oxigenados sigue siendo mayor para el TBHP.

Se ensayó la adición del TBHP en dos etapas, la mitad al principio de la reacción y el resto una vez transcurrida la primera hora. Estudios bibliográficos demostraban aumentos de selectividad con este método, sin embargo no se corroboró para nuestro sistema, por lo que se mantiene la adición de la totalidad del TBHP necesario en una única etapa y al comienzo del proceso.

El TBHP empleado se encuentra en disolución acuosa al 70 % en peso. En el proceso Wacker convencional el oxígeno incorporado a la metil cetona procede del agua, de ahí que se haya planteado el estudio de la oxidación utilizando TBHP anhidro. La conversión (88,8 % frente a 75 %) en este caso fue superior al uso del TBHP acuoso pero no la selectividad a la metil cetona (33% frente a 56 %) ni el total de productos oxigenados. Estos resultados indican que el oxígeno incorporado a la1-olefina procede del TBHP.

Se sustituyó el TBHP como oxidante por el oxígeno del aire que burbujeaba en el seno de la reacción, siendo el disolvente acetonitrilo y el sistema catalítico $PdCl_2/CuCl_2$ (Wacker convencional). Se ensayaron dos caudales distintos (1 y 45 ml/min) y en ninguno de los casos tuvo lugar la oxidación. Posiblemente la causa es que la concentración de oxígeno en el medio por burbujeo es muy reducida por lo que se procede a repetir el experimento en un reactor tipo autoclave y bajo presión, siendo el resultado también negativo.

Finalmente, se estudió la relación óptima TBHP/1-olefina, en el rango que va desde 1/1 a 10/1, resultando ser el óptimo la relación molar de 6/1.

Influencia del tiempo de reacción. Se llevaron a cabo reacciones de oxidación de dos 1-olefinas modelo, 1-dodeceno y 1-octadeceno, para estudiar su evolución con el tiempo. De este estudio se deduce que la reacción presenta una cinética muy rápida desde el principio, ya que presenta una conversión muy alta en sus inicios para después ralentizarse, pudiendo considerarse completa a partir de las 18 horas. Se observa que entre la conversión y la selectividad a metil cetonas existe una tendencia similar, y que la oxidación a metil cetonas compite con una reacción secundaria de isomerización del doble enlace. La selectividad de estos isómeros es muy elevada ya en la primera media hora, incluso superior a la de la metil cetona, sin embargo, se aprecia una disminución con el paso del tiempo hasta alcanzar un valor mínimo después de 48 horas. La razón es que existe una reacción secundaria más en la que los isómeros de la 1-olefina son oxidados hacia lo que denominaremos isómeros oxigenados (mezcla de cetonas internas). De ahí que los isómeros olefínicos disminuyan con el tiempo, ya que una parte revierten a la 1-olefina de partida y el resto son oxidados (figura 1.1).

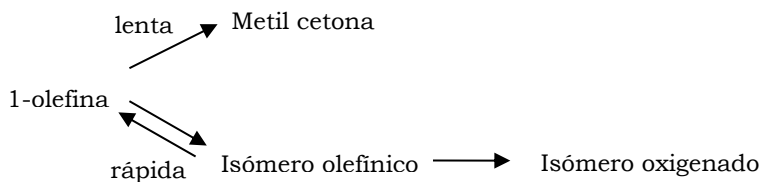


Figura 1.1. Reacciones Proceso Wacker.

El rendimiento a metil cetona evoluciona con tendencia similar a la conversión. Comparando los resultados de ambas olefinas se puede decir que la oxidación del 1-dodeceno presenta una cinética más rápida, pero la selectividad hacia los productos de interés es mayor para el 1-octadeno (a tiempos largos).

Influencia de la temperatura. Se llevaron a cabo reacciones de oxidación de las 1-olefinas modelo 1-dodeceno y 1-octadeceno, a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C).Se observó que la temperatura no influye de la misma manera para 1-olefinas de distinta longitud de cadena. En el caso del 1-dodeceno las altas temperaturas aumentan la conversión y favorecen la isomerización, lo que provoca la disminución de la selectividad a metil cetona y la mayor formación de isómeros oxigenados. Sin embargo, en el caso del 1-octadeceno, las altas temperaturas favorecen la obtención de metil cetona, gracias a que se generan menos isómeros de la 1-olefina.

Estudio del orden de mezcla. En la preparación de la reacción se introduce la 1-olefina de partida en primer lugar, después se añade el disolvente y posteriormente el TBHP. Se cierra el reactor, se introduce en el baño termostático a la temperatura fijada para el experimento, y se conecta la agitación durante cinco minutos. De esta manera, la mezcla de reacción se homogeneíza y adquiere la temperatura requerida, y es en este momento cuando se añade el catalizador por una de las bocas del reactor. Se pensó que el orden de mezcla de los reactivos podría llegar a influir en el transcurso de la reacción, por un lado, por ser la mezcla de reacción bifásica, y por otro lado, porque se puedan formar diferentes especies activas en función del orden de incorporación al medio. Se llevaron a cabo, experimentos alterando el orden de mezcla de los reactivos, mediante cuatro opciones distintas. Sin embargo, la similitud de los resultados obtenidos entre los distintos casos parece no introducir mejoras significativas en el sistema y aconseja seguir manteniendo el método de mezcla convencional.

Tipo de catalizador. Los estudios bibliográficos llevados a cabo demuestran que la especie activa en el Proceso Wacker, y la responsable de la oxidación directa a metil cetona es el paladio. A pesar de que la sal de $PdCl_2$ aparece descrita en bibliografía como la fuente más efectiva, se llevaron a cabo reacciones de oxidación de 1-dodeceno con otras dos sales que contenían este metal, $Pd(OAc)_2$ y $PdSO_4$. Se pudo observar que la naturaleza del anión influye de manera decisiva en la actividad del paladio afectando por tanto al transcurso del proceso Wacker. La fuente de Pd más

conveniente en la oxidación del 1-dodeceno, mediante el Proceso Wacker Modificado propuesto en la presente investigación, es por tanto el $PdCl_2$.

Estudio de la desactivación del catalizador. En esta parte de la experimentación se trató de determinar si el catalizador sufre desactivación durante el proceso de oxidación. Cuando el Pd^{+2} reacciona con el agua y la 1-olefina, se reduce a Pd^0, también llamado "negro de paladio", ya que adquiere este color. Estas especies de Pd^0 se agregan formando el Pd metálico y desactivando el catalizador. El TBHP es capaz de reoxidar el Pd^0 pero se desconoce la medida en que consigue frenar la desactivación por agregación de especies de Pd^0. Por otro lado, hay que tener en cuenta que en la reacción se forma tertbutanol, y los alcoholes son capaces de reducir al Pd. Para comprobar la existencia o no de desactivación, transcurridas dos horas de reacción, se añaden las cantidades consumidas de 1-dodeceno y TBHP. A partir de aquí se llevan a cabo tres reacciones de oxidación a distintos tiempos: 0,5, 1 y 2 horas, siendo lo que se ha denominado como *Primera Serie de Desactivación*. Después se repite el proceso hasta constituir la *Segunda Serie de Desactivación,* añadiendo la cantidad necesaria de 1-dodeceno y TBHP, según la conversión alcanzada en las 2 horas de reacción de la primera serie. Como conclusiones a esta parte del estudio se puede decir que se observa una caída sensible de la conversión indicando la existencia de un fenómeno claro de desactivación, la cual no parece afectar a la selectividad a 2-dodecanona, aunque sí modifica la selectividad a isómeros del doble enlace y oxigenados.

Reutilización del catalizador. El sistema de reacción utilizado es bifásico, estando el catalizador disuelto principalmente en la fase acuosa y una pequeña parte en la interfase. La principal desventaja de la catálisis homogénea frente la heterogénea es la mayor dificultad para reutilizar el catalizador. Hasta este punto, una vez finalizado el experimento, se añadía un disolvente (THF) al medio de reacción, para convertirlo en monofásico y poder realizar el análisis de los productos de reacción por cromatografía gaseosa. De esta manera, el catalizador se pierde y no existe la opción de volverlo a utilizar. La reutilización de la fase acuosa sería de vital importancia,

principalmente a la hora de un proceso industrial rentable, ya que el paladio es un metal caro, 17,8 euros/gr (2013). En este apartado, se trató de recuperar el catalizador al final de la reacción, para volver a utilizarlo sin que perdiera sus propiedades. La metodología propuesta consiste en separar las dos fases por decantación, retirándose de la fase acuosa los restos orgánicos (olefinas y cetonas), para así poder reutilizarla en otras reacciones de oxidación de 1-olefina "fresca". La mejor manera de retirar esa parte orgánica es lavar la fase acuosa con disolventes que posean más afinidad por ella. Se ensayaron, con este fin, varios disolventes: ciclohexano, acetato de etilo y n-heptano, siendo éste último el más efectivo. Se puede concluir que, en las condiciones de reacción estudiadas, la reutilización de la fase acuosa es efectiva, pero no para un número de veces superior a tres, ya que reacciones posteriores no obtendrían buenos resultados.

Relación molar catalizador/olefina. Estudios bibliográficos anteriores mostraban que la relación óptima $PdCl_2$/1-olefina es 1/50 en el caso del 1-hexeno, de manera que en la presente investigación se estudió si esta relación también era la óptima para el sistema en estudio. Los resultados condujeron a que la relación molar catalizador/1-olefina más adecuada, es 1/25, pero en la práctica, el proceso resulta más rentable si se emplea una relación molar de 1/50, ya que el precio del catalizador de paladio es muy elevado y la diferencia en cuanto a selectividad a metil cetona es inferior al 4 % para tiempos de reacción superiores a 4 horas.

Adición de β–Ciclodextrina. Como ya se ha comentado, el empleo de un sistema de reacción bifásico puede plantear limitaciones, la 1-olefina es insoluble en la fase acuosa, que es precisamente donde está disuelto el catalizador ($PdCl_2$). En este sentido, cualquier variable que mejore la solubilidad de la fase orgánica en la fase acuosa beneficiará la reacción. Es aquí donde se plantea el uso de la *Transferencia de Fase Inversa*, basada en moléculas como las Ciclodextrinas y Calixarenos. Las Ciclodextrinas son moléculas orgánicas, de la familia de los oligosacáridos, constituidas por 6 o más anillos de d-glucopiranosa. Su principal característica es que poseen una cavidad interior hidrofóbica y un exterior hidrofílico, de manera que

pueden acoger en su interior una gran variedad de compuestos orgánicos formando complejos "anfitrión-huésped". Al ser exteriormente hidrofílicas, son solubles en agua, de manera que transportan a esos compuestos orgánicos alojados en su interior hacia la fase acuosa, facilitando por tanto su solubilidad y su reactividad en esa fase. Una vez producida la reacción, el producto de la reacción es transportado de nuevo a la fase orgánica dentro de la cavidad de la ciclodextrina. Se estudió el efecto de la presencia de la β-ciclodextrina (βCD), en la oxidación de varias 1-olefinas: 1-octeno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno y 1-octadeceno. Se concluyó que existe una gran dependencia entre la longitud de la molécula y la mejora en la reacción. Con respecto a las 1-olefinas estudiadas, el uso de esta macromolécula no mejoró las reacciones en los casos del 1-tetradeceno y 1-octadeceno. El 1-octeno es el que proporcionó los mejores resultados.

Oxidación de una cera real. El objetivo final de la presente investigación es aplicar el Proceso Wacker Modificado, ya optimizado para la oxidación del 1-dodeceno, a una cera proveniente del craqueo térmico de polietileno. Se estudió, por tanto, la reacción de oxidación de una cera poliolefínica real, obtenida mediante craqueo térmico de polietilieno de baja densidad (PEBD). Las reacciones se llevaron a cabo para un tiempo total de 2 horas, analizándose después los productos de reacción mediante cromatografía gaseosa, con el inconveniente de que existe un solapamiento de las señales cromatográficas, lo que impide identificar claramente los productos y sobre todo cuantificar el grado de oxidación de la muestra. Tras el estudio se pudo afirmar que el proceso de oxidación había tenido lugar, ya que se había producido una disminución en las señales cromatográficas de las distintas 1-olefinas de partida. Esto se corroboró empleando dos técnicas más de análisis, espectroscopía infrarroja en fase líquida y resonancia magnética nuclear, mostrando ambas técnicas señales claras del éxito de la oxidación.

Oxidación de mezclas. Debido a la dificultad en la identificación y cuantificación de los productos de reacción en la oxidación de una cera real, y para avanzar en el conocimiento de este sistema, se pasó a estudiar un sistema modelo de composición

similar a la cera, formado por mezclas estequiométricas de 1-olefinas y sus correspondientes n-parafinas.

La primera mezcla oxidada estaba formada por 1-dodeceno, 1-octadeceno y sus n-parafinas. Se concluye que está favorecida la oxidación de la 1-olefina más ligera, obteniéndose resultados de conversión incluso superiores a los que se obtenían en su oxidación individual.

El siguiente paso, fue oxidar una mezcla más compleja, en concreto una mezcla equimolar de 1-olefinas/n-parafinas, con doce, catorce, dieciséis y dieciocho átomos de carbono. Debido a que se presenta de nuevo el solapamiento de las señales cromatográficas, se optó por estudiar otra mezcla con tres 1-olefinas más distantes en sus pesos moleculares, con doce, dieciséis y veinte átomos de carbono, junto con su correspondiente n-parafina. De esta parte del estudio se concluye que en una mezcla de 1-olefinas de distinto peso molecular la reacción de oxidación ocurre en primer lugar para las 1-olefinas menores, frente a la importante isomerización que tiene lugar en las mayores. A medida que la reacción avanza, estas diferencias disminuyen, debido a que las 1-olefinas menores se van agotando y sólo quedan en el medio de reacción las de mayor peso molecular.

INTRODUCCIÓN

2 INTRODUCCIÓN

La mejora del nivel de vida experimentado por los países desarrollados en el transcurso de la última mitad del siglo XX, ha traído consigo la proliferación de un gran número de bienes de consumo fácilmente accesibles para el conjunto de la población. Los materiales plásticos, cuya utilización empezó a hacerse general una vez concluida la Segunda Guerra Mundial, se han convertido en productos indispensables en nuestra vida cotidiana, contribuyendo decisivamente al bienestar actual. Del total del petróleo utilizado, un 7 % se destina para la industria petroquímica; de esta cantidad, el 4% se utiliza para la producción de plásticos.

Todo ello ha generado un problema inevitable, que es la gran cantidad de residuos originados por los plásticos una vez llegado el fin de su vida útil. Tradicionalmente, los productos de desecho se depositaban en los vertederos; sin embargo, la reducción del espacio disponible, los problemas de contaminación ambiental ocasionados, y el progresivo agotamiento de los recursos del planeta, han obligado a considerar otro tipo de alternativas. Como posible solución a estos problemas apareció el reciclado químico, que persigue recuperar del residuo plástico productos útiles que sirvan como materia prima química. Otra posible solución, es la producción de combustibles (gases, gasolina, diesel) a través de estos residuos plásticos, aunque esta vía no se engloba en el reciclado químico, sino que se le denomina valorización energética (según directiva marco europea de residuos 2008/98/CEE).

Los plásticos más abundantes en los residuos sólidos urbanos, debido a sus aplicaciones en envases y embalajes, son los poliolefínicos, polietileno y polipropileno. Este es el motivo de que en los últimos años ha aumentado el interés en los procesos de valorización energética de poliolefinas. Uno de ellos, el craqueo térmico, merece especial atención dado que permite obtener una mezcla de ceras parafínicas/olefínicas. Las ceras olefínicas, mediante oxidación, generan compuestos polares de alto valor añadido y numerosas aplicaciones de interés comercial (barnices, tintes, aditivos de diesel, etc.).

2.1 LOS PLÁSTICOS

2.1.1 ORIGEN Y CONSTITUCIÓN QUÍMICA

El término plástico deriva de la palabra griega “plastikos” y se refiere a la capacidad que presenta un material de adoptar las formas más diversas cuando es procesado; de manera que, de acuerdo con este significado etimológico, una gran variedad de materiales pueden ser definidos como plásticos. Actualmente esta denominación ha perdido su significado original y se aplica de un modo más específico a polímeros de naturaleza principalmente orgánica, pudiendo ser de origen sintético o natural y modificados por el hombre para una finalidad específica.

Desde el punto de vista químico, un material plástico es una macromolécula formada por la repetición secuencial de una unidad, denominada monómero, unida a otra mediante un enlace covalente. El número de unidades que componen la macromolécula es muy elevado, superior a 10.000 en muchos casos, aunque el valor varía mucho de un material plástico a otro y también para un mismo polímero.

El origen de los plásticos puede fijarse en 1847, cuando Shönbein produjo la primera resina termoplástica, el celuloide, mediante reacción de celulosa con ácido nítrico. No obstante, la comercialización y generalización del uso del plástico no comenzó hasta la Segunda Guerra Mundial, momento en el que empezaron a escasear las gomas naturales. Así, el poliestireno fue desarrollado en 1937 y el polietileno de baja densidad en 1941, mientras que otros plásticos comunes como el polietileno de alta densidad o el polipropileno no se introdujeron en el mercado hasta 1957.

Hoy en día, el uso de los plásticos se ha extendido a todos los aspectos de la vida cotidiana, utilizándose para aplicaciones tan diversas como el envasado, el aislamiento, la fabricación de tuberías, componentes de automóviles, etc.

Las principales razones del éxito de estos materiales son sus propiedades, entre las que cabe citar:

- Son muy ligeros debido a su baja densidad.
- Son muy buenos aislantes, ya que poseen conductividades eléctricas y térmicas muy bajas.
- Son fáciles de moldear.
- Son materiales muy duraderos ya que presentan una gran resistencia a la corrosión y una baja velocidad de degradación.
- Tienen bajo coste.

Por ello, la industria del plástico ha estado en continuo crecimiento; la producción ha pasado de 1,5 millones de toneladas en 1950 a 288 millones de toneladas en 2012, lo que supone un crecimiento aproximado del 9 % anual (Plastics Europe). Actualmente la atención se encuentra fijada, más que en la síntesis de nuevos productos plásticos, en la mejora de los procesos de producción de los ya existentes, introduciendo diferentes aditivos y modificando sus propiedades físicas y químicas.

2.1.2 CLASIFICACIÓN

Existen diferentes criterios para la clasificación de los materiales poliméricos [1], siendo los más habituales los que se refieren al comportamiento térmico, al tipo de reacción química por la que se obtienen y a la composición.

Atendiendo al comportamiento térmico del polímero se distingue entre materiales termoplásticos, termoestables y elastómeros.

- **Termoplásticos**. Este grupo de materiales plásticos se pueden someter a varios cambios moderados de presión y temperatura, sin que las propiedades varíen considerablemente. Se funden al ser calentados moderadamente (< 200 ºC), por lo que son susceptibles de un nuevo moldeado. A este grupo pertenecen las poliolefinas: polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno de alta densidad (PEAD) y polipropileno (PP), así como el poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC) y polimetacrilato de metilo (PMMA).

- **Termoestables**. Son aquellos que tienen la propiedad opuesta a los termoplásticos, es decir, se endurecen adoptando una forma determinada cuando son calentados, resultando imposible un posterior moldeo. La causa es que su estructura es tridimensional e irregular, de forma que al calentarlos se forman nuevos enlaces que los convierten en materiales más rígidos que los originales. A este grupo pertenecen el poliuretano (PU), las resinas epoxi, fenólicas y amino, etc.

- **Elastómeros**. Son polímeros que poseen una elasticidad similar a la del caucho natural. Las cadenas están unidas entre sí mediante enlaces químicos verdaderos y no mediante meras interacciones estéricas como en el caso de los termoplásticos. Es decir, la interacción estérica de las cadenas no debe estar presente y el único vínculo de unión entre estas cadenas debe ser suministrado por los puentes. Esta estructura peculiar es la que proporciona elasticidad al material. Las cadenas pueden deformarse ante un esfuerzo externo pero tenderán a volver a su estado inicial por acción de los entrecruzamientos. Pertenecen a este grupo los cauchos naturales y sintéticos.

El segundo criterio de clasificación se basa en el mecanismo de la reacción de polimerización. En este sentido los plásticos se dividen en dos grupos:

- **Polímeros de adición**. Son los obtenidos mediante reacciones químicas de adición, es decir, aquellas en las que las moléculas de los monómeros se unen entre sí sin desprendimiento de moléculas sencillas. Algunos ejemplos de materiales de esta categoría son el polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, poliestireno, etc.

- **Polímeros de condensación**. Son los obtenidos mediante reacciones químicas de condensación, donde las moléculas de los monómeros se unen para formar una molécula mayor (oligómero, polímero) con eliminación de moléculas pequeñas, habitualmente de agua u otra sustancia de bajo peso molecular. Ejemplos de este tipo de plásticos son los poliésteres, las poliamidas, los poliuretanos, los policarbonatos, etc.

En cuanto a la composición, según el tipo de monómeros que constituyen el polímero, se distingue entre homopolímeros y copolímeros:

- **Homopolímeros**. Están formados por un mismo monómero que se va repitiendo a lo largo de toda la estructura. Los ejemplos más representativos de este grupo son las poliolefinas (PE, PP).

- **Copolímeros**. Son aquellos que se obtienen a través de reacciones de polimerización en las que intervienen monómeros diferentes. Existen varias unidades constitucionales que se van repitiendo a lo largo de toda la estructura. Un ejemplo es el copolímero EVA, formado por etileno y acetato de vinilo, el cual posee propiedades elastoméricas.

2.1.3 PROPIEDADES

Las propiedades más características de los plásticos son:

- **Peso molecular.** También se le refiere como distribución de pesos moleculares. Es la propiedad quizás más definitoria de los plásticos. Las macromoléculas no presentan un único valor de peso molecular sino que, al contrario de las moléculas de pequeño tamaño, se obtiene una mezcla de macromoléculas como producto de la reacción de polimerización. Por lo tanto, poseen una distribución más o menos amplia de pesos moleculares, la cual varía de un plástico a otro, y dentro del mismo polímero en función del mecanismo de polimerización, proceso e historia térmica.

  La determinación de la curva de distribución de pesos moleculares se suele llevar a cabo por cromatografía de permeación en gel (GPC). La caracterización de la distribución se realiza fundamentalmente mediante el cálculo de dos parámetros: el promedio en número ($\overline{Mn}$) y el promedio en peso ($\overline{Mw}$). El promedio en número viene definido por la siguiente ecuación:

$$\overline{Mn} = \frac{\int_0^\infty NMdM}{\int_0^\infty NdM}$$

  El promedio en peso se define en cambio como:

$$\overline{Mw} = \frac{\int_0^\infty NM^2dM}{\int_0^\infty NMdM}$$

  donde N representa el número de macromoléculas de cada tipo y M su peso molecular.

El promedio en peso aparece con respecto al promedio en número desplazado hacia pesos moleculares superiores, debido a que en este parámetro tienen una mayor contribución las macromoléculas de mayor tamaño. Ambos pueden determinarse no sólo a partir de la curva de distribución de pesos moleculares, sino también a partir de la aplicación de otras técnicas experimentales más directas. Así, el promedio en número se determina habitualmente mediante osmometría y el promedio en peso por técnicas de dispersión de la luz.

El Índice de Polidispersidad es un parámetro que se calcula como el cociente entre los pesos moleculares en peso y en número y da una idea de la diversidad de moléculas existentes en una mezcla.

- **Cristalinidad.** Consiste en la repetición de una serie de motivos (átomos, moléculas, etc.) en posiciones fijas en el espacio, alcanzándose un ordenamiento regular y uniforme. Si se controlan las condiciones de enfriamiento durante su preparación, algunas macromoléculas, debido a su estructura lineal (polipropileno, polietileno de alta densidad), pueden alcanzar un elevado grado de cristalinidad. La presencia de cristales tiene un efecto directo sobre las propiedades del polímero, que resultan diferentes a las de uno completamente amorfo, ya que los más cristalinos presentan una mayor dureza, densidad y resistencia mecánica.

- **Temperaturas características (Tg y Tm).** Los polímeros se caracterizan por poder presentar dos temperaturas características, denominadas temperatura de transición vítrea (Tg) y temperatura de transición cristalina (Tm). La primera, marca el punto por debajo del cual los únicos movimientos moleculares que tienen lugar en el polímero corresponden a segmentos contiguos de cadena o grupos sustituyentes. Por encima de esta temperatura, las macromoléculas adquieren suficiente energía térmica como para poder moverse en mayor grado, permitiendo que las cadenas se dispongan paralelamente de manera que den origen a la aparición de pequeños cristales. Esto sucede hasta que la temperatura alcanza un valor umbral (Tm) en la que la energía térmica es excesiva y ya no permite la formación de esos cristales. Por lo general, se estima que la Tg se encuentra comprendida dentro del intervalo que va desde 1/2 hasta 2/3 de la Tm, algo que para las poliolefinas no se cumple. Ambas temperaturas dependen de la

constitución y estructura química de los plásticos, siendo más reducidas cuanto más flexible sea su cadena polimérica.

La Tg tanto del PEAD como del PEBD tiene un valor de entre -35 °C y -120 °C; siendo la Tm de 135 °C para PEAD y de 105 °C para el PEBD.

2.1.4 PLÁSTICOS POLIOLEFÍNICOS

Los plásticos poliolefínicos o poliolefinas se obtienen como resultado de la polimerización de monómeros olefínicos (etileno, propileno, etc.) Son los más consumidos de todos los materiales plásticos producidos, especialmente los distintos tipos de polietileno y de polipropileno.

2.1.4.1 Polietileno

El polietileno se obtiene por polimerización de moléculas de etileno. En función de las condiciones de reacción se obtienen distintos tipos:

- **Polietileno de alta densidad (PEAD).** Se produce a temperatura relativamente baja (60 – 200 °C) y presión moderada (1 – 200 atm). Es un polímero lineal, por lo que posee una densidad elevada (940 – 970 kg/m^3) y un elevado grado de cristalinidad (80 – 95 %). Sus principales aplicaciones son la fabricación de films (película de plástico), envases de alimentos, utensilios domésticos, juguetes, depósitos de gas, tuberías, etc.

- **Polietileno de baja densidad (PEBD).** Se produce a presión elevada (1200 – 1500 atm) y a la temperatura de 250 °C. Se trata de un polímero bastante ramificado y por tanto de menor cristalinidad y densidad, pero con un alto grado de flexibilidad. Tanto la cristalinidad como la flexibilidad de este polímero pueden ser controladas adicionando pequeñas cantidades de compuestos vinílicos o acrílicos al medio de polimerización. El uso de este plástico está muy extendido en la fabricación de bolsas, envases de alimentos, invernaderos, botellas, aislamiento de cables eléctricos, etc.

- **Polietileno de baja densidad lineal (PEBDL).** Se produce mediante la copolimerización del etileno y diversas 1-olefinas, especialmente 1-buteno y 1-hexeno. El papel de estas 1-olefinas es controlar el número y la longitud de

las ramificaciones. Por tanto, el polietileno de baja densidad lineal presenta propiedades intermedias entre el polietileno de alta y el de baja densidad, según el número de ramificaciones que posea. Las principales aplicaciones son la fabricación de films o el aislamiento de cables eléctricos.

2.1.4.2 Polipropileno

El polipropileno se obtiene por polimerización de moléculas de propileno. Principalmente, se pueden obtener dos tipos de polipropileno con aplicaciones comerciales: polipropileno isotáctico y sindiotáctico.

- **Polipropileno isotáctico (i-PP).** Es el que posee un mayor mercado. En este polímero, todos los grupos metilo unidos a la cadena principal están situados en el mismo lado de la cadena, lo cual provoca una elevada cristalinidad (80 – 90 %). Este tipo de plástico se sintetiza a temperaturas entre 50 y 80 °C y a presiones entre 5 y 25 atm. Las principales aplicaciones comerciales son la producción de envases, tuberías, fibras textiles para alfombras, etc. El polipropileno isotáctico es más rígido y más resistente a la rotura que el PEAD, y además presenta buenas propiedades como aislante. Como este material posee una temperatura de fusión más elevada que el PE, es posible utilizarlo en un número mayor de aplicaciones (por ejemplo productos que necesitan ser esterilizados). Este hecho explica el continuo aumento en el uso de i-PP en múltiples sectores.

- **Polipropileno sindiotáctico (s-PP)**. Se produce a temperaturas más bajas que el isotáctico. En este caso los grupos metilo unidos al esqueleto de la cadena se encuentran en posiciones alternas a un lado y a otro de la misma. Por ello, el polímero resultante no es cristalino y posee menor densidad, resistencia mecánica y temperatura de fusión que el isotáctico. En consecuencia, el polipropileno sindiotáctico se usa en mucha menor proporción que el isotáctico, utilizándose fundamentalmente en la fabricación de nanocomposites con aplicaciones médico-farmacéuticas.

-

2.1.4.3 Poliestireno (PS)

El poliestireno es un termoplástico que se obtiene por polimerización del estireno. Sus aplicaciones principales son la fabricación de envases mediante extrusión y de objetos diversos mediante moldeo por inyección. Su forma expandida se emplea principalmente como aislante térmico en construcción. Cuando presenta una densidad elevada se utiliza como recubrimiento. El mayor problema de este termoplástico es su inestabilidad ante la radiación ultravioleta.

Existen varios tipos de poliestireno:

- El producto de la polimerización del estireno puro se denomina **poliestireno cristal** o **poliestireno de uso general** (GPPS). Es un sólido trasparente, duro y frágil. Es vítreo por debajo de 100 °C; por encima de esta temperatura es fácilmente procesable y puede dársele múltiples formas.

- Para mejorar la resistencia mecánica del material, se puede añadir en su polimerización hasta un 14 % de polibutadieno. El producto resultante se llama **poliestireno de choque** o **poliestireno de alto impacto** (HIPS). Es más fuerte, no quebradizo y capaz de soportar impactos más violentos sin romperse. Su inconveniente principal es su opacidad, si bien algunos fabricantes venden grados especiales de poliestireno de choque translúcido.

- Otro miembro de esta familia es el **poliestireno expandido** (EPS). Consiste en 95 % de poliestireno y 5 % de un gas que forma burbujas reduciendo la densidad del material. Su aplicación principal es como aislante en construcción y para el embalaje de productos frágiles.

- En las últimas décadas se ha desarrollado un nuevo polímero que recibe el nombre de **poliestireno sindiotáctico**. Se caracteriza por que los grupos fenilo de la cadena polimérica están unidos alternativamente a ambos lados de la misma, mientras que el poliestireno "normal" o poliestireno atáctico no conserva ningún orden con respecto al lado de la cadena donde están unidos los grupos fenilos. Este poliestireno es cristalino y funde a 270 °C, pero es más costoso. Sólo se utiliza en aplicaciones especiales de alto valor añadido.

2.1.5 UTILIZACIÓN DE PLÁSTICOS

En la época actual resulta difícil imaginar que alguno de los sectores de nuestra vida diaria pudiera prescindir de los plásticos. Sólo basta con observar a nuestro alrededor y analizar cuántos objetos son de plástico para visualizar la importancia económica que tienen estos materiales. Dicha importancia se refleja en el crecimiento experimentado en su uso en los últimos años, superando incluso a casi todos los grupos de materiales. Además, los plásticos seguirán creciendo en uso pues cada vez abarcan más mercado, sustituyendo incluso al vidrio, papel y los metales, debido a sus buenas propiedades y su satisfactoria relación costo-beneficio.

Según datos de Plastics Europe [2], en 2012 la demanda de plásticos en Europa disminuyó un 2,5 % pero con diferencias significativas entre los mercados de Europa Occidental y Europa Central. Mientras en la parte occidental se observa una disminución del 3 % en la demanda, los países que pertenecen a la parte central han visto aumentada ésta en un 0,6 %.

El principal país demandante es Alemania (figura 2.1), abarcando alrededor del 25 % del mercado europeo, y junto con Italia, Francia, Reino Unido, España y los países del Benelux, representan casi el 75 % de la demanda total de la Unión Europea.

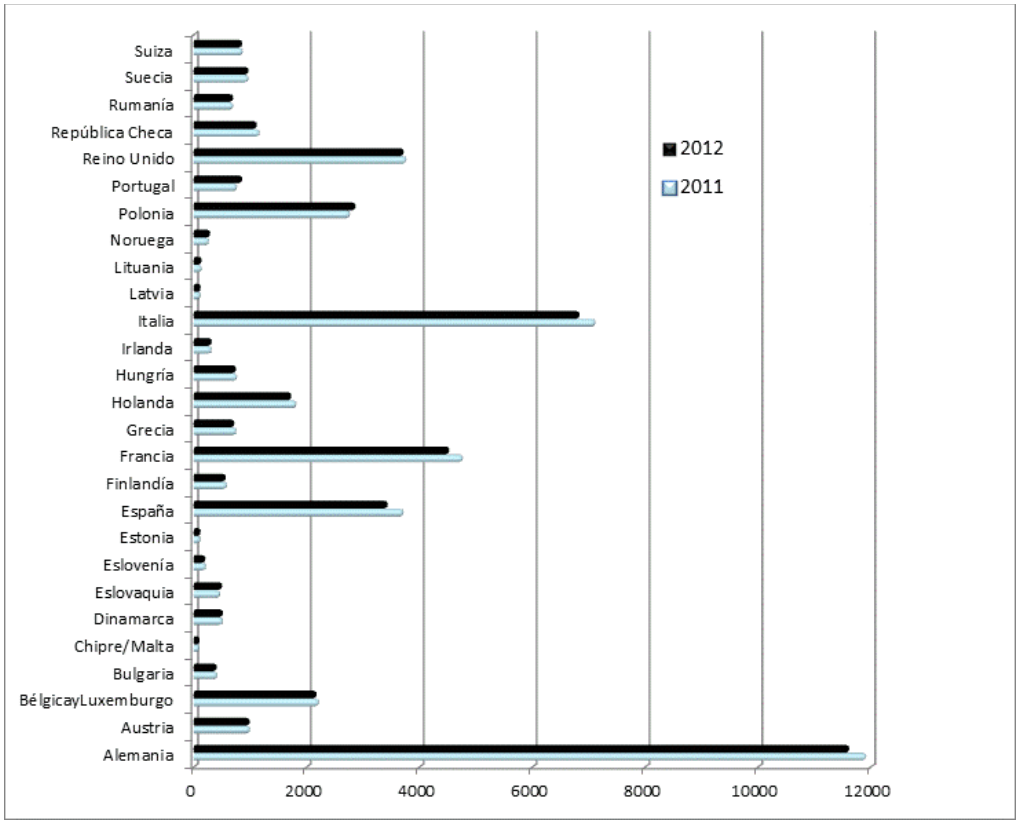


Figura 2.1. Demanda europea de plásticos por países.

En la figura 2.2 se recoge la evolución de la producción mundial y europea de plásticos, entre los años 1950 y 2012. La industria plástica ha ido creciendo de manera continua durante más de 50 años, aumentando su producción desde 1,7 millones de toneladas en 1950 a 288 millones de toneladas en 2012. Sin embargo en Europa, en línea con la situación económica general, la producción de plásticos decreció un 3 % entre 2011 y 2012 llegando a un valor final de 57 millones de toneladas [2].

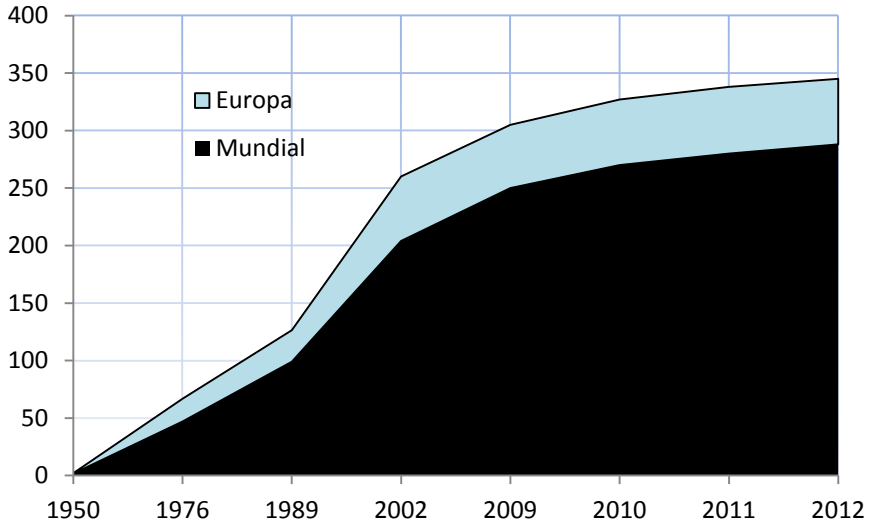


Figura 2.2. Producción mundial y europea de plásticos 1950-2012.

La figura 2.3 describe el flujo que sigue un plástico desde su transformación hasta el final de su vida útil. Las empresas transformadoras de plástico en Europa utilizaron 45,9 millones de toneladas de plásticos en 2012. De todos los plásticos utilizados por los consumidores, 25,2 millones de toneladas terminaron como residuos post-consumo. El 61,9 % del plástico post-consumo utilizado se recuperó y el otro 38,1 % fue enviado al vertedero. De entre el volumen recuperado, 6,6 millones de toneladas se reciclaron mecánicamente, y 8,9 millones de toneladas se recuperaron como energía. El porcentaje total de reciclaje de plásticos post-consumo en 2012 alcanzó el 26,3 %. La tasa de recuperación de energía fue de 35,6 %. En 2012 se enviaron a vertedero 9,6 millones de toneladas de plásticos.

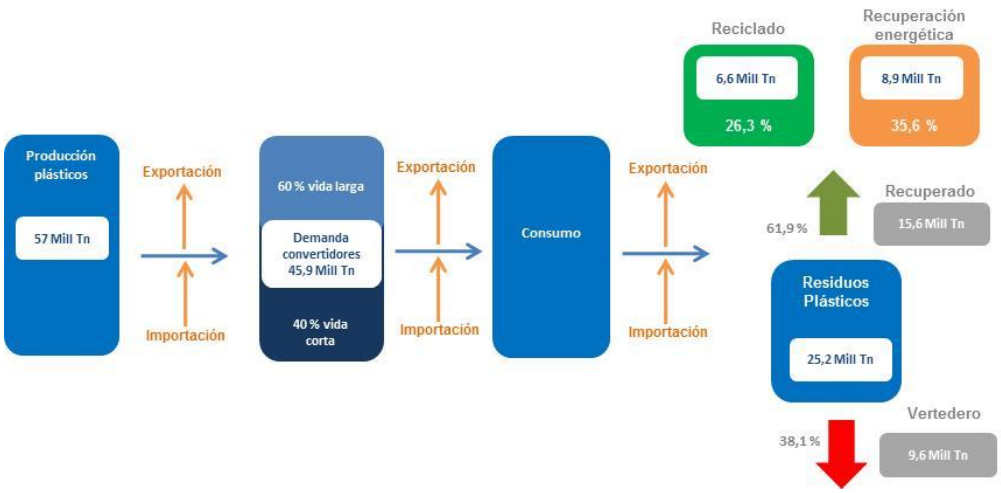


Figura 2.3. Ciclo de vida de los plásticos en Europa en 2012 (PEMRG).

En la figura 2.4 se muestra la demanda de plásticos en Europa por tipo y en el año 2012. Existen más de 20 familias de plásticos, y cada una de ellas disponible en muchos grados, para así ofrecer la selección más adecuada para cada aplicación específica. Las familias de plásticos que representan más volumen son cinco. Se trata del polietileno (incluido el de baja densidad (PEBD), el lineal de baja densidad (PEBDL), y el de alta densidad (PEAD)), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS y PSE expandido) y el polietileno tereftalato (PET). Juntas, estas cinco grandes familias, suponen aproximadamente el 75 % de la demanda total de plásticos de Europa.

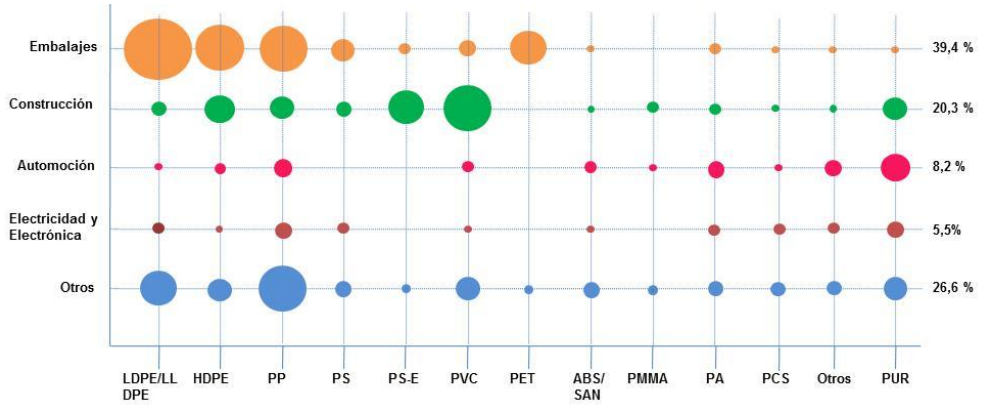


Figura 2.4. Demanda de plásticos según tipo en Europa (Plastic Europe, 2012).

En Europa, el uso mayoritario que se da al plástico es como embalaje, representando el 39,4 % del total de la demanda. En segundo lugar está el sector de la construcción (20,3), seguido de la automoción (8,2 %) y aplicaciones de electricidad y electrónica (5,5 %). Otras aplicaciones, tales como agricultura, mobiliario, deportes, salud, etc., comprenden el 26,6 % del total de la demanda europea.

2.2 RESIDUOS PLÁSTICOS

Los plásticos contribuyen significativamente a la corriente global de residuos, ya que una gran proporción de los polímeros fabricados acaba formando parte de la misma. Dentro los residuos plásticos, se observan contribuciones muy diferentes según su origen, es decir, si proceden o no de envases.

Los principales contribuidores al montante global de residuos plásticos en la actualidad lo constituyen los plásticos procedentes de envases y embalajes (~ 60 %), de forma que la cantidad de residuos procedentes de los mismos se aproxima a su consumo, siendo un 94 % del mismo. En cambio para el resto de plásticos, la proporción de residuos obtenida es muy diferente, constituyendo un 47 % de la producción. Aunque parece razonable asumir que los tipos de plásticos de mayor consumo serán aquellos que en mayor proporción aparezcan en los residuos, eso no siempre es así. Dependiendo del tipo de polímero y del uso que tenga el producto

fabricado a partir del mismo, el tiempo que tarda un plástico en incorporarse a la corriente de residuos puede variar ampliamente. Por ejemplo, el 90 % del PET consumido se usa para la fabricación de embalajes o botellas de bebidas carbónicas, por lo que la mayoría de ellos pasan a ser residuos el mismo año en el que han sido fabricados. Sin embargo, sólo el 10 % del PVC consumido se usa para esos fines, por lo que la mayor parte del PVC tarda varios años en incorporarse a la corriente de residuos. Así, los plásticos presentes en los residuos sólidos urbanos actuales son mayoritariamente polietileno (PE) y polipropileno (PP) (alrededor del 60 %) y en menor proporción aparecen el poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), poliestireno-butadieno (PS-BD), etc. [3] Lógicamente, la proporción de los plásticos de mayor tiempo de vida se incrementará en el futuro de forma progresiva.

La razón es que la vida media de un plástico destinado a envase se estima en un año, mientras que para plásticos orientados a la fabricación de bienes de equipo y materiales de construcción es de 5 y 20 años respectivamente. Teniendo en cuenta que los materiales plásticos se han incorporado bastante recientemente a estos sectores, el porcentaje medido corresponde a los residuos generados por el consumo en un período anterior y por ello claramente inferior al actual, previéndose un incremento en su volumen conforme se vayan acumulando cantidades procedentes de años posteriores.

La gestión que se realiza de los productos plásticos al final de su vida útil mejora constantemente y cada vez se llevan menos a vertedero. La Figura 2.5 muestra las variaciones entre 2006 y 2012 del plástico enviado a vertedero, reciclaje y recuperación energética. Se observa una tendencia positiva tanto en la recuperación como en el reciclado de plásticos. En 2012 el 61,9 % de los plásticos fueron recuperados, frente al 59,6 % del 2011. Al mismo tiempo ha habido una reducción del 5,5 % de los plásticos que se llevan a vertedero. La recolección de plásticos para su reciclado mecánico aumentó un 4,7 %, mientras que el reciclaje hacia las materias primas y la recuperación energética se incrementaron en un 19,4 y 3,3 % respectivamente [2].

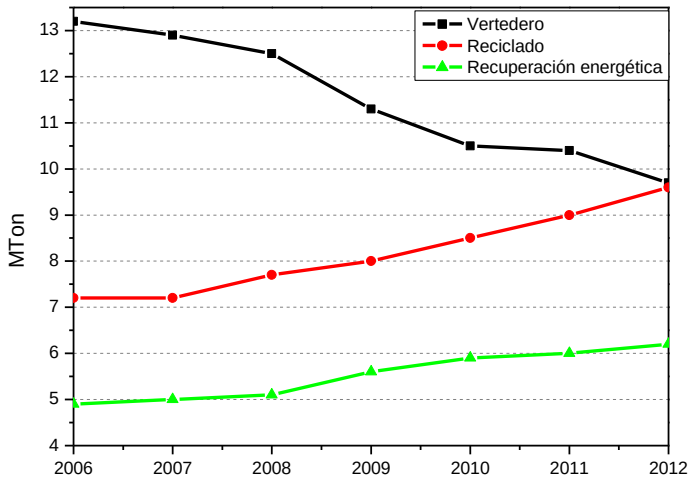


Figura 2.5. Destino de los residuos plásticos (Plastic Europe, 2012).

El destino final de los residuos sólidos urbanos varía ampliamente de unos países a otros según las diferentes estrategias adoptadas para su gestión. En España, la opción escogida es el vertedero en la mayoría de las ocasiones.

Sin embargo, la presencia de plásticos en los vertederos conlleva una serie de problemas. Por un lado, se trata de sustancias en su mayoría no biodegradables que permanecen en su estado original durante siglos, ocasionando una ocupación permanente de espacio. Por otro lado, su contenido en distintos compuestos (cloro, metales, etc.) provoca graves problemas de contaminación ambiental, debido a emisiones de todo tipo cuando se utilizan determinados sistemas de tratamiento de residuos sólidos urbanos como la incineración. Todo ello ha traído consigo un rechazo creciente entre la población que ha obligado a la búsqueda de posibles soluciones alternativas.

Una de las soluciones planteadas ha sido la sustitución del uso de los plásticos por otros materiales, debido a los graves problemas no resueltos provocados durante la gestión de sus residuos. Pero esta opción procede de una visión poco general del problema, ya que únicamente tiene en cuenta el residuo plástico final, sin tomar en consideración todas las etapas previas. El análisis del impacto ambiental de los

plásticos debe realizarse con una perspectiva global, desde que nace hasta que muere, de acuerdo a lo que se ha denominado análisis del ciclo de vida. En el mismo, se consideran todas las etapas a lo largo de su producción, consumo y eliminación, cuantificando sus correspondientes flujos de materia y energía con el medio ambiente y su repercusión sobre el mismo. De esta forma se concluye que los plásticos son materiales mucho más favorables que por ejemplo el acero, el vidrio o el papel, cuyos residuos son en principio más fácilmente tratables. Como ejemplo, investigadores canadienses, realizaron un análisis del ciclo de vida de los vasos de poliestireno para demostrar la necesidad de sustituirlos por sus equivalentes en papel. Sin embargo, sus conclusiones fueron contrarias, ya que se obtuvo que en la fabricación de un vaso de papel se consume aproximadamente el doble de su peso en madera, mientras que en la de uno de poliestireno, lo que se consumía era el 40 % de esa cantidad en petróleo. Asimismo, también necesitaba quince veces más agua de refrigeración, y cerca de ciento setenta veces más cantidad de agua de proceso [4]. Por lo tanto, no tiene sentido eliminar o disminuir el consumo de plásticos debido a la difícil gestión de sus residuos (hasta el momento), sino que se deben adoptar iniciativas que permitan solventar este problema.

La primera iniciativa adoptada por las diferentes administraciones y empresas ha sido la utilización de una cantidad cada vez menor de material para fabricar los envases y diferentes productos (reducción en origen). Así, se observa que el porcentaje de plásticos en los residuos sólidos urbanos prácticamente no ha variado en los últimos años a pesar de que su consumo es cada vez mayor. La causa de este hecho radica en la reducción de la cantidad de plástico empleada para la fabricación de artículos; ahora la mayor parte de los envases plásticos pesan entre un 50 y un 80 % menos que hace 20 años. De esta forma se ahorran materias primas y se consigue también un menor coste en la gestión del residuo. No obstante, la prevención de la generación del residuo no es sino una medida parcial y complementaria de otras, dado que el plástico, aunque en menor cantidad, tarde o temprano suele acabar en el vertedero.

Parte de la solución a la gestión de los residuos plásticos sería que la sociedad aceptase hacer un uso eficaz de los recursos y que los residuos de plástico se consideraran un recurso valioso que no debería desperdiciarse en un vertedero. Cualquier estrategia destinada a la mejora de la gestión de residuos debería combinar tanto el reciclaje como la recuperación energética. Los residuos plásticos

que no son aptos para el reciclaje por motivos medioambientales y económicos deberían emplearse como combustible alternativo para recuperar su energía. Mientras que la tasa de reciclaje en la mayoría de los países europeos se sitúa entre el 15 y el 30 % [2], los niveles de recuperación de energía varían entre un 0 y un 75 %. El avance hacia la explotación del valor de los residuos plásticos ha sido, en general, lento. El incremento en la tasa de recuperación y reciclaje es de aproximadamente un 5-6 % anual. Muchos de los estados miembros de la UE deberían hacer mayores esfuerzos para disminuir el uso de vertederos.

2.2.1 TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

El tratamiento de los residuos plásticos puede llevarse a cabo por procedimientos muy diversos, destacando fundamentalmente el reciclado y la valorización. El reciclado persigue el doble objetivo de eliminar el residuo y lograr un cierto beneficio económico mediante su transformación a través de un proceso en productos útiles (excluida energía), que volverían a incorporarse al ciclo productivo. El reciclado puede ser de tipo mecánico o químico, dependiendo de la naturaleza de los productos que se obtienen. La valorización, en cambio, aprovecha los recursos energéticos contenidos en el residuo.

La Directiva Marco de Residuos 2008/98/CEE, de 19 de noviembre, tiene como objetivo reducir la generación de residuos y su impacto sobre la salud y el medio ambiente. Para ello, establece cinco principios jerarquizados que deben cumplirse, atendiendo a criterios de viabilidad económica y técnica, para optimizar la eficiencia en el uso de los recursos:

1. Reducir la generación de residuos.
2. Reutilizar los objetos o componentes.
3. Reciclar los materiales.
4. Recuperar y valorizar energéticamente los materiales que no puedan ser reciclados.
5. Deposición final de los residuos que no puedan someterse a ningún tratamiento de los mencionados.

Estos principios no son nuevos, sino que aparecen en la legislación europea e interna

de numerosos países desde los años noventa. Sin embargo, la nueva directiva marco supone un impulso a su aplicación al establecer con carácter obligatorio la jerarquía mencionada y disponer que para el año 2020, al menos, el 50 % del papel, metal, plástico y vidrio procedente de residuos domésticos o similares a éstos deberá ser recuperado por algún mecanismo.

A continuación, se describen los principales procedimientos de tratamiento de los residuos plásticos por reciclado y valorización.

2.2.2 VALORIZACIÓN ENERGÉTICA

La valorización energética persigue aprovechar el elevado contenido energético de los materiales plásticos, y en particular, de las poliolefinas. Por ejemplo, el polietileno y el polipropileno poseen un poder calorífico similar al de los gasóleos y fuelóleos (43 MJ/kg aprox.) y superior a los del carbón y la madera (29 y 16 MJ/kg, respectivamente) [5]. Hay que tener en cuenta que las incineradoras modernas, con un adecuado control para las emisiones, permiten recuperar más del 60 % de esta energía. Por otro lado, los plásticos también se están utilizando como combustibles sólidos en los hornos de cemento y en la industria siderúrgica. De hecho, es muy posible que la denominación CDP (Combustible Derivado del Plástico) pase a ser bastante popular en un futuro no muy lejano [6]. No obstante, una cuestión que aún plantea dudas son las posibles emisiones de compuestos altamente tóxicos (dioxinas, furanos, etc.), los cuales pueden formarse durante la combustión y que son cancerígenos a unas concentraciones muy bajas (ppb o incluso menores). Es una tecnología perfectamente desarrollada y sin problemas de incompatibilidades de plásticos entre sí y con otros residuos, lo cual evita costosas operaciones de separación.

Dentro de la valorización energética se incluyen otros procesos basados en la descomposición de los polímeros, ya sea mediante calor, agentes químicos y/o catalizadores, para obtener una variedad de productos, los cuales pueden ir desde los monómeros iniciales que forman el polímero hasta complejas mezclas de hidrocarburos, y que pueden tener aplicación como combustibles.

Existen diferencias en función de la naturaleza del residuo plástico, es decir, de si se

trata de un polímero de condensación o de adición. En el primer caso, la despolimerización química convierte el residuo polimérico en los monómeros de partida, que se pueden utilizar nuevamente en la fabricación del polímero virgen cerrándose el ciclo completo [4, 7].

En el caso de polímeros de adición (PEBD, PEAD, PP, etc.) no es viable la degradación del residuo plástico en sus monómeros constituyentes con una selectividad aceptable por ninguno de los procesos existentes (salvo excepciones como el craqueo térmico de poliestireno) [8]. En esta situación, lo que se persigue es transformar el residuo plástico en materias primas químicas básicas (gas de síntesis, hidrocarburos, etc.) o combustibles.

Algunos de estos procedimientos exigen una segregación previa de los residuos plásticos. Un plástico que ocasiona numerosas dificultades es el PVC debido a su elevado contenido en cloro (56 % aproximadamente). Este hecho plantea problemas no sólo por la posible formación de compuestos orgánicos clorados tóxicos, sino por su descomposición a temperaturas relativamente bajas (250 °C) con formación de HCl, altamente corrosivo. En la mayoría de los sistemas se dispone de una etapa previa de pretratamiento térmico del residuo plástico que se realiza a 300 – 400 °C y donde se elimina el HCl neutralizándolo a continuación mediante reacción con caliza.

En la actualidad, este proceso está limitado más por cuestiones económicas que por razones técnicas. Su economía viene determinada por tres aspectos principales:

- Grado de separación de los residuos plásticos.
- Valor añadido de los productos obtenidos.
- Capital de inversión en las instalaciones necesarias.

Por ello, resulta necesario desarrollar nuevas alternativas que minimicen el grado de separación previa necesario de los residuos plásticos a tratar y maximicen el valor añadido de los productos obtenidos.

Otra alternativa interesante sería incorporar los residuos plásticos a las corrientes de las refinerías de petróleo. Teniendo en cuenta las cantidades de residuos plásticos producidos y las muy superiores cantidades de petróleo procesadas en las refinerías, esta vía parecía viable en principio y además evitaría la necesidad de invertir en la

construcción de nuevas instalaciones. Sin embargo, la dificultad de homogeneizar las mezclas de los plásticos con las diferentes corrientes de la refinería, y la necesidad de tratamientos previos de eliminación de cloro y metales llevaron a descartar esta vía [9].

Las principales alternativas que se están desarrollando actualmente son las siguientes [10]:

- Hidrocraqueo.
- Craqueo Térmico.
- Craqueo Catalítico.

A continuación, se trata cada una de ellas con mayor detalle.

2.2.2.1 Hidrocraqueo

El hidrocraqueo opera en presencia de hidrógeno a elevadas presiones (100 atm) y temperaturas del orden de 400 – 500 °C [11], lo que rompe las cadenas poliméricas y produce una mezcla de hidrocarburos con altos rendimientos a fracciones líquidas (85 %), las cuales podrían ser usadas en refinería. Tiene la ventaja de que no es sensible a la presencia de Cl, S, O ó N, ya que se transforman por hidrogenación en HCl, H_2S, H_2O y NH_3 respectivamente, los cuales son fácilmente eliminables por lavado directo. Por este hecho se pueden tratar corrientes de residuos que contengan PET. Pero el hidrocraqueo como consecuencia de la necesidad de trabajar con elevadas presiones de hidrógeno tiene la desventaja del riesgo que esto supone, además del coste.

Sin embargo, es necesario trabajar con hidrógeno a elevadas presiones, lo cual es caro y peligroso. En Alemania, la compañía VEBA puso en marcha una planta de hidrocraqueo de residuos plásticos con una capacidad de 800 Tm/año, si bien fue cerrada en 1999 posiblemente debido a la economía desfavorable del proceso como consecuencia de los costes asociados al consumo de hidrógeno y a la operación a presiones elevadas [12].

2.2.2.2 Craqueo Térmico

El craqueo térmico permite la obtención de una mezcla de hidrocarburos mediante el calentamiento del material plástico, en atmósfera inerte, a una temperatura que oscila entre 500 y 850 °C, y operando normalmente a presión atmosférica. Este tratamiento provoca la descomposición térmica del polímero, y para la mayor parte de las poliolefinas se origina una mezcla compleja de productos, que contienen una baja concentración de monómero. El tipo y la distribución de los productos que se obtienen dependen de varios factores: el tipo de polímero, las condiciones de reacción, el tipo de proceso y el reactor [13].

Desde el punto de vista químico, el mecanismo de la descomposición térmica de las poliolefinas es de tipo radicalario, el cual es en parte el responsable de la aleatoriedad en la rotura de la cadena polimérica [14].

El craqueo térmico de las poliolefinas sigue las siguientes etapas:

- *Iniciación.* Se forman dos radicales debido a la rotura de la cadena, la cual puede producirse de forma aleatoria o al final de la cadena.

$$CH3(CH2)_{14}CH_3 \longrightarrow CH_3(CH_2)_8CH_2CH_2CH_2{}^* + {}^*CH_2CH_2CH_2CH_3$$

- *Reacción de transferencia de hidrógeno.* Ocurre a través de un proceso intermolecular o intramolecular. El radical formado inicialmente puede sustraer un hidrógeno secundario.

$$CH_3(CH_2)_8CH_2CH_2CH_2{}^* + CH_3(CH_2)_{14}CH_3 \longrightarrow CH_3(CH2)_8CH_2CH_2CH_3 + CH_3(CH_2)_{11}CH_2CH_2CH{}^*CH_3$$

$${}^*CH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_3(CH_2)_{14}CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + CH_3(CH_2)_{11}CH_2CH_2CH{}^*CH_3$$

- *β-escisión de radicales secundarios.* Se origina un grupo olefínico terminal y un radical primario.

$$CH_3(CH_2)_8CH_2CH_2CH_2^* \longrightarrow CH_3(CH_2)_8CH_2^* + CH_2{=}CH_2$$

$$CH_3(CH_2)_{11}CH_2CH_2CH^*CH_3 \longrightarrow CH_3(CH_2)_{11}CH_2^* + CH_2{=}CHCH_3$$

- *Terminación.* Puede ser debido a un proceso bimolecular correspondiente al acoplamiento de dos radicales primarios, o al desproporcionamiento de macroradicales primarios.

$$2\ {}^*CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2CH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_3$$

Por lo tanto, se obtiene una distribución de productos heterogénea, originando una mezcla de hidrocarburos que se puede usar como combustible de baja calidad, aunque necesita de un tratamiento posterior para incrementar el poder calorífico y así su valor energético. Para solucionar esto, se han estudiado diversas tecnologías que tratan de estrechar la distribución de productos del craqueo térmico, resultando mejor la que utiliza un lecho fluidizado, el cual permite alcanzar la uniformidad de la temperatura en el reactor y un elevado rendimiento a gas [15].

El craqueo térmico de residuos termoplásticos poliolefínicos (PE y PP) es un proceso muy usado y medioambientalmente aceptado. Los principales productos son hidrocarburos gaseosos, mezclas líquidas de hidrocarburos con punto de ebullición en el intervalo 35 – 360 °C (gasolina y gasóleo ligero) y residuos sólidos de carbón similares al coque. Incrementando la temperatura del proceso por encima de 685 – 715 °C y realizando el craqueo de residuos plásticos urbanos en un lecho fluidizado se obtienen productos gaseosos, olefinas y aromáticos (BTX). El uso de agua como agente de fluidización aumenta la producción de olefinas del intervalo C_2-C_3 acompañado de un descenso en BTX [16].

En el Instituto de Química y Tecnología del Petróleo y el Carbón de Polonia [16] se ha desarrollado un sistema de craqueo térmico de mezclas de poliolefinas, el cual se lleva a cabo en un reactor que opera de forma continua. La instalación consta de un reactor tubular con un mecanismo de agitación en su interior, un tornillo extrusor para introducir el alimento, un separador líquido-gas y recipientes de almacenamiento de los productos tanto líquidos como gaseosos. La aplicación de este sistema para el craqueo térmico de mezclas de varias poliolefinas en modo continuo,

permite obtener hidrocarburos gaseosos con un 80-95 % de eficiencia en relación con el alimento. El producto sólido de la reacción se elimina continuamente de la zona de reacción. La fracción de hidrocarburos líquidos son principalmente mezclas de parafinas y olefinas en el intervalo de átomos de carbono C_5-C_{25} y de puntos de ebullición 30-370 °C. El punto de ebullición inicial es función de la temperatura del agua de refrigeración mientras que el punto final es el resultado de la distribución de temperaturas en el reactor.

La compañía British Petroleum posee una planta piloto en Grangemouth (Escocia) cuyo esquema se muestra en la Figura 2.6. Su funcionamiento consiste en la preparación de la mezcla de alimentación mediante su reducción de tamaño y la eliminación de la mayor parte de los residuos metálicos. Una composición típica de esta mezcla es 80 % de poliolefinas, 15 % de PS, 3 % de PET y 2 % de PVC. Mediante una tolva se alimenta la mezcla al reactor, el cual es un lecho fluidizado de arena que opera a 500 °C bajo atmósfera inerte. Los plásticos se craquean a hidrocarburos que se vaporizan y son arrastrados por una corriente gaseosa. Las partículas sólidas arrastradas se separan a continuación en un ciclón y el gas pasa a través de un lecho de cal, donde se neutraliza el HCl formado a partir del PVC. Finalmente se enfría el gas y así condensan los hidrocarburos líquidos. En estas condiciones se obtienen un 85 % de hidrocarburos líquidos aptos para ser incorporados a las corrientes de refinería, siendo el resto gases, fundamentalmente monómeros como etileno y propileno [17].

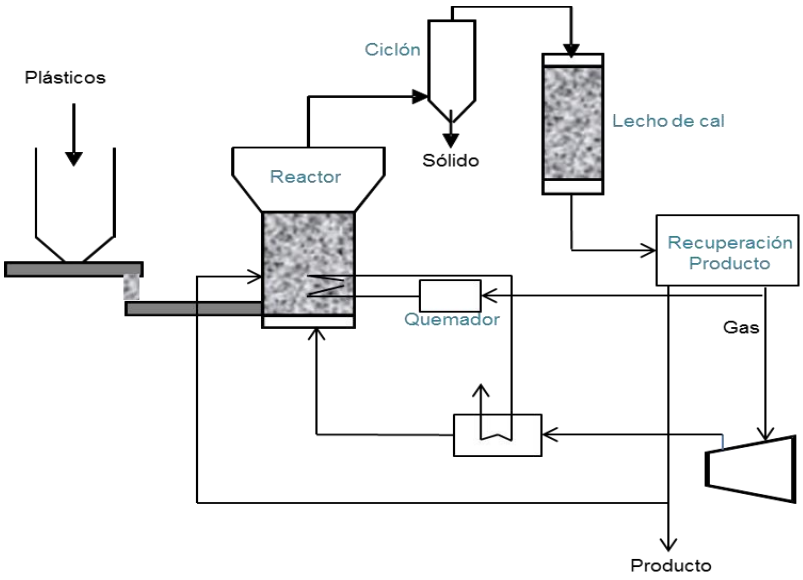


Figura 2.6. Esquema de la planta de craqueo térmico de British Petroleum.

Otra alternativa es disolver los residuos plásticos para su tratamiento directo, en un disolvente capaz de degradarse en el craqueo [18]. De esta manera se asegura un régimen isotermo y se favorece la transferencia del calor necesario para que las cadenas de los polímeros se rompan. Además, se controla el tiempo de residencia de los productos en el reactor, lo que influye positivamente en la selectividad de la reacción. Esta estrategia se puede llevar a cabo en una refinería usando los equipos existentes y pudiendo incorporar los productos del proceso, bien al mercado, bien a otros procesos de producción de la misma refinería. La elección del disolvente puede establecerse desde los requerimientos del mercado. Asimismo, disolviendo el residuo plástico en el punto de recolección y realizando el craqueo en la refinería, se reducen los costes y el transporte es más fácil. El craqueo térmico de un residuo plástico disuelto en una corriente secundaria de una refinería, como por ejemplo en LCO (Light Cycle Oil) procedente de una unidad de FCC, es una buena alternativa para degradar ambos subproductos (soluto y disolvente) a gran escala. Así se obtiene una alta producción de fracción líquida, la cual contiene compuestos con puntos de ebullición pertenecientes al intervalo de la gasolina. El principal inconveniente radica en la baja solubilidad de los plásticos que conduce a un aumento exponencial de la viscosidad para concentraciones superiores a un 10 % en peso.

En el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos, se ha desarrollado un método para el craqueo térmico de PEBD y PEAD [19]. Cuando el PEBD se somete a temperaturas de 400-600 °C, presión atmosférica y atmósfera inerte, sufre reacciones de craqueo obteniéndose un producto sólido de características céreas que se ha denominado cera de polietileno. Este producto está compuesto por moléculas de entre 2 y 100 átomos de carbono, siendo éstas, mezclas prácticamente equimolares de parafinas y su correspondientes 1-olefinas.

2.2.2.3 Craqueo Catalítico

Es un proceso que permite la descomposición del material plástico mediante la utilización de un catalizador, normalmente un material con propiedades ácidas (zeolitas, sílice, alúmina, etc.). El craqueo catalítico permite trabajar a menor temperatura y transcurre con mayor velocidad que el craqueo térmico. Es posible controlar la distribución de productos mediante una adecuada selección del catalizador, pudiendo orientarla hacia compuestos de mayor valor económico como olefinas ligeras, aromáticos, naftenos, etc. Pero el craqueo catalítico presenta problemas operativos como la desactivación del catalizador y la difícil operatividad por la elevada viscosidad de los polímeros. La solución más común adoptada actualmente, es realizar una etapa previa de craqueo térmico seguida de un reformado catalítico de los gases de craqueo. Un ejemplo es la planta piloto de craqueo catalítico desarrollada por la empresa japonesa FUJI RECYCLE en cooperación con MOBIL OIL, que posee una capacidad de 500 t/año. Antes de ser alimentados, los residuos plásticos se trituran y se lavan, separándose el PET y el PVC del resto por flotación. La mezcla resultante se calienta a 250 °C y se alimenta a un reactor de craqueo térmico a 400 °C. Los gases que se generan se llevan a un reactor catalítico donde se reforman. Los productos están constituidos por un 80 % de líquidos (50 % gasolina, 25 % queroseno y 25 % gasóleo), 15 % de gases y un 5 % de residuos finales [20].

2.2.3 RECICLADO MECÁNICO

El reciclado mecánico implica la fusión de los residuos plásticos, obteniendo granzas de plástico reciclado, que posteriormente son moldeadas para obtener nuevos productos. Este proceso tiene una serie de limitaciones importantes, además de la ya comentada dificultad de la separación previa. Por un lado, exige fundir y remodelar el plástico, con lo cual sólo es aplicable a termoplásticos. A su vez existe un límite en cuanto a la cantidad de plástico reciclado que puede admitir el mercado. Por otra parte, tras varios ciclos, el material va perdiendo calidad progresivamente hasta que es inviable cualquier aplicación. Además, requiere la correcta separación de los distintos polímeros, pues la presencia de mezclas de ellos en el plástico reciclado empeora considerablemente sus propiedades. A modo de ejemplo, en el reciclado mecánico de PET, la presencia de PVC en proporciones superiores al 0,25 % impide obtener PET reciclado de calidad [21]. Hasta hace relativamente poco tiempo, los costes de esta separación comprometían seriamente la viabilidad del reciclado, que no pasaba de ser una idea interesante de cara al futuro. Sin embargo, el contexto ha variado sustancialmente en los últimos años. La adopción de códigos de identificación visuales para los distintos tipos de plásticos como los que aparecen en la figura 2.7, la segregación en origen de los residuos de envases por parte de los ciudadanos, y la aparición de sistemas automáticos de separación de los distintos tipos de plásticos basados en técnicas espectroscópicas (rayos x, infrarrojo, etc.), han cambiado por completo la situación [22, 23].

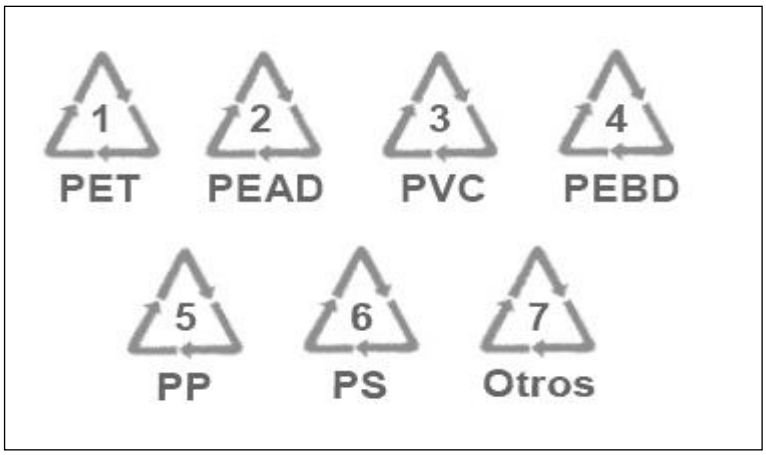


Figura 2.7. Códigos de identificación visuales para los distintos tipos de plásticos

Así, el uso de sistemas automáticos de separación permite reducir el coste en un 25 % con respecto a un sistema manual convencional equivalente, aumentando además la eficacia de la separación. Por lo tanto, el reciclado mecánico puede considerarse como un tratamiento intermedio, pues tarde o temprano será necesario recuperar ese residuo plástico mediante otros procedimientos. Ejemplos típicos de aplicaciones de los plásticos reciclados mecánicamente son la fabricación de tuberías, muebles de jardín, bolsas de basura, envases no alimentarios, palés, etc.

2.2.4 RECICLADO QUÍMICO

El reciclado químico es un proceso que consiste en la degradación del plástico a los monómeros constituyentes o materia prima química. Destacan dos procesos, despolimerización química y gasificación.

2.2.4.1 Despolimerización química

Se basan en la ruptura de las cadenas poliméricas mediante reacción con ciertos agentes químicos, de forma que se obtienen los monómeros de partida del material. De esta manera, a partir de estos monómeros es posible volver a obtener plásticos de igual calidad que los polímeros vírgenes.

Se trata de procesos ya establecidos, si bien presentan la gran limitación de que su uso se reduce a los polímeros de condensación (poliésteres, poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, etc.). Tal y como se indicó anteriormente estos polímeros representan poco más del 15 % de todos los residuos plásticos que se generan. Sin duda, el ejemplo más característico de este tipo de reciclado lo constituye el caso del PET, el cual puede degradarse a sus monómeros constituyentes mediante hidrólisis, glicólisis y metanolísis a temperaturas entre 25 y 300 °C y presiones moderadas (1 – 40 bar). De momento, el tratamiento más ventajoso es la hidrólisis en medio alcalino (saponificación), que incluye etapas posteriores de extracción con el objeto de eliminar los diferentes colorantes añadidos al PET (proceso RECOPET) [24].

2.2.4.2 Gasificación

La gasificación es una tecnología ampliamente utilizada en el caso del carbón, la biomasa o de algunas fracciones petrolíferas, y permite obtener gas de síntesis ($CO + H_2$), que se utiliza como materia prima en la industria petroquímica o para la producción de energía. La compañía americana TEXACO y la alemana SVZ han apostado por este procedimiento para el tratamiento de residuos plásticos mediante un proceso que transcurre en dos etapas. En la primera se produce la licuefacción de los plásticos mediante un craqueo térmico moderado, obteniéndose un aceite pesado; a continuación este aceite se alimenta a un lecho fluidizado de arena donde se gasifica con oxígeno y vapor de agua a 1200 – 1500 °C. Esta tecnología tiene la ventaja de admitir cualquier tipo de residuo plástico, incluyendo el PVC. El inconveniente es que únicamente permite obtener gas de síntesis, por lo que tiene que acoplarse dentro de un complejo químico para el debido aprovechamiento de dicho producto [25].

2.2.5 INTERÉS DE LOS PRODUCTOS DEL CRAQUEO TÉRMICO DE PLÁSTICOS

El craqueo térmico de polietileno a 400 -600 ºC permite obtener mezclas equimolares de n-parafinas y 1-olefinas, pertenecientes al intervalo C_2-C_{100} [26] con características de ceras. La amplitud de la distribución de pesos moleculares y la relación 1-olefina/n-parafina viene determinada por las condiciones de trabajo (presión, temperatura). Las ceras constituyen productos de un gran interés comercial. En particular, las ceras olefínicas pueden considerarse materias primas de partida para la obtención de ceras oxidadas (aldehídos, cetonas, ácidos), las cuales presentan un mayor valor económico y mayores aplicaciones. Uno de los principales problemas de este sistema es la presencia de impurezas provenientes del residuo plástico, como heteroátomos (N, S) que inutilizan los sistemas catalíticos. Sin embargo, sistemas basados en paladio muestran una gran tolerancia a la presencia de estos heteroátomos [27].

2.3 CERAS

2.3.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

Las ceras constituyen uno de los materiales más utilizados por el hombre desde la antigüedad. Los egipcios ya las empleaban en la momificación y como recubrimientos protectores de determinados objetos. Aún hoy, una de las principales aplicaciones de las ceras continúa siendo su utilización como recubrimiento protector.

La primera cera utilizada por el hombre fue muy posiblemente la cera de abeja, de origen natural y relativamente fácil de obtener. Sin embargo, bajo el término de cera, se engloban un gran número de sustancias de composición química y origen muy diverso (natural, mineral, sintético). Así, aunque en la antigüedad se empleaban ceras de origen natural, como la de abeja y la de Carnauba (hojas de palma), su uso ha sido desplazado progresivamente por ceras de naturaleza fósil como la cera Montana y la cera Ozoquerita, y últimamente, por ceras derivadas directamente del petróleo o producidas sintéticamente, como las ceras Fischer-Tropsh, polietilénicas, etc.

2.3.1.1 Composición química

Tradicionalmente, se denominaban ceras a los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos con monoalcoholes, y también de cadena larga. Esta definición, aplicable a las ceras de origen natural, no puede extenderse a la gran variedad de ceras existentes en el mercado, procedentes en su mayor parte del petróleo.

Normalmente, una cera no suele estar formada exclusivamente por un único compuesto químico, sino que constituye una mezcla más o menos heterogénea, debido principalmente a su naturaleza oligomérica y/o polimérica. Por ejemplo, la cera natural más habitual, la Carnauba, en realidad es una mezcla compleja formada por los siguientes compuestos (tabla 2.1):

Tabla 2.1. Composición de la cera Carnauba

Compuesto	Proporción (%)
Ésteres alifáticos	40,0
Diésteres de ácido 4-hidroxicinámico	21,0
Ésteres de ácidos ω-hidroxicarboxílicos	13,0
Alcoholes libres	12,0
Diésteres de ácido 4-metoxicinámico	7,0
Ácidos alifáticos libres	4,0
Ácidos aromáticos libres	1,0
Parafinas	1,0
Dioles terpénicos	0,5
Ácidos ω-hidroxicarboxílicos	0,5

Asimismo, cada una de las fracciones indicadas en la Tabla 2.1 no está constituida por un único compuesto químico, sino por una mezcla de varios, como se aprecia en la tabla 2.2 donde se recoge la distribución por fracciones de igual longitud de cadena correspondiente al total de ácidos, alcoholes y parafinas. Las parafinas presentan una distribución particularmente amplia, que abarca desde la fracción C_{20} a la C_{36}, con un máximo situado en la C_{31}.

Tabla 2.2. Distribución de compuestos por fracción de átomos.

Longitud de cadena	Ácidos (%)	Alcoholes (%)	Parafinas (%)
16	2,0	-	-
18	3,0	-	-
20	8,5	-	0,4
21	-	-	0,5
22	7,5	0,5	0,7
23	-	-	1,3
24	23,2	0,7	1,6
25	-	-	2,6
26	10,5	0,5	3,5
27	-	-	8,7
28	16,5	2,0	5,4
29	-	-	13,1
30	5,5	10,6	13,9
31	-	-	29,3
32	2,0	60,8	9,6
33	-	-	7,3
34	0,5	16,4	1,5
35	-	-	0,3
36	-	0,6	0,4

La cera Carnauba no constituye un caso único, ya que las ceras polietilénicas también poseen una distribución más o menos amplia de pesos moleculares, así como diferentes cantidades y tipos de sustituyentes laterales en sus cadenas (butilo, propilo, etilo).Por ello, para definir una sustancia como cera, se prefiere utilizar una serie de propiedades físicas y técnicas concretas, que son comunes a todas ellas (Internacional TariffCustoms, sistema armonizado HS 3404). Las ceras se caracterizan por poseer:

- Viscosidad a 10 °C por encima del punto de fusión inferior a 10.000 Pa/s.
- En estado fundido (T >40 °C) no se descomponen.
- Sólidas a 20 °C y con consistencia variable, desde blandas y suaves hasta duras y quebradizas.

- Como sólidos, pueden ser gruesos o finamente cristalinos, pero no deben presentar carácter vítreo.
- Pueden formar pastas o geles al dispersarse en disolventes.
- Malos conductores del calor y de la electricidad; se usan como aislantes térmicos y eléctricos.
- Arden con llama amarilla después de la ignición.
- Su consistencia y solubilidad dependen fuertemente de la temperatura.
- Normalmente funden entre 59 y 90 °C.

Desde un punto de vista comercial, los parámetros más utilizados para caracterizar una cera y determinar sus potenciales aplicaciones son los siguientes:

- Densidad (ASTM 1505).
- Dureza.
- Punto de vertido (ASTM D 127).
- Viscosidad (DIN 53018, 140 °C).
- Color (escala Gardner).
- Número de ácido (ASTM d 1386).
- Número de saponificación (ASTM D 1387).

Normalmente, la determinación de cada una de estas propiedades se realiza mediante ensayos normalizados de acuerdo con normas DIN y/o ASTM, algunas de las cuales aparecen indicadas entre paréntesis.

2.3.1.2 Clasificación

Las ceras se clasifican en función de su origen, distinguiéndose los siguientes grupos:

- Naturales (abeja, Carnauba).
- Minerales (Montana).

- Petróleo (ceras macrocristalinas y microcristalinas).
- Sintéticas (polietilénicas).

Las principales ceras, en cuanto a su volumen de producción, son las derivadas del petróleo, que constituyen el 95 % del mercado. Dentro de ellas, se distinguen entre ceras micro y macrocristalinas, según el corte de petróleo del que procedan. Las ceras macrocristalinas o parafínicas están constituidas por mezclas de parafinas de cadena lineal o isoalcanos escasamente ramificados, y se obtienen de los cortes de destilación a vacío correspondientes a lubricantes ligeros o medios. En cambio, las ceras microcristalinas proceden de los residuos de destilación a vacío y están constituidas por ceras muy ramificadas de naturaleza nafténica e isoparafínica, que inhiben la cristalización.

2.3.1.3 Ceras parafínicas

Las ceras parafínicas son una mezcla de hidrocarburos saturados y de cadena lineal, de entre 18 y 69 átomos de carbono y con un peso molecular promedio entre 360 y 420 gr/mol. Se obtienen a partir de fracciones de la destilación a vacío del crudo de petróleo (fondos de la destilación atmosférica), con intervalo de temperaturas de destilación entre 350 y 650 °C. Generalmente son sometidas a procesos de refinado, que consisten en su disolución en un disolvente, enfriamiento controlado, cristalización y filtración, para separarlas, dando como resultado una amplia variedad de productos que se clasifican en función de su punto de fusión.

Este tipo de ceras se reconocen por su alta pureza, excelente brillo y bajo olor. Su estructura es macrocristalina, es decir, están formadas por cristales grandes y quebradizos. Presentan consistencia sólida a temperatura ambiente, poseen propiedades termoplásticas y repelen el agua, por lo que son ampliamente utilizadas para la protección en diversas aplicaciones, tales como los empaquetamientos de cartón para la industria alimenticia, recubrimiento de quesos y frutas, así como en el encerado del papel. Por sus propiedades combustibles se utilizan como materia prima esencial en la fabricación de velas. Otras aplicaciones incluyen la fabricación de cosméticos, adhesivos, textiles, tintas, pinturas, etc. (tabla 2.3).

Tabla 2.3. Ejemplos de aplicaciones de ceras parafínicas.

Producto	Aplicación
Cera de petróleo	Cremas de mano y cuerpo
Parafina china	Cremas de mano y cuerpo
Cera candelilla	Barras de labios
Cera microcristalina	Fabricación de goma de mascar
Cera de abeja refinada	Cremas limpiadoras

2.3.1.4 Ceras poliolefínicas

Las ceras poliolefínicas se caracterizan principalmente por su origen sintético y su naturaleza directamente relacionada con la de los plásticos originales, puesto que se preparan por procedimientos muy similares o bien, por degradación térmica directa de los polímeros. Se sintetizan con un intervalo de pesos moleculares dentro del intervalo Mw = 5.000-20.000 gr/mol y normalmente se acepta como peso molecular límite entre una cera y un material plástico Mw = 37.000 gr/mol. Las ceras poliolefínicas pueden dividirse en función de su naturaleza química en dos grandes grupos: no polares, con un carácter exclusivamente parafínico (ceras polietilénicas, por ejemplo) o polares, que presentan diferentes tipos y cantidades de grupos funcionales polares (carboxilo, hidroxilo, amido, etc.) incorporados en su estructura mediante varios procedimientos (grafting, copolimerización, oxidación directa). La introducción de grupos polares tiene un especial interés ya que, por ejemplo, convierte a la cera en un producto emulsionable en disoluciones acuosas, siendo esta propiedad ampliamente utilizada en la preparación de diferentes dispersiones céreas aplicables como barnices, ceras de suelo, recubrimientos diversos, etc.

Las propiedades físicas de las ceras poliolefínicas dependen en gran medida de dos variables principales: peso molecular (Mw) y grado de ramificación. En términos generales, puede afirmarse que la viscosidad de la cera fundida aumenta con el peso molecular, mientras que al incrementar el grado y longitud de las ramificaciones, disminuye su cristalinidad, densidad, dureza y punto de fusión.

El consumo mundial total de ceras poliolefínicas se sitúa aproximadamente en unas 200.000 toneladas al año, correspondiendo la práctica totalidad a ceras polietilénicas, y a ceras polipropilénicas.

Entre los métodos existentes para la obtención de este tipo de cera destacan:

- **Proceso PARAK.** Consiste en obtener la cera mediante craqueo térmico del polietileno [28]. Con esta técnica se puede obtener una cera con un número de átomos de un craqueo controlado a una temperatura de 320 - 350 °C, seguida de una destilación fraccionada.

- **Obtención por oligomerización.** Existen numerosos estudios sobre la preparación de la cera polietilénica mediante polimerización o copolimerización de olefinas o diolefinas en presencia de diversos catalizadores. Se utilizan catalizadores Ziegler-Natta o metalocénicos, iguales que los de polimerización, pero introduciendo hidrógeno para reducir el peso molecular. Otro método utilizado es la polimerización radicalaria a alta presión, que permite obtener tanto ceras parafínicas como polares. Operan a temperaturas de 200 - 300 °C y a presiones de 150 - 320 MPa. Son reacciones fuertemente exotérmicas, en las que se suele introducir como reguladores del peso molecular hidrógeno o propeno principalmente, dependiendo las propiedades finales de la cera (peso molecular, grado de ramificación y densidad) de la concentración y reactividad de los agentes reguladores. Dado su carácter radicalario, se utilizan diferentes iniciadores (peróxidos orgánicos) para acortar el período de inducción y facilitar la cinética de reacción. La preparación de ceras polares transcurre por idénticos procedimientos, con la particularidad de introducir en el medio de reacción diferentes compuestos polares (grafting), tales como acetato de vinilo y ácido acrílico.

2.3.1.5 Ceras poliolefínicas oxidadas

La funcionalización de una cera parafínica tiene el objetivo general de introducir diversos grupos funcionales (hidroxilo, carboxilo, carbonilo, etc.) con la finalidad de modificar su polaridad y en consecuencia, sus características y potenciales

aplicaciones. Normalmente, los grupos más deseados son carboxilo y éster, puesto que dotan a la cera de interesantes propiedades, principalmente de la capacidad de formar emulsiones en disolución acuosas. La oxidación introduce grupos funcionales que pueden ser luego transformados fácilmente en otros (ésteres, amido, etc.) por diversos procedimientos. Debido a esto, resulta interesante conocer las características y aplicaciones que puedan tener estos compuestos.

Las ceras poliolefínicas polares se usan tanto en forma de emulsiones acuosas como en dispersiones. Una emulsión es una mezcla estable y homogénea de dos líquidos que normalmente son inmiscibles entre ellos, mientras que la dispersión está compuesta por dos fases, una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas.

La emulsión se produce mezclando la cera fundida y el emulsionante en agua caliente. Sucesivamente se procede a una agitación intensa con el fin de que solidifiquen las partículas de cera formando partículas estables y finamente divididas. Dependiendo de la naturaleza del sistema emulsionante utilizado se pueden realizar formulaciones no iónicas, catiónicas o aniónicas.

Los índices de acidez (determinados según DIN 53 402) son una medida para el grado de oxidación de las ceras oxidadas y va en correlación con la aptitud a la dispersión de las ceras en agua. Generalmente se persiguen índices de acidez desde valores medios hasta elevados. Por ejemplo, para muchas aplicaciones se necesitan ceras de poliolefina oxidadas con índices de acidez entre 10 y 50.

Debido a su buena aptitud a la dispersión de muchas ceras, exentas de grumos, pueden obtenerse recubrimientos particularmente uniformes, por ejemplo sobre frutas cítricas o sobre barnices para automóviles. La buena aptitud a la dispersión permite también el empleo ventajoso de las ceras como agentes de cuidado para el suelo.

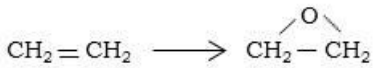
Otras aplicaciones de las ceras oxidadas son para el uso como lubricantes, agente hidrofóbico en pinturas, cremas para la piel o en el refinado de productos de papel.

2.3.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN DE CERAS POLIOLEFÍNICAS

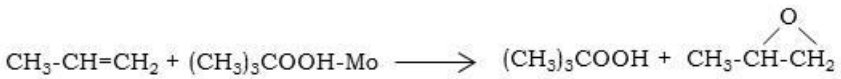
Antes de describir los procesos de oxidación de las ceras poliolefínicas, se va a realizar una breve revisión de los procesos de oxidación de olefinas sencillas, ya que en gran parte de la presente investigación se ha estudiado la oxidación de varias olefinas modelo de manera aislada. Por lo tanto, algunos de los procesos elegidos de la bibliografía que tratan sobre la oxidación de olefinas se presentan seguidamente:

- *Autoxidación.* Las olefinas son sustratos que fácilmente pueden autoxidarse bajo condiciones relativamente suaves, en ausencia de catalizador. La olefina más reactiva puede autoxidarse simplemente con el aire, a temperatura ambiente, si no se añade un antioxidante. Las olefinas más reactivas son generalmente aquellas que tienen insaturaciones conjugadas, por ejemplo el butadieno. Las olefinas terminales suelen ser las menos reactivas, y las internas son más reactivas que su isómero terminal. Los productos de la autoxidación de olefinas son epóxidos, peróxidos arílicos y poliperóxidos, dependiendo de las constantes de reacción y de la presión parcial de oxígeno.

- *Epoxidación.* El epóxido de etileno se obtiene comercialmente por la oxidación en fase gas, con aire u oxígeno, del etileno sobre un catalizador soportado de plata y a elevadas temperaturas, alrededor de 250 °C.



La oxidación de olefinas mayores bajo las mismas condiciones conduce a producciones realmente bajas de los epóxidos correspondientes. De manera que en el caso del propeno se debe llevar a cabo la oxidación en presencia de un alquil hidroperóxido, como por ejemplo el tert-butil hidroperóxido y un catalizador de molibdeno.



- *Oxidación a cetona.* De manera general, la oxidación del etileno para obtener acetaldehído se realiza en presencia de una disolución de $PdCl_2$ a temperatura ambiente mediante un proceso que recibe el nombre de Proceso Wacker y que se detallará en el capítulo 2.3.3. ya que es la base de la presente investigación.

$$CH_2 = CH_2 + H_2O + PdCl_2 \longrightarrow CH_3\text{-}COH + Pd + HCl$$

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2\ CuCl$$

$$2CuCl + 2\ HCl + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

- *Sustitución nucleófila.* Si la reacción de Wacker se realiza en un medio con ácido acético se obtiene el vinil acetato, tras la sustitución nucleófila de un hidrógeno por el acetato.

$$CH_2 = CH_2 + HOAc + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow CH_2{=}CHOAc + + H_2O$$

- *Carbonilación.* La oxidación del etileno hacia ácido acrílico tiene lugar en presencia de un catalizador de Pd(II)/Cu(II), con monóxido de carbono y oxígeno.

$$CH_2 = CH_2 + CO + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCO_2H$$

  Esta reacción es un método general para convertir olefinas en ácidos carboxílicos α, β-insaturados.

Todos los procesos que se han venido detallando en cuanto a la oxidación de olefinas, hacen referencia a la oxidación de olefinas puras. A continuación se describen las diversas vías para oxidar ceras de polietileno [28, 30]:

- La compañía BASF patentó un procedimiento para la obtención de ceras de poliolefina oxidadas mediante la reacción de ceras de poliolefina con oxígeno o gases oxigenados, a temperaturas entre 140 y 200 °C y a presiones entre 5

y 200 bar. Las ceras obtenidas mediante este método se emplean como recubrimientos y como agentes de cuidado del suelo. Generalmente se funde la cera de poliolefina a oxidar y se pone en contacto con el gas de oxidación. La selección de la temperatura de operación es función del grado de oxidación deseado, del tiempo de residencia de la cera en el reactor, así como del tipo y la cantidad del gas de oxidación. Como productos de partida para el procedimiento de oxidación se pueden usar todas las ceras habituales de poliolefina, por ejemplo, ceras de poliolefina obtenidas mediante catálisis de Ziegler o de Phillips, o mediante procedimientos de alta presión.

- *Polimerización radicalaria.* Se realiza la polimerización del etileno con comonómeros que tengan oxígeno, como ácido acrílico o acetato de vinilo, a altas presiones.

- *Adición radicalaria.* Se adicionan monómeros insaturados polares en ceras no polares de PE y PP.

- *Proceso Wacker.* Proceso que se ha modificado en la presente investigación y que se trata en más detalle a continuación, en el apartado 2.3.3.

2.3.3 PROCESO WACKER

2.3.3.1 Antecedentes históricos y económicos

Al finalizar la segunda guerra mundial, la industria química continuó operando en las plantas que habían sido reconstruidas y con los procesos conocidos hasta la fecha. El principal producto de partida era el acetileno. Sin embargo, pronto se empezó a considerar la posibilidad de reemplazar esta materia prima tan rica y energética por otra como el etileno, el cual era mucho más barato y cada vez estaba más disponible, ya que se obtenía en el craqueo de naftas ligeras derivadas del petróleo. Por lo tanto, cuando se desarrolló un nuevo proceso para la producción de acetaldehído (*Consortium fürElektrochemische Industrie GMBH,* organización investigadora de la química Wacker), importante intermedio en la síntesis de numerosos compuestos alifáticos (C_2, C_4, C_6 y C_8), por oxidación directa de etileno, el interés de la industria química y de los laboratorios científicos se centró en este

producto de partida; y más aún cuando Moiseev y col. [31] publicaron la síntesis del acetato de vinilo por un proceso similar.

2.3.3.2 Antecedentes químicos

La reacción de etileno con compuestos de paladio fue descubierta a finales de 1956 en el laboratorio del Comsortium. Cuando se hacía reaccionar el etileno, con oxígeno y trazas de hidrógeno, en presencia de un catalizador de paladio soportado en carbón, se observaba la formación de acetaldehído. Además, se descubrió que adicionando sales metálicas, como cloruros de cobre y de hierro, aumentaba la producción de este compuesto. La idea de que el paladio jugaba un papel esencial en esta reacción se basaba en publicaciones anteriores. La oxidación directa de olefinas fue descubierta gracias al desarrollo de experimentos de naturaleza heterogénea, llevados a cabo en una planta piloto de reacción, en los que una mezcla de etileno y oxigeno se hacía pasar a través de un lecho catalítico. En el transcurso de este proceso se observaban problemas de desactivación y de reducción del tiempo de vida del catalizador. Estos inconvenientes hicieron cambiar la reacción hacia un sistema homogéneo siendo entonces el catalizador de la oxidación de la olefina una disolución de cloruro de paladio.

Phillips [32] observó que pasando una corriente de etileno por una disolución acuosa de cloruro de paladio, éste reaccionaba formándose por un lado acetaldehído y por el otro un precipitado negro, el cual procedía del paladio que se había reducido a paladio metálico tras la oxidación.

Otros estudios demostraron que en el transcurso de la reacción tenía lugar la formación de un complejo binuclear como el representado en la Figura 2.8, compuesto por etileno y cloruro de paladio [33], el cual se descomponía inmediatamente, en presencia de agua, generando paladio metálico, ácido clorhídrico y acetaldehído.

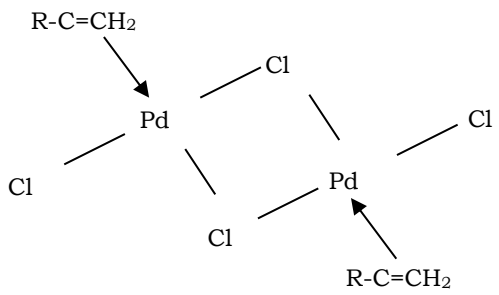


Figura 2.8. Complejo binuclear de $PdCl_2$

Por lo tanto, se dedujo que la formación del acetaldehído observado por el Consortium estaba basada en la reacción que se muestra a continuación, ocurriendo además de manera estequiométrica. Otras sales de paladio, tales como las de sulfato, nitrato, acetato, etc., reaccionaban de forma similar.

$$PdCl_2 + CH_2 = CH_2 + H_2O \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CH_3 + Pd + 2HCl$$

2.3.3.3 Proceso Wacker Tradicional

La obtención de acetaldehído tras la oxidación de etileno, en presencia de compuestos de paladio, puede aplicarse a otras olefinas y compuestos olefínicos que además posean grupos funcionales. Este procedimiento recibe el nombre de "Proceso Wacker Tradicional", y es un proceso que transcurre de manera estereoespecífica, ya que el átomo de carbono del doble enlace es el nucleofilo en una adición Markovnikov (reacciona el carbono externo del doble enlace) formándose el compuesto carbonílico. De esta manera olefinas terminales son oxidadas a cetonas también terminales o metil cetonas [34, 35]. Los correspondientes aldehídos se forman en muy pequeño porcentaje.

$$PdCl_2 + R\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CH_3 + Pd + 2HCl$$

En la tabla 2.4 se presentan algunos ejemplos de la oxidación de compuestos olefínicos y sus productos.

Tabla 2.4. Ejemplos de la oxidación de compuestos olefínicos con cloruro de paladio acuoso.

Sustrato	Producto
Etileno	Acetaldehído
Propeno	Acetona (propianaldehído)
1- y 2- buteno	Butanona (butiraldehído)
1-olefinas	Metil-cetonas (aldehídos)
Ciclopenteno	Ciclopentanona
Ciclohexeno	Ciclohexanona
Estireno	Acetofenona (fenilacetaldehído)
Ácido acrílico	Acetaldehído
Ácido Crotónico	Acetona
Ácido Maleico	Ácido Pirúvico
1, 3- Butadieno	Crotonaldehído
Nitroetileno	Nitroacetaldehído
Acrilonitrilo	Cianoacetaldehído
Alcoholes alílicos	Acroleina
Crotonaldehído	1,3,5-Triacetilbenceno

Por lo tanto, el Proceso Wacker Tradicional se basa en la transformación de alquenos a compuestos carbonílicos mediante una oxidación, en medio acuoso homogéneo, catalizada por paladio [36].

Esta oxidación, tiene lugar de manera estequiométrica y sólo es posible si el paladio, que una vez que ha participado en la oxidación se reduce a paladio metálico, es reoxidado inmediatamente. Para este fin el oxígeno gaseoso no es eficaz, pero sales metálicas de cloruro de cobre (II) o de hierro (II), cromatos, heteropoliácidos de ácido fosfórico con ácidos de molibdeno o vanadio, u otros oxidantes como la benzoquinona, sí lo son. Este hecho explicaba el aumento de la producción de acetaldehído en los primeros experimentos llevados a cabo por el Consortium en presencia de sales de cloruro de cobre (II) y de cloruro de hierro (II).

Por tanto, se demostró que el cloruro de cobre (II) era el reoxidante más adecuado

para el paladio metálico formado. En la reacción (a) se observa como el paladio metálico es reoxidado por el cloruro de cobre (II) volviéndose a formar el cloruro de paladio.

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2\ CuCl \quad \textbf{(a)}$$

$$2CuCl + 2\ HCl + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O \quad \textbf{(b)}$$

Posteriormente, el cloruro de cobre (I) es oxidado por el oxígeno procedente del agua, en presencia de ácido clorhídrico, según la reacción (b), cerrándose el ciclo catalítico. Agrupando todas las reacciones se llega al esquema global de reacción del Proceso Wacker Tradicional.

$$PdCl_2 + R\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CH_3 + Pd + 2HCl$$

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2\ CuCl$$

$$2CuCl + 2\ HCl + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + \tfrac{1}{2}\ O_2 \xrightarrow{PdCl_2/CuCl_2} R\text{-}CO\text{-}CH_3$$

De manera comercial, el proceso se llevaba a cabo en una o dos etapas dependiendo de si el catalizador se regeneraba in situ o en un reactor separado. El primer proceso utilizaba oxígeno puro en presencia de etileno, Pd (II), $CuCl_2$, y HCl. Procesos diseñados posteriormente realizaban la oxidación en dos etapas, de manera que utilizaban un primer reactor para la reacción inicial y un segundo reactor donde se producían las dos restantes, con aire como fuente de oxígeno.

A primera vista resulta extraño que el ion cúprico sea capaz de oxidar al paladio metálico de acuerdo con los potenciales de oxidación [37], pero esto ocurre gracias a que los iones cloruro juegan un papel esencial formando complejos estables con los iones Pd^{+2} y Cu^{+}.

2.3.3.4 Cinética y mecanismo

El mecanismo del proceso depende de las condiciones de reacción [38, 39]. Desde las primeras consideraciones, en la oxidación del etileno ya se concluyó que la reacción de oxidación tenía lugar dentro de la esfera de coordinación del átomo de paladio central. Para explicar este mecanismo de reacción se han obtenido datos de diferentes fuentes [39], se han considerado reacciones análogas, aislando intermedios de reacción, etc. Procesando estos datos se considera que deben evitarse fenómenos de distorsión y de bloqueo, los cuales pueden alterar la cinética, el curso e incluso el mecanismo de la reacción, por ejemplo, no permitiendo que tengan lugar etapas intermedias. Por lo tanto, los estudios cinéticos se han llevado a cabo en disoluciones diluidas que por lo general muestran más detalles que las reacciones llevadas a cabo con mayores concentraciones de los reactivos. El mecanismo más aceptado se expone a continuación y se considera que representa adecuadamente las etapas básicas que tienen lugar durante la oxidación del etileno en particular, y de las olefinas en general.

La cinética observada para la formación de acetaldehído mediante oxidación de etileno se calcula según la siguiente ecuación [31, 40, 41, 42y 43]:

$$Velocidad = \frac{K \cdot k * [CH_2 = CH_2] * [PdCl_4^{2-}]}{[H^+] * [Cl^-]^2}$$

donde K es la constante de equilibrio y k una constante global de velocidad.

El mecanismo de la reacción de la oxidación del acetaldehído se presenta en la figura 2.9.

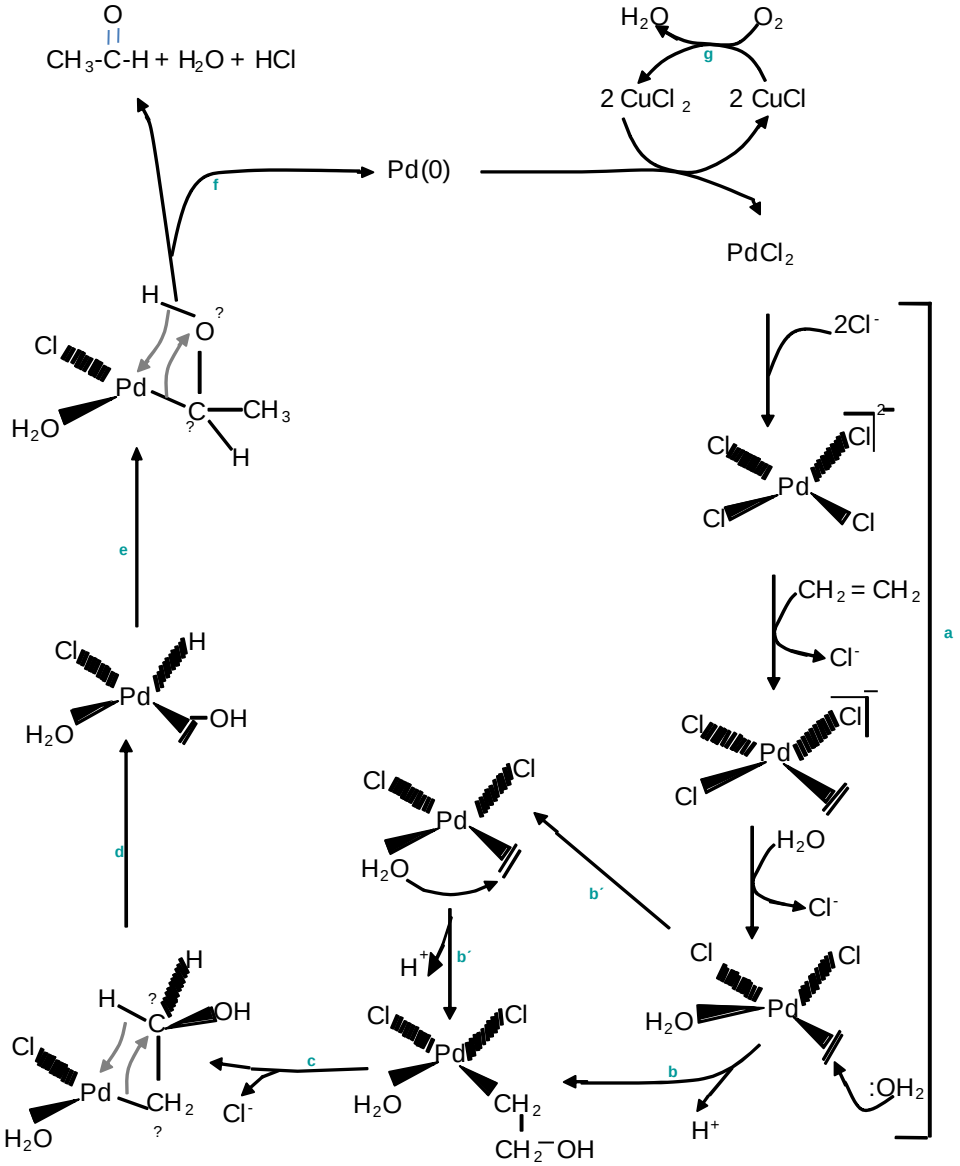


Figura 2.9. Mecanismo de reacción del Proceso Wacker de formación de acetaldehído.

Las etapas de este mecanismo son:

- **Etapa a**. La primera transformación importante tiene lugar cuando en el complejo $[PdCl_4]^{2-}$ se sustituyen dos aniones Cl^- por una molécula de agua y una de etileno, pasando a ser un complejo organometálico neutro.

- **Etapa b**. Durante esta etapa se lleva a cabo el ataque nucleófilo del agua al alqueno coordinado para dar un complejo hidroxialquilpaladio con liberación de un protón. El mecanismo está todavía en discusión y puede producirse de dos maneras, mediante un ataque intermolecular (b) o intramolecular (b'). La ecuación de velocidad propuesta anteriormente es consistente con las dos posibles vías.

- **Etapa c.** En ella se produce una eliminación del anión $Cl^{-\cdot}$

- **Etapa d.** Se produce la β-eliminación de un hidrógeno en posición β y la formación de un hidroxialqueno coordinado al Pd por el doble enlace.

- **Etapa e**. Se produce la inserción 1-2 de un hidrógeno en el seno del hidroxialqueno, dando lugar a la formación de un complejo hidroxialquilpaladio.

- **Etapa f**. Representa el último paso en la formación del aldehído, aparentemente como resultado de una eliminación del protón del grupo OH^-. Al mismo tiempo, el estado de oxidación del Pd pasa de II a 0.

- **Etapa g**. El último paso del ciclo regenera el Pd^{+2} a costa del Cu^{+2}. Los compuestos de Cu^{+1} generados se reoxidan a Cu^{+2}, ya sea con O_2 puro (una etapa) o con aire (proceso en dos etapas).

Aunque algunos detalles están ahora en discusión, se acepta de forma general que las reacciones descritas anteriormente son las correspondientes al mecanismo de oxidación [44]. De acuerdo con la cinética, la reacción resulta inhibida por el cloruro y los halógenos del ácido

La oxidación de olefinas terminales de cadena corta produce metil cetonas, excepto para el etileno, caso en el que se obtiene acetaldehído. El propeno se oxida principalmente hacia acetona, con un pequeño porcentaje del aldehído

correspondiente. El 1-buteno y los 2-butenos son convertidos a 2-butanona con rendimientos cercanos al 90 %. La velocidad de oxidación disminuye según el orden etileno > propileno > buteno.

2.3.3.5 Proceso Wacker Modificado

Los principales problemas derivados del empleo del Proceso Wacker Tradicional son los que se enumeran a continuación:

- Resulta difícil la oxidación de olefinas de mayor peso molecular que el etileno [45,46].

- Formación de compuestos clorados, lo cual da lugar a la necesidad de procesos posteriores de eliminación y purificación de las metil cetonas. Asimismo, la presencia de cloruros de cobre en el medio de reacción favorece la cloración de los compuestos carbonílicos.

- Existencia de reacciones secundarias de isomerización de la olefina, debido a la migración del doble enlace, que compiten con la oxidación y ocasionan subproductos no deseados. La extensión de la reacción de isomerización depende fuertemente de factores como la temperatura, el tiempo de reacción y las propiedades del disolvente empleado [47].

- Presencia de HCl en el ciclo de oxidación, lo que conlleva problemas de corrosión en el reactor [48].

- Presencia de sales de cobre en el producto final, que hace necesario diseñar etapas posteriores para su eliminación.

Las variantes que existen del Proceso Wacker en la bibliografía son muy numerosas, por lo que a continuación se hace un resumen de las más importantes.

Se propone la utilización de un catalizador formado por partículas nanométricas de Pd inmovilizadas sobre una superficie de TiO_2. Con este método se consigue trabajar en un medio no ácido, libre de HCl [49]. Las características del proceso son:

- Catalizador: $Pd_{2060}(NO_3)_{360}(OAc)_{360}O_{80}$
- Oxidante: O_2

- Co-catalizador: $CuCl_2$
- Disolvente: C_2H_9NO

Trabajando con 1-dodeceno se obtiene una conversión del 85 % y un rendimiento a 2-dodecanona del 83 % (2 horas y 80 ºC). Los subproductos son olefinas internas isomerizadas.

En otro estudio se muestra la utilización de cantidades sub-estequiométricas de diacetato de cobre como regenerador del Pd, con lo que se consigue reducir la cantidad de sales de cobre presentes en el producto final [50]. Las características son:

- Catalizador: $PdCl_2$
- Oxidante: O_2
- Co-catalizador: $Cu(CO_2CH_3)_2$
- Disolvente: C_2H_9NO

El rendimiento en la oxidación de 1-deceno a 2-decanona es del 87 % (2 días y 23 ºC). Como viene siendo común en el Proceso Wacker, los subproductos son compuestos carbonílicos isomerizados, que representan de un 3 a un 10 % de este rendimiento.

Otra posible vía es la utilización tanto como catalizador como oxidante, de un complejo peróxido, denominado PPT [51]. Los reactivos son:

- Catalizador: $[CF_3CO_2PdOO\text{-}t\text{-}Bu]_4$ (PPT)
- Disolvente: C_6H_6 anhidro
- Oxidante: $(CH_3)_3COOH$ (TBHP)

La oxidación de 1-octeno a 2-octanona tiene un rendimiento (referido al paladio) mayor del 98 %, obtenido para un tiempo de reacción menor de 10 minutos y a 20 ºC. El PPT genera rendimientos muy altos a metil cetonas en tiempos muy cortos, y además cabe mencionar que no se obtiene ninguna clase de subproductos isomerizados de la olefina ni de la cetona.

Existen investigaciones encaminadas hacia la heterogeneización del catalizador de paladio sobre diferentes soportes tales como las zeolitas [52], vidrios porosos [53],

montmorillonita [54] y polímeros [57, 58], siempre con la intención de evitar su desactivación. Se han alcanzado buenos resultados en la oxidación de grandes olefinas usando carbonato etílico como disolvente y únicamente empleando oxígeno molecular como oxidante [59].

Otra modificación consiste en el uso de pares redox tales como benzoquinona/hidroquinona [60], Fe(III)/Fe(II) [61] y heteropoliácidos [48, 62, 63] en lugar del Cu (II)/Cu (I) en el papel de cocatalizadores.

Por otro lado, algunos de estos sistemas han sido también heterogeneizados sobre algunos soportes, por ejemplo, $H_{3+n}PVMo_{12-n}O_{40}$ sobre sílice [63], $PdCl_2$-$CuCl_2$-LiCl en glicol polietileno y soportado sobre sílica gel [64], y $Pd(OAc)_2$/NPMoV sobre carbón activo [62, 65]. También ofrecen buenos resultados en la oxidación sistemas catalíticos basados por complejos de Pd-Cu sobre dendrímeros con grupos nitrilos terminales [66] y empleando complejos de paladio soportados sobre esferas de poliamidas cianofuncionalizadas [67].

Se han obtenido buenos resultados en la oxidación de terpenos, empleando $Pd(OAc)_2M(NO_3)n$ (M= Cu (II), Fe (III); n=2 ó 3), con oxígeno molecular como oxidante y $LiNO_3$ como reoxidante. Este sistema se presenta como una buena alternativa al Proceso Wacker Tradicional en la oxidación de olefinas cíclicas [68].

Se han ensayado números disolventes, con el fin de aumentar la miscibilidad de las 1-olefinas de mayor longitud de cadena. Los mejores resultados se han alcanzado al emplear dimetilformamida [46, 69], dimetilacetamida [70] y acetonitrilo [71]. También se han empleado surfactantes como el lauril sulfato de sodio [72] y líquidos iónicos como el [bmim][BF_4] [73, 74, 75].

Se ha llevado a cabo la oxidación de olefinas terminales hacia metil cetonas empleado como catalizador Pd(0)/C en tetrahidrofurano/agua, y con $CuCl_2$ como cocatalizador. Este sistema catalítico ha demostrado ser muy eficiente, teniendo adicionalmente la ventaja de poder ser reutilizado y manteniéndose en un alto grado tanto su actividad como su selectividad [76].

También se encuentra en bibliografía la utilización de sistemas de reacción bifásicos, con una fase acuosa y otra orgánica:

- Utilización de complejos macromoleculares de paladio solubles en agua [77]. Este procedimiento presenta la ventaja de que el catalizador puede ser separado y reutilizado sin pérdida de actividad mediante el uso de éter, que retiene el producto de reacción. Se obtiene en la oxidación de 1-octeno a 2-octanona un rendimiento del 90 % (4 h y 50 °C).

- Otra propuesta es la utilización de calixarenos solubles en agua [78]. Estos compuestos, al igual que las ciclodextrinas, mejoran la transferencia del sustrato desde la fase orgánica a la fase acuosa mediante la formación de complejos con el paladio. Los rendimientos en la oxidación de 1-olefinas a metil cetonas varían entre un 85 y un 97 %.

- También se propone el uso de complejos de paladio con β-ciclodextrinas modificadas [79]. En este caso el rendimiento obtenido en la oxidación de 1-octeno a 2-octanona es tan solo de un 73 %, en el mejor de los casos.

2.3.4 OBJETIVO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

En el apartado de Introducción ha quedado patente el interés existente en el reciclado y/o valorización de los residuos plásticos, y en concreto la presente investigación se centra en el reciclado químico de plásticos, ya que se considera que es un campo de creciente importancia.

En el craqueo térmico de residuos plásticos polietilénicos, se obtiene una mezcla equimolecular de n-parafinas y 1-olefinas, las cuales pueden ser oxidadas generando productos de alto interés. El método de oxidación elegido se basa en el proceso Wacker, el cual da lugar a la formación de metil cetonas a partir de olefinas terminales en medio acuoso homogéneo y en una atmósfera de oxígeno. El proceso Wacker original utiliza como catalizador $PdCl_2$, como co-catalizador $CuCl_2$ y como oxidante oxígeno. Este método tradicional presenta una serie de inconvenientes como la formación de productos clorados, la presencia de sales de cobre en el producto, el trabajar en medio ácido y la existencia de reacciones de isomerización de la olefina.

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo y optimización de un proceso Wacker modificado basado en el uso de $PdCl_2$, con TBHP como oxidante y sin adición de $CuCl_2$ para la oxidación de olefinas terminales modelo (1-dodeceno y 1-octadeceno), y finalmente su aplicación para la oxidación de ceras reales procedentes del craqueo térmico de polietileno.

El plan de investigación planteado se llevó a cabo en las siguientes etapas:

- Diseño, montaje y puesta a punto de la instalación experimental para la oxidación catalítica homogénea mediante el Proceso Wacker Modificado de las olefinas modelo y de la cera de craqueo térmico.

- Selección del sistema Wacker Modificado.

- Puesta a punto de las técnicas analíticas adecuadas para identificar cualitativa y cuantitativamente los distintos compuestos líquidos y sólidos resultantes de las reacciones de oxidación.

- Búsqueda de las mejores condiciones de reacción mediante el estudio de las siguientes variables:

    - Tiempo de reacción
    - Velocidad de agitación
    - Temperatura de reacción
    - Procedimiento de mezcla de los reactivos
    - Oxidante: tipo y cantidad
    - Disolvente
    - Adición de ciclodextrinas
    - Mezclas con parafinas y otras olefinas

- Estudio de la desactivación y reutilización del catalizador.

- Destilación de la cera polietilénica en fracción ligera y fracción pesada, y posterior oxidación de la primera mediante el Proceso Wacker Modificado que se ha optimizado en etapas anteriores.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 PRODUCTOS EMPLEADOS

A continuación se presentan los reactivos usados en los experimentos, indicando su concentración o pureza y la empresa suministradora. Se distingue entre productos líquidos, sólidos y gaseosos.

3.1.1 LÍQUIDOS

Tabla 3.1. Productos líquidos empleados

Nombre	Abreviatura	Fórmula	Fabricante y % pureza
1-dodeceno	$C_{12=}$	$C_{12}H_{24}$	ALDRICH, 95 %
2-dodecanona	$C_{12=O}$	$C_{12}H_{24}O$	FLUKA, 97 %
n-dodecano	n-C_{12}	$C_{12}H_{26}$	ALDRICH, 99 %

Nombre	Abreviatura	Fórmula	Fabricante y % pureza
1-tetradeceno	$C_{14=}$	$C_{14}H_{28}$	ALDRICH, 92 %
tetradecano	n-C_{14}	$C_{14}H_{30}$	ALDRICH, 99 %
1-hexadeceno	$C_{16=}$	$C_{16}H_{32}$	ALDRICH, 92 %
hexadecano	nC_{16}	$C_{16}H_{34}$	ALDRICH, 99 %
1-octadeceno	$C_{18=}$	$C_{18}H_{36}$	ALDRICH, 90 %
B-ciclodextrina hidratada	βCD	$C_{42}H_{70}O_{35}xH_2O$	ALDRICH, 98 %
2-octadecanona	$C_{18=O}$	$C_{14}H_{30}O$	FLUKA, 99 %
n-octadecano	n-C_{18}	$C_{18}H_{34}$	ALDRICH, 99 %
1-eicoseno	$C_{20=}$	$C_{20}H_{40}$	ALDRICH, 90 %
n-eicosano	n-C20	$C_{20}H_{42}$	ALDRICH, 97 %
Tertbutilhidroperóxido	TBHP	$C_4H_{10}O_2$	ALDRICH, 70 %
Tertbutilhidroperóxido anhidro	TBHP	$C_4H_{10}O_2$	FLUKA, 5,5 M en decano
Peróxido de Hidrógeno		H_2O_2	ALDRICH, 30 %

Nombre	Abreviatura	Fórmula	Fabricante y % pureza
Acetonitrilo	ACN	CH_3CN	SCHARLAU, 99,5 %
Propionitrilo		C_2H_5CN	ALDRICH, 99 %
Isobutironitrilo		C_3H_7CN	ALDRICH, 99,6%
Benzonitrilo		C_6H_5CN	ALDRICH, 99 %
Tetrahidrofurano	THF	C_4H_8O	SCHARLAU, 99,5 %
Tetralina		$C_{10}H_{12}$	SCHARLAU, 98 %
Isopropanol		C_3H_8O	ALDRICH, 99,7 %
Ácido dodecanoico		$C_{12}H_{24}O_2$	ALDRICH, 99 %
Dodecanal		$C_{12}H_{24}O$	ALDRICH, 92 %
1,2-epoxidodecano		$C_{12}H_{24}O$	ALDRICH, 96 %
N, N- Dimetilformamida	DMF	C_3H_7NO	ALDRICH, 99 %
Ciclohexano		C_6H_{12}	ALDRICH, 92 %
n-heptano		C_7H_{16}	ALDRICH, 99%
Ácido Acético		$C_2H_4O_2$	ALDRICH, 99,7 %
Aceite de silicona para calefacción			SCHARLAU

3.1.2 SÓLIDOS

Tabla 3.2. Productos sólidos empleados.

Nombre	Abreviatura	Fórmula	Fabricante y % pureza
Cloruro de Paladio Anhidro		$PdCl_2$	FLUKA, 100 %
Sulfato de Paladio		$PdSO_4$	ALDRICH, 98 %
Acetato de Paladio		$(C_2H_3O_2)_2Pd$	ALDRICH, 98 %
Ioduro sódico		NaI	ALDRICH, 99,5 %
Tiosulfato sódico		$Na_2S_2O_5$	ALDRICH, 99,5 %
B-ciclodextrina hidratada	βCD	$C_{42}H_{70}O_{35}xH_2O$	ALDRICH, 98 %

3.1.3 GASES

Tabla 3.3. Productos gaseosos empleados.

Nombre	Fórmula	Fabricante y % pureza
Aire sintético puro	O_2 21 %, N_2 79%	PRAXAIR, 99,99 %
Nitrógeno	N_2	PRAXAIR, 99,99 %
Hidrógeno	H_2	PRAXAIR, 99,99 %
Helio	He	PRAXAIR, 99,99 %

3.2 REACCIONES DE OXIDACIÓN

3.2.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Las reacciones de oxidación de las 1-olefinas se han llevado a cabo, en régimen discontinuo, en la instalación experimental que se representa en la figura 3.1.

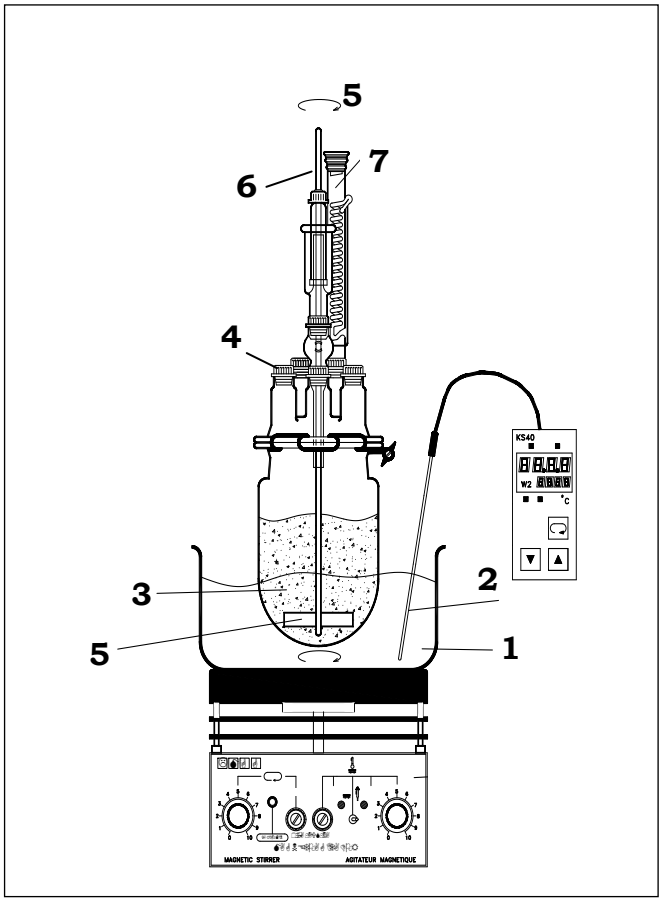


Figura 3.1. Instalación experimental de oxidación en régimen discontinuo**.**

El reactor discontinuo se sumerge en el baño de vidrio que contiene silicona como fluido calefactor (1), con ayuda de unas pinzas que lo sujetan a una estructura metálica. El termómetro de contacto (2) se encuentra parcialmente sumergido en el baño de silicona, asegurando así una temperatura constante durante los

experimentos. El reactor donde se llevan a cabo las reacciones es un reactor discontinuo de vidrio pirex de 300 cm^3 (3) con una tapa del mismo material, que dispone de cinco bocas (4). Tres de las cinco bocas de la tapa del reactor se hallan cerradas con tapones de plástico y selladas con teflón, sirviendo las otras dos para la entrada de la varilla agitadora y para la conexión del sistema de reflujo.

El sistema de agitación está formado por dos partes, un motor en el que se puede seleccionar la velocidad de giro, y una varilla agitadora de teflón (6), cuyas paletas forman un aspa (5), que permanece sumergida en la mezcla de reacción. La agitación permite obtener una mezcla completa en el interior del reactor.

El sistema de reflujo (7) está compuesto por un refrigerante sujeto con una pinza a la estructura metálica, a través del cual se hace circular una corriente de agua de la red para evitar pérdidas por evaporación en el reactor.

3.2.2 PROTOCOLO EXPERIMENTAL

A continuación se describe el desarrollo de un experimento tipo de oxidación de una 1-olefina. Estos experimentos se llevan a cabo en la instalación experimental descrita en el apartado 3.2.1, empleándose de manera habitual los siguientes reactivos:

- 1-olefina modelo, como sustrato a oxidar.
- Tertbutilhidroperóxido (70 %) como oxidante.
- Acetonitrilo como disolvente de la reacción.
- Cloruro de paladio anhidro como catalizador.
- Tetrahidrofurano como disolvente, y cuya misión es finalizar la reacción.

Cada experimento comienza fijándose la temperatura de trabajo en el termómetro de contacto y se enciende la placa calefactora que calentará el baño de silicona. Se pesan los reactivos antes comentados en una balanza analítica y se introducen en el reactor. Se pone la tapa, la cual se sujeta al reactor mediante una espiral metálica que lo rodea y que se cierra con un tornillo. Se sumerge en el baño y se conectan los sistemas de agitación y de refrigeración.

Se esperan 5 minutos a que la mezcla de reacción haya alcanzado la temperatura del baño y se añade entonces el catalizador por una de las bocas de la tapa del reactor. Este momento es el que se toma como inicio de la reacción. El sistema de reacción puede ser mono o bifásico. En el segundo caso los compuestos se reparten en una u otra fase, dependiendo de su solubilidad en cada una de ellas. Parte del $PdCl_2$ se sitúa en la interfase, aunque la mayor parte de él está disuelta en la fase acuosa. En la fase orgánica o fase superior, se sitúan la 1-olefina sin reaccionar y los productos que se van formando en el transcurso de la reacción, es decir, la metil cetona, los isómeros de la olefina y los compuestos oxigenados. En la fase acuosa, o inferior, se sitúan el disolvente, el terc-butilhidroperóxido, el agua y, como se ha mencionado, el catalizador; en esta fase siempre habrá una pequeña proporción disuelta de los compuestos orgánicos. De manera que finalizado el tiempo fijado para el experimento, se para la reacción añadiendo un disolvente (tetrahidrofurano) que convierte el sistema en monofásico, permitiendo el análisis por cromatografía. Se retira el refrigerante, y se para la agitación. Este procedimiento implica que los resultados correspondientes a cada punto experimental corresponden a un experimento de reacción diferente, el cual se ha realizado por triplicado.

La concentración del oxidante en el medio de la reacción, es decir, del terc-butilhidroperóxido, se determinó mediante *Iodometría Redox*, con la finalidad de determinar tanto su consumo como la estequiometría de la reacción.

Mediante las iodometrías se determina la concentración de peróxidos (R-OOH) gracias a la oxidación del ion ioduro a iodo, el cual posteriormente se valora con tiosulfato sódico.

$$R\text{-}OOH + 2\,I^- + 2\,H^+ \longrightarrow ROH + I_2 \quad H_2O$$

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{\,2-} \longrightarrow S_4O_6^{\,2-} + 2\,I^-$$

El procedimiento utilizado en la valoración es el siguiente:

- Se vierten 15 mL de la mezcla ácido acético glacial/isopropanol (2:25 vol.) en un erlenmeyer esmerilado y se añaden 6 mL de disolución saturada de ioduro sódico en isopropanol (22 g de ioduro sódico en 100 mL de

isopropanol mantenido a reflujo durante 5 minutos y filtrado a temperatura ambiente). El uso del isopropanol tiene como misión evitar la oxidación de ion ioduro por el aire.

- A continuación se añaden a la citada mezcla alrededor de 0,1 - 0,2 g de la muestra que contiene el peróxido.

- Se conecta el erlenmeyer al refrigerante y se calienta la mezcla en una placa calefactora hasta la aparición de la primera gota de destilado. En ese momento se añaden 50 mL de agua destilada para detener la ebullición y acelerar la posterior reacción del ion tiosulfato con el iodo.

- Se valora la mezcla, de color pardo, con la disolución de tiosulfato sódico hasta viraje a incoloro.

- Se realiza una prueba en blanco siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente aunque sin añadir, ahora, muestra alguna.

La masa de peróxido (TBHP) se calcula con la siguiente ecuación:

$$masaTBHPmuestra = \frac{(V - B) \cdot N \cdot (10^{-3}) \cdot PM}{2}$$

donde, V (mL) es el volumen de tiosulfato consumido en la valoración de la muestra, B (mL) es el volumen consumido en la valoración de la prueba en blanco, N (equivalentes de tiosulfato/L) la normalidad de la disolución de tiosulfato estandarizada, y PM el peso molecular del peróxido.

La disolución de tiosulfato estandarizada posee una normalidad 0,01 N; para su preparación se disuelven 1,225 gramos de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en medio litro de agua destilada. Se deja en reposo en un recipiente bien cerrado durante 24 horas.

Los productos de reacción, se analizan por diferentes técnicas, según los procedimientos que se describen a continuación en el apartado 3.2.3.

3.2.3 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

3.2.3.1 Cromatografía de gases

El análisis y cuantificación de los productos de reacción se ha realizado por Cromatografía de Gases (GC). Esta técnica permite la separación de mezclas de compuestos gaseosos o de sustancias susceptibles de pasar a estado gaseoso. La muestra es vaporizada e introducida en la corriente de un gas apropiado denominado fase móvil, atravesando posteriormente una columna cromatográfica, la cual contiene la fase estacionaria y es donde ocurre la separación de la mezcla. Los dos factores que gobiernan la separación de los constituyentes de una muestra son:

- Solubilidad en la fase estacionaria: cuanto mayor es la solubilidad de un constituyente en la fase estacionaria, éste avanza más lentamente por la columna.
- Volatilidad: cuanto más volátil es una sustancia, mayor es su tendencia a permanecer vaporizada y más rápidamente avanza por el sistema.

Las sustancias separadas salen de la columna disueltas en el gas de arrastre y pasan por un detector. Este dispositivo genera una señal eléctrica proporcional a la cantidad del sustrato a analizar. El registro de esta señal en función del tiempo es el cromatograma, en donde las sustancias aparecen como picos con áreas proporcionales a sus masas, lo que posibilita el análisis cuantitativo.

En cuanto a la preparación de un vial con la muestra de reacción que se inyectará en el cromatógrafo, se introducen en el vial 0,60 g del producto de la reacción, 0,40 g de THF y 0,025 g de tetralina. La tetralina se usa como patrón interno debido a que es inerte frente a las sustancias presentes en la mezcla, y el THF se añade para diluir la mezcla y adecuarla al posterior análisis.

Tras la inyección de 0,2 μL de la muestra del vial preparado en el cromatógrafo, con ayuda de una microjeringa, el resultado obtenido es un cromatograma, como el que se muestra en la figura 3.1.

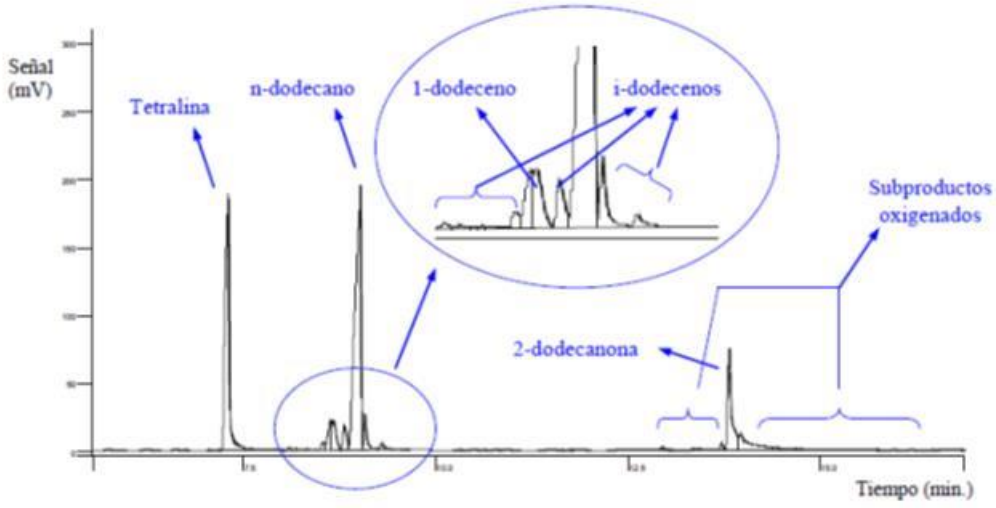


Figura 3.2. Cromatograma de los productos de reacción de la oxidación de 1-dodeceno mediante el Proceso Wacker Modificado.

Los tiempos de retención indicados en la tabla 3.4 son los obtenidos en el cromatograma de la figura 3.2 en el caso de la oxidación del 1-dodeceno.

Tabla 3.4. Tiempos de retención en el análisis cromatográfico

Compuesto	Tiempo de retención (min)
Tetralina (Tt)	7,1
1-dodeceno (C12=)	8,3
2-dodecanona (C12= O)	13,7
Isómeros C12=*	8,3 ±1
Isómeros C12= O*	13,7±1

El equipo utilizado ha sido un cromatógrafo de gases GC modelo Varian Prostar con las siguientes condiciones:

- Columna capilar FactorFour de 15 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno.
- Temperatura del inyector: 350 °C.
- Tipo de detector: ionización de llama (FID).
- Temperatura del detector: 350 °C.
- Caudal total de gas portador (N_2): 30 mL/min.
- Caudal de gas portador por columna: 1,5 mL/min.
- Relación de "split": 1/75.
- Programa de temperatura del horno:
    - Tiempoinicial: 2minutos
    - Temperatura inicial: 40 °C
    - Velocidad de calefacción: 5 °C/min.
    - Temperatura final: 350 °C.
    - Tiempo total de análisis: 24 minutos.

El calibrado del equipo para analizar los productos finales de las reacciones se realizó obteniendo la función que relaciona la respuesta del detector con la concentración del analito, para disoluciones preparadas de concentraciones conocidas. A modo de ejemplo en la figura 3.3 se representa la correlación entre la señal respuesta del detector y las disoluciones de concentración conocida en el caso concreto del 1-dodeceno.

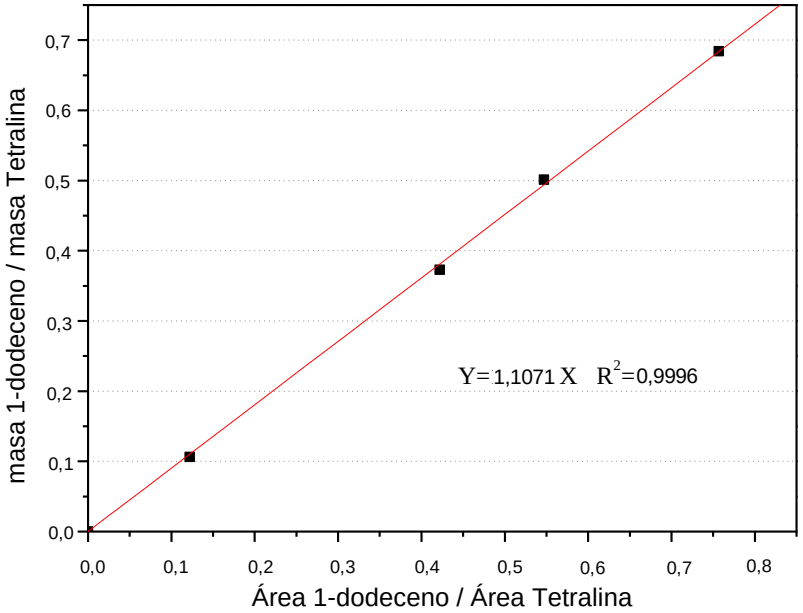


Figura 3.3. Calibrado del GC para el 1-dodeceno

Utilizando este método de análisis se determina la cantidad de 1-dodeceno que no ha reaccionado, de isómeros de 1-dodeceno, de 2-dodecanona formada y de otros productos oxigenados obtenidos. Los parámetros a estudiar se definen de la siguiente manera:

➢ *Conversión de 1-olefina (X)*

La conversión 1-olefina se define como el tanto por ciento de moles de 1-olefina consumidos respecto de los moles iniciales de la misma:

$$X_{C=} = \frac{n_{reaccionados}}{n_{iniciales}} \cdot 100$$

$n_{reaccionados}$ representa los moles de 1-olefina que han reaccionado, y se calculan como

la diferencia entre los moles iniciales y los que quedan sin reaccionar al final del experimento. $n_{iniciales}$ son los moles iniciales de 1-olefina, es decir, los moles añadidos al inicio de la reacción.

➢ *Selectividades (S)*

En la presente investigación, para todas las 1-olefinas, se han calculado tres selectividades:

- Selectividad a la metil cetona, $S_{C=O}$.
- Selectividad a los isómeros de la olefina, $S_{C=*}$.
- Selectividad a los isómeros oxigenados, $S_{C=O*}$.

La selectividad se define como el tanto por ciento de moles formados de un determinado producto frente a los moles totales de productos formados.

❖ Selectividad a la 2-metil cetona de la 1-olefina:

$$S_{C=O} = \frac{n_{C=O}}{n_{reaccionados}} \cdot 100$$

Donde $n_{C=O}$ representa los moles de metil cetona formados y $n_{reaccionados}$ los moles de la 1-olefina que han reaccionado, o lo que es lo mismo, los moles totales de productos formados, al ser la estequiometría 1 a 1.

❖ Selectividad a los isómeros de la olefina:

$$S_{C=*} = \frac{n_{C=*}}{n_{reaccionados}} \cdot 100$$

Donde $n_{C=*}$ representa los moles de isómeros de olefina formados y $n_{reaccionados}$ los moles de la 1-olefina que han reaccionado, o lo que es lo mismo, los moles totales de productos formados, al ser la estequiometría 1 a 1.

- Selectividad a los isómeros oxigenados:

$$S_{C=O*} = \frac{n_{C=O*}}{n_{reaccionados}} \cdot 100$$

Donde $n_{C=O*}$ representa los moles de isómeros oxigenados formados y $n_{reaccionados}$ los moles de la 1-olefina que han reaccionado, o lo que es lo mismo, los moles totales de productos formados, al ser la estequiometría 1 a 1.

- Rendimiento (R):

El rendimiento se define como el tanto por ciento de moles formados de un determinado producto frente a los moles de 1-olefina inicial.

$$R_{C=O} = \frac{n_{C=O}}{n_{iniciales}} \cdot 100$$

El rendimiento a metil cetona también se puede calcular mediante el producto de la selectividad y la conversión de la 1-olefina, dividido por 100.

$$R_{C=O} = \frac{S_{C=O} \cdot X_{C=}}{100}$$

3.2.3.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Para el análisis cualitativo de los productos de reacción, se utilizó también la Espectroscopia Infrarroja.

La espectroscopía es un método de análisis que determina la estructura química de una sustancia, los elementos y los grupos funcionales que la componen. Los procesos espectroscópicos actúan, en general, de manera no destructiva, con gran precisión, en cortos intervalos de tiempo y con muestras de magnitud mínima. Los diferentes tipos de espectroscopias se adecuan a los diversos compuestos que hay que analizar, aunque en la mayoría de ellos se investigan los espectros absorbidos o

emitidos por la sustancia en relación con unos parámetros de referencia. El espectro es el resultado de la descomposición de las radiaciones emitidas o absorbidas por un cuerpo, que abarca desde las bajas frecuencias, como las térmicas, hasta las más altas, entre las que se encuentran el ultravioleta y los rayos X.

Basados en las propiedades de la materia en el nivel molecular, existen diversos métodos de espectroscopía molecular que atienden al carácter y a la estructura interna de la muestra de análisis (espectroscopías visible y ultravioleta, microondas, Raman e infrarroja). La espectroscopía infrarroja, que utiliza zonas del espectro comprendidas entre 2,5 y 16 μm de longitud de onda, se emplea especialmente en análisis químico orgánico. En este intervalo de valores se obtiene el espectro molecular vibracional, alcanzado cuando la frecuencia de oscilación de los enlaces de una molécula, vista como un muelle en movimiento en torno a un punto de equilibrio, coincide con la de la luz absorbida. Esta frecuencia, llamada de resonancia, sirve para establecer las comparaciones entre muestras, por lo que su determinación precisa de una amplia información previa sobre los espectros infrarrojos de diferentes sustancias similares a la analizada.

En el presente trabajo se ha utilizado esta técnica para identificar los grupos funcionales que son de interés antes y después de la reacción. Las bandas de absorción sobre las que se ha hecho el seguimiento se presentan en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Bandas de absorción de FTIR.

Número de onda (cm^{-1})	Enlace asociado
1641	C=C
1720	C=O
964	-CH=CH-
991	-CH=CH-
910	$-CH=CH_2$

Como se observa en la tabla 3.5, se hace referencia a cuatro valores de número de onda (1641, 964, 991 y 910 cm^{-1}) para la identificación de los dobles enlaces C=C, sin embargo, se ha prestado especial atención únicamente a la de 1641 cm^{-1} por poseer la señal más intensa.

Los espectros de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron en un espectrómetro ATI MATTSON INFINITY SERIES FT-IR en la zona espectral de 4000 - 0 cm^{-1}. Como las muestras son líquidas, para realizar los análisis se ha utilizado una celdilla específica para líquidos, que se presenta esquemáticamente en la figura 3.4.

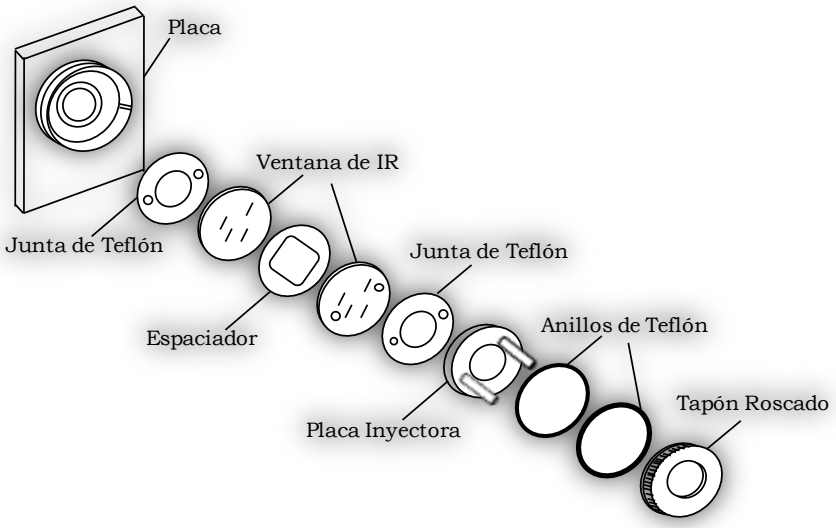


Figura 3.4. Celdilla de IR para muestras líquidas.

Los pasos a seguir para utilizar esta celdilla son:

1. Se dispone la placa en posición horizontal, sobre la superficie de trabajo, la cual posee una sección cilíndrica o celdilla donde irán el resto de las piezas.
2. Se introduce dentro de la celdilla la primera junta de teflón.
3. Se coloca encima la primera ventana de IR, que no posee ningún orificio.
4. Se pone encima la fina lámina denominada espaciador.
5. Ahora se coloca la segunda ventana de IR que posee los orificios, alineando éstos con los huecos el espaciador.
6. Se sitúa la segunda junta de teflón, alineando también los orificios.
7. Se coloca la placa inyectora, haciendo coincidir los orificios con todos los anteriores.

8. Se introducen los anillos de teflón que sirven para asegurar el sellado de la celdilla.
9. Se cierra todo con el tapón roscado.
10. Se coge parte de la muestra a analizar con una jeringa, y se inserta en uno de los orificios de la placa inyectora.
11. Se introduce en el segundo orificio una segunda jeringa vacía.
12. Se presiona el émbolo de la jeringa que contiene la muestra, de manera que la celdilla se va llenando de líquido. Como se puede ver en la figura 3.5, cuando la celdilla está completamente llena, el líquido sobrante saldrá por la jeringa vacía, presionando su émbolo.
13. Se retiran ambas jeringas y se tapan los orificios de la placa inyectora con unos tapones de teflón.
14. Se introduce la celdilla en el equipo y se procede al análisis.

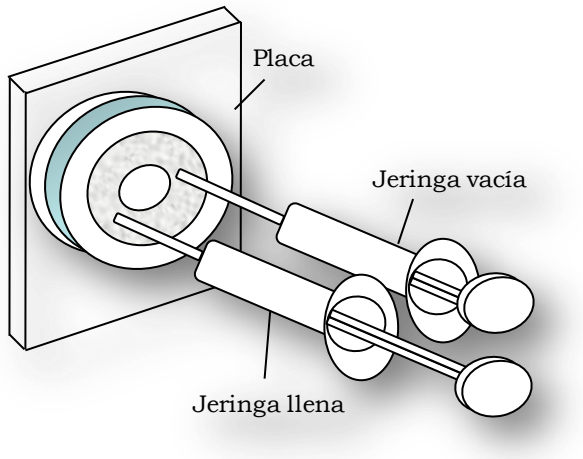


Figura 3.5. Esquema de llenado de la celdilla de IR para muestras líquidas.

El resultado que proporciona el espectrofotómetro es un espectro de Infrarrojo como el que se muestra en la figura 3.6 en el cual se pueden ver las bandas de absorción

características de los compuestos clave, a 1641 cm^{-1} los dobles enlaces de las olefinas y a 1720 cm^{-1} el carbono carbonílico de las cetonas.

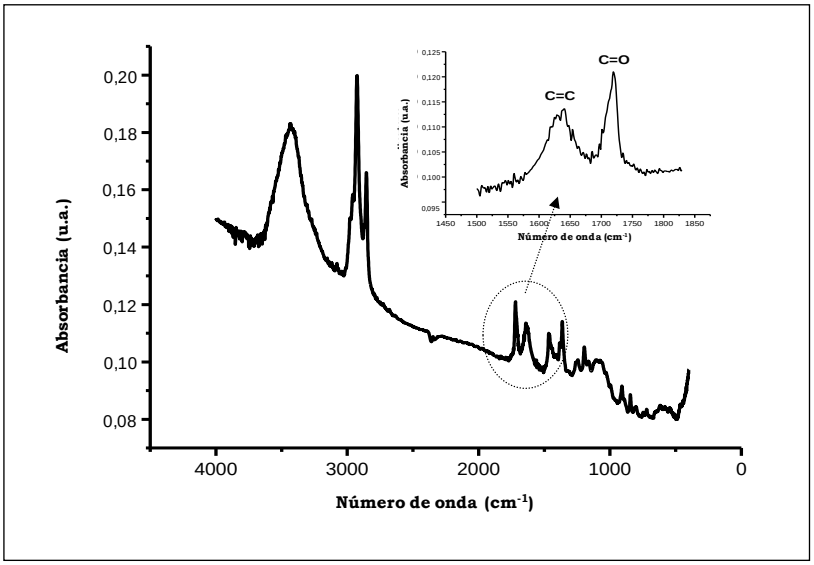


Figura 3.6. Espectro de IR típico de los productos de reacción.

3.2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear

A lo largo de este trabajo se han llevado a cabo estudios de RMN de los productos de reacción para cualificar la naturaleza de los compuestos oxidados obtenidos. Los equipos utilizados para ello pertenecen al Centro de Apoyo Tecnológico del campus de Móstoles de la Universidad Rey Juan Carlos.

Los análisis de las muestras han sido realizados en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear de alta resolución VARIAN MERCURY PLUS, con frecuencia de resonancia de 400 MHz. Los espectros fueron registrados a temperatura ambiente tomando como referencia el disolvente utilizado (cloroformo deuterado). Se hicieron análisis de protón (^{1}H) y de carbono (^{13}C).

- Condiciones de análisis de ^{1}H-RMN:
  - ν = 400,12 MHz
  - $t_{relajación}$ = 1 s
  - t_{pulso}= 7 µs
  - $t_{adquisición}$= 1,9 s
  - nº transiciones = 8

- Condiciones de análisis ^{13}C-RMN:
  - ν = 100,53 MHz
  - $t_{relajación}$ = 2 s
  - t_{pulso}= 5,45 µs
  - $t_{adquisición}$= 1,9 s
  - nº transiciones = 8000

Mediante esta técnica se ha podido determinar la presencia de los productos de reacción buscados, a través de las señales asignadas a los átomos de hidrógeno y carbono presentes en dichas moléculas orgánicas.

Tanto en la figura 3.7 como en la figura 3.8 se presentan los espectros típicos obtenidos mediante el análisis ^{1}H-RMN, por un lado de los reactivos puros (1-octadeceno y 2-octadecanona) y por otro del producto de reacción obtenido en la oxidación de una 1-olefina modelo (1-octadeceno).

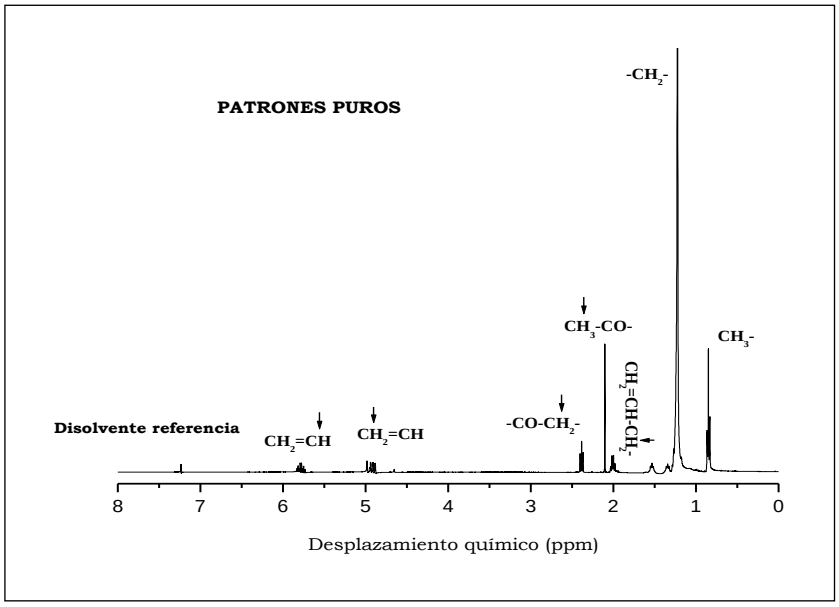


Figura 3.7. Espectro de ^{1}H-RMN de los patrones puros de 1-octadeceno y 1-octadecanona.

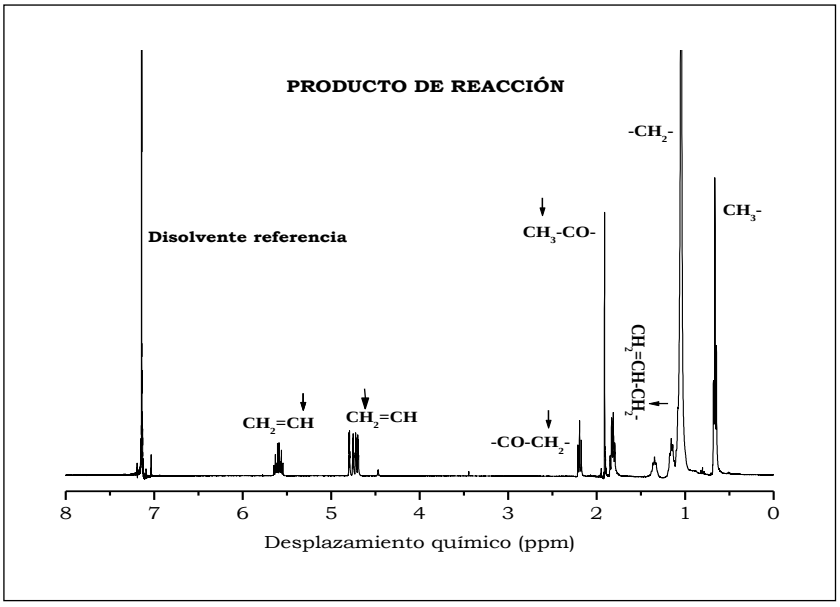


Figura 3.8. Espectro de ^{1}H-RMN del producto de oxidación del 1-octadeceno.

En la tabla 3.6 se recogen los desplazamientos químicos de cada uno de los compuestos identificados en el espectro.

Tabla 3.6. Desplazamientos químicos de protón en los compuestos de interés.

Molécula / Grupo Funcional	Desplazamiento Químico (ppm)
Cloroformo	7,23
$CH_2 = C\mathbf{H}$ -	5,7
$C\mathbf{H}_2 = CH$ -	4,8 – 4,9
- CO – $C\mathbf{H}_2$ -	2,3 – 2,4
$C\mathbf{H}_3$ – CO -	1,9
$CH_2 = CH – C\mathbf{H}_2$ -	1,7-1,8
- $C\mathbf{H}_2$ -	1,3
- $C\mathbf{H}_3$	0,7

3.3 REACCIONES DE CRAQUEO TÉRMICO

3.3.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Se han llevado a cabo reacciones de craqueo térmico en régimen discontinuo de polietileno de baja densidad (PEBD) para obtener la cera que posteriormente se oxidará mediante el Proceso Wacker Modificado desarrollado en la primera parte de la presente investigación. La instalación utilizada se representa esquemáticamente en la figura 3.9.

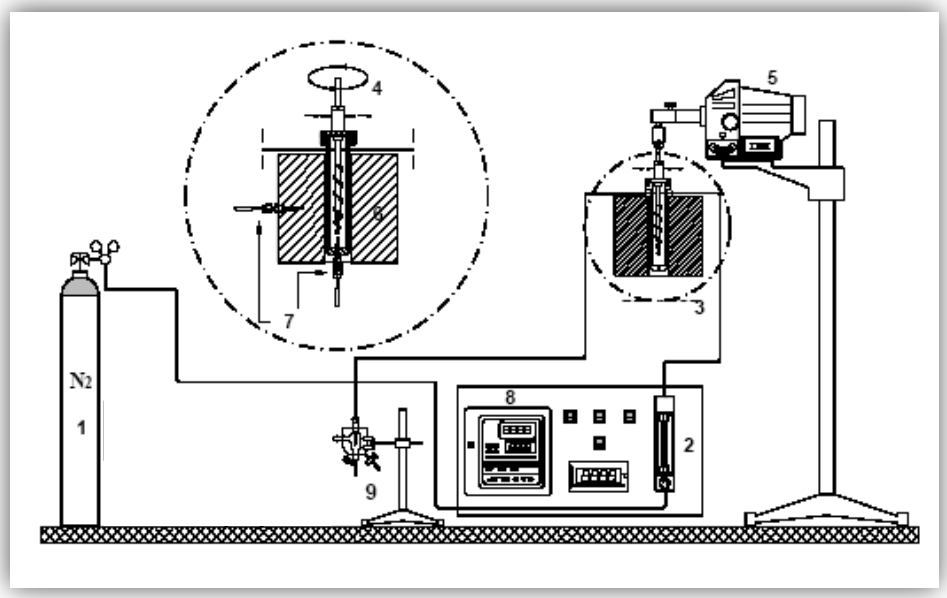


Figura 3.9. Instalación experimental de craqueo en régimen discontinuo.

Para inertizar la instalación durante los ensayos de craqueo y para su empleo como gas de arrastre de los productos formados, se alimenta nitrógeno desde una botella de acero presurizada a 200 bar (1), provista de un manorreductor para regular su presión de salida a 3 bar. A continuación se dispone de una válvula de aguja de microregulación, que permite ajustar el caudal de nitrógeno que se alimenta a la instalación, y que se mide mediante un rotámetro (2).

El sistema de reacción está compuesto por un reactor cilíndrico de acero inoxidable (3), cuyo diámetro interno es de 3,5 cm y su altura de 25,0 cm, siendo el espesor de las paredes 0,25 cm. En el interior del reactor se aloja un agitador helicoidal de acero inoxidable (4) que consigue una mezcla eficiente del medio de reacción, es decir, del plástico fundido. La impulsión del agitador se lleva a cabo mediante un motor eléctrico (5). La estanqueidad del conjunto se consigue por medio de una junta de teflón. El reactor se encuentra alojado en el interior de un horno (6) provisto de resistencias eléctricas de hilo, aisladas por material cerámico, encontrándose todo el conjunto protegido por un revestimiento de acero inoxidable. El conjunto reactor-horno se encuentra unido a un eje basculante que permite su volteo al finalizar la

reacción para poder recoger el producto céreo remanente, así como facilitar su limpieza.

La medida y el control de la temperatura se realizan mediante un termopar de chromel-alumel (7) que se inserta en la parte inferior del reactor, cubierto por una funda de acero que está en contacto con el plástico. El termopar se encuentra conectado a un controlador de temperatura (8), que permite mantener la temperatura del sistema de reacción en el valor deseado con unas variaciones inferiores a 5 °C.

Los productos gaseosos a la temperatura de reacción son arrastrados por la corriente de nitrógeno, y abandonan el reactor por una conducción de acero inoxidable situada en la parte superior. La separación en productos líquidos y gaseosos a temperatura ambiente se realiza a continuación en un condensador (9) refrigerado exteriormente por una mezcla agua-hielo. La cera líquida se acumula en el fondo, recogiéndose al final de la reacción en un recipiente, mientras que los productos gaseosos abandonan el condensador, no siendo analizados posteriormente por carecer de interés en la presente investigación.

3.3.2 PROTOCOLO EXPERIMENTAL

A continuación se describe el desarrollo de un experimento tipo de craqueo térmico de plástico. En primer lugar se pesan 20 gramos de plástico y se introducen en el reactor. Una vez que el reactor se cierra y se acopla el agitador, se hace pasar un caudal de nitrógeno de 50 Nml/min. A continuación, y manteniendo el caudal de nitrógeno, se inicia la calefacción hasta llegar a la temperatura de craqueo, lo que se consigue en 60 minutos. Cuando el reactor está a 250 °C (momento en el cual el plástico está totalmente fundido), se conecta la agitación. Cuando se alcanzan los 450 °C empieza a acumularse la cera líquida en el condensador para ir cayendo después en un recipiente inferior de recogida. En esta operación suele ser habitual que se utilice aire caliente para ayudar a esa recogida de la cera, ya que parte solidifica en el condensador.

3.3.3 DESTILACIÓN DE LA CERA DEL CRAQUEO

La cera obtenida del craqueo térmico anterior se destiló en un microdestilador de vidrio pirex, a vacío, en dos fracciones:

- Fracción ligera, que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente y que está compuesta por parafinas/olefinas en el intervalo de átomos de carbono C_8-C_{20}.
- Fracción pesada, en estado sólido, y compuesta por parafinas/olefinas en el intervalo de átomos de carbono C_{20}-C_{40}.

El microdestilador está compuesto por las siguientes piezas:

- Matraz de fondo redondo de 100 mL.
- Adaptador para el refrigerante.
- Refrigerante de doble camisa.
- Pieza adaptadora con cuatro bocas de salida.
- Tres matraces de 50 mL, donde se recogen los productos destilados.

Se carga el matraz de 100 mL con la cera a destilar y se pone sobre la manta calefactora. Se cierra todo el sistema con la ayuda de grasa de vacío y de pinzas. Se conecta el agua de refrigeración y el vacío. Cuando la cera comienza a destilar se recoge la fracción líquida en uno de los matraces de 50 mL. Existe la posibilidad de que parte de la cera solidifique en el refrigerante, en estos casos habrá que retirarla con ayuda de aire caliente. En el momento en que esto ocurre se para la calefacción y se deja de destilar, ya que sólo se pretende recoger la fracción ligera para posteriores estudios.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las tablas que se muestran a continuación, se presentan las condiciones de reacción y los resultados experimentales obtenidos en las reacciones de oxidación de las distintas 1-olefinas, y sus mezclas. Para facilitar este estudio, en el apartado 3.2.3 se definieron una serie de parámetros, los cuales se usarán para comparar los resultados de las reacciones entre sí. Estos parámetros son:

- Conversión de la 1-olefina: $\mathbf{X_{Cn=}}$
- Selectividad hacia metil cetona: $\mathbf{S_{Cn=O}}$
- Selectividad hacia isómeros de la 1-olefina: $\mathbf{S_{Cn=*}}$
- Selectividad hacia isómeros oxigenados: $\mathbf{S_{Cn=O*}}$
- Rendimiento a metil cetona: $\mathbf{R_{Cn=O}}$

4.1 ESTUDIO DEL DISOLVENTE

4.1.1 Comparación entre disolventes con igual relación molar para 2 horas

La tabla 1 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio del tipo de disolvente en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se ensayaron el ciclohexano, dicloroetano, isopropanol, acetonitrilo, dimetilformamida y agua, para un mismo tiempo de reacción de 2 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; T= 80ºC, N = 300 r.p.m.).

4.1.2 Comparación entre disolventes con igual relación molar para 6 horas

La tabla 2 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio del tipo de disolvente en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno, y para un tiempo de reacción de 6 horas. Se ensayaron el acetonitrilo, dimetilformamida e isopropanol. Se emplearon las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$=10/1; T= 80ºC, N = 300 r.p.m.).

4.1.3 Comparación entre disolventes con igual peso

La tabla 3 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio del tipo de disolvente en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se ensayaron el isopropanol y el acetonitrilo, para un mismo tiempo de reacción de 2 horas, pero manteniendo constante el peso de disolvente. Se emplearon las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1; masa disolvente = 23,2 gr; T= 80ºC, N = 300 r.p.m.).

4.1.4 Efecto del grupo -CN en el disolvente

La tabla 4 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio del tipo de disolvente en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se ensayaron el

propionitrilo, isoburitonitrilo, 3-pentenonitrilo y benzonitrilo, comparándolos todos con el acetonitrilo. Los experimentos se realizaron a distintos tipos de reacción, 0,5, 1, 2, 4 y 8 horas. Se emplearon las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; T= 80ºC, N = 300 r.p.m.).

4.1.5 Efecto del grupo –CN, reacción de 2 horas

La tabla 5 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio del tipo de disolvente en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se comparan los mismos disolventes empleados en el apartado 4.1.4., en esta ocasión para un único tiempo de reacción de 2 horas. Se emplearon las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; T= 80ºC, N= 300 r.p.m.).

4.2 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

La tabla 6 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la velocidad de agitación en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se ensayaron las velocidades de 100, 300, 350, 400 y 500 r.p.m., para un mismo tiempo de reacción de 0,5 horas. Se emplearon las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; T= 40ºC).

4.3 INFLUENCIA DEL OXIDANTE

4.3.1 Estudio del tipo de oxidante

La tabla 7 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio del tipo de oxidante en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se ensayaron TBHP y el H_2O_2, para dos tiempos de reacción de 2 y 18 horas. Se emplearon las condiciones

de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, oxidante/1-$C_{12=}$ = 6/1, acetonitrilo/1-$C_{12=}$ =10; T= 40ºC, N = 300 r.p.m.).

4.3.2 Adición de TBHP en dos etapas

La tabla 8 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la adición del TBHP en dos etapas, en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se realizó el ensayo para un tiempo de reacción de 2 horas. Se emplearon las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1; oxidante/1-$C_{12=}$ = 6/1, acetonitrilo/1-$C_{12=}$= 10; T= 40ºC, N = 300 r.p.m.).

4.3.3 Oxidación con TBHP anhidro

La tabla 9 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio del empleo de TBHP anhidro como oxidante, en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. El ensayo se llevó a cabo a un tiempo de reacción de 2 horas. Se emplearon las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, oxidante/1-$C_{12=}$ = 6/1, acetonitrilo/1-$C_{12=}$= 10; T= 80ºC, N = 300 r.p.m.).

4.3.4 Estudio relación óptima TBHP/1-dodeceno

La tabla 10 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la relación óptima TBHP/1-dodeceno, en el sistema Wacker modificado. Se ensayaron relaciones TBHP/1-dodeceno de 1/1, 3/1, 5/1, 6/1, 7/1 y 8/1 para un tiempo de reacción de 2 horas. Se emplearon las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, acetonitrilo/1-$C_{12=}$= 10; T= 80ºC, N = 300 r.p.m.).

4.3.5 Oxidación de 1-dodeceno empleando aire como oxidante

La tabla 11 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio del empleo del aire como oxidante en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se ensayaron dos caudales de aire, 1 y 45 mL/min (medidos en condiciones normales), para un tiempo de reacción de 2 horas. Se emplearon las condiciones de reacción

estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, oxidante/1-$C_{12=}$ = 6/1, acetonitrilo/1-$C_{12=}$= 10; T= 40ºC, N = 300 r.p.m.).

4.4 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCIÓN

4.4.1 1-dodeceno

La tabla 12 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la influencia del tiempo de reacción en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se estudiaron tiempos de reacción de 0,5, 1, 2, 3, 18 y 48 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; T= 40ºC, N = 300 r.p.m.).

4.4.2 1-octadeceno

La tabla 13 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la influencia del tiempo de reacción en el sistema Wacker modificado para el 1-octadeceno. Se estudiaron tiempos de reacción de 0,5, 1, 2, 3, 18 y 24 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{18=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{18=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{18=}$= 10 /1; T= 40ºC, N = 300 r.p.m.).

4.4.3 Reacción con isopropanol

La tabla 14 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la influencia del tiempo de reacción en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno, empleando como disolvente el isopropanol. Se estudiaron tiempos de reacción de 0,5, 2, 3, 4 y 6 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; T= 80ºC, N = 300 r.p.m.).

4.5 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

4.5.1 1-dodeceno

La tabla 15 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la influencia de la temperatura de reacción en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se estudiaron las temperaturas de 40, 60 y 80ºC, para distintos tiempos de reacción de 0,5, 1, 2, 3 y 18 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; N = 300 r.p.m.).

4.5.2 1-octadeceno

La tabla 16 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la influencia de la temperatura de reacción en el sistema Wacker modificado para el 1-octadeceno. Se estudiaron las temperaturas de 40 y 80ºC, para distintos tiempos de reacción de 0,5, 1, 2, 3, 4 y 7 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{18=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{18=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{18=}$= 10 /1; N = 300 r.p.m.).

4.6 ESTUDIO DEL ORDEN DE MEZCLA

La tabla 17 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la influencia del orden de mezcla de los reactivos en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se realizó el estudio para un tiempo total de reacción de 1 hora, en dos etapas de 0,5 horas cada una, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; T= 40ºC; N = 300 r.p.m.).

4.7 ESTUDIO DEL TIPO DE CATALIZADOR

La tabla 18 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio del tipo de catalizador en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se estudiaron como

catalizadores el $PdSO_4$, $Pd(OAc)_2$ y $PdCl_2$, para un tiempo de reacción de 2,5 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; T = 40ºC; N = 300 r.p.m.).

4.8 ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

La tabla 19 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la desactivación del catalizador en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se realizaron experimentos para distintos tiempos de reacción de 0,5, 1 y 2 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; T = 40ºC; N = 300 r.p.m.).

4.9 REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

La tabla 20 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la reutilización del catalizador en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se realizaron experimentos consecutivos para un tiempo de reacción de 1 hora, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; T = 80ºC; N = 300 r.p.m.).

4.10 ESTUDIO DE LA RELACIÓN MOLAR CATALIZADOR/1-OLEFINA

La tabla 21 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la relación molar 1-olefina/catalizador en el sistema Wacker modificado para el 1-dodeceno. Se realizaron experimentos con distintas relaciones molares de 25/1, 50/1 y 100/1 para distintos tiempos de reacción de 0,5, 1, 2, 4 y 7 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; T = 40ºC; N = 300 r.p.m.).

4.11 ADICIÓN DE CICLODEXTRINAS

4.11.1 1-octeno

La tabla 22 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la adición de β-Ciclodextrinas al sistema Wacker modificado para el 1-octeno. Se realizaron experimentos con relaciones molares β-Ciclodextrina/$PdCl_2$ de 1/40 y para dos tiempos de reacción de 2 y 6 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{8=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{8=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{8=}$= 10 /1; T = 80ºC; N = 300 r.p.m.).

4.11.2 1-dodeceno

La tabla 23 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la adición de β-Ciclodextrinas al sistema Wacker modificado para el 1-doceceno. Se realizaron experimentos con relaciones molares β-Ciclodextrina/$PdCl_2$ de 1/40 y para dos tiempos de reacción de 2 y 6 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{12=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{12=}$= 10 /1; T = 80ºC; N = 300 r.p.m.).

4.11.3 1-tetradeceno

La tabla 24 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la adición de β-Ciclodextrinas al sistema Wacker modificado para el 1-tetradeceno. Se realizaron experimentos con relaciones molares β-Ciclodextrina/$PdCl_2$ de 1/40 y para un tiempo de reacción de 2 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{14=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{14=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{14=}$= 10 /1; T = 80ºC; N = 300 r.p.m.).

4.11.4 1-octadeceno

La tabla 25 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la adición de β-Ciclodextrinas al sistema Wacker modificado para el 1-octadeceno. Se realizaron experimentos con relaciones molares β-Ciclodextrina/$PdCl_2$ de 1/40 y

para un tiempo de reacción de 2 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-$C_{18=}$/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-$C_{18=}$ = 6/1, disolvente/1-$C_{18=}$= 10 /1; T = 80ºC; N= 300 r.p.m.).

4.12 OXIDACIÓN DE MEZCLAS

4.12.1 MEZCLAS 1-DODECENO/1-OCTADECENO

4.12.1.1 Efecto sobre el 1-dodeceno

La tabla 26 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la oxidación de mezclas de 1-olefinas y n-parafinas en el sistema Wacker modificado, analizando su efecto sobre el 1-dodeceno. Se realizaron experimentos con n-C12, C12=, n-C18 y C18=, para un tiempo de reacción de 3 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-olefina/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-olefina = 6/1, disolvente/1-olefina= 10 /1, 1-olefina/n-parafina = 1/1; T = 80ºC; N= 300 r.p.m.; hay que tener en cuenta que la relación disolvente/1-olefina es en realidad disolvente/(1-dodeceno+ 1 octadeceno).

4.12.1.2 Efecto sobre el 1-octadeceno

La tabla 27 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la oxidación de mezclas de 1-olefinas y n-parafinas en el sistema Wacker modificado, analizando su efecto sobre el 1-octadeceno. Se realizaron experimentos con n-C12, C12=, n-C18 y C18=, para un tiempo de reacción de 3 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-olefina/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-olefina = 6/1, disolvente/1-olefina= 10 /1, 1-olefina/n-parafina = 1/1; T = 80ºC; N= 300 r.p.m; hay que tener en cuenta que la relación disolvente/1-olefina es en realidad disolvente/(1-dodeceno+ 1-octadeceno).

4.12.1.3 Cinética de oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno. Efecto sobre el 1-dodeceno.

La tabla 28 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la

oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno según el sistema Wacker modificado, analizando su efecto sobre el 1-dodeceno. Se realizaron experimentos a distintos tiempos de reacción de 0,5, 1, 2, 3, 4 y 7 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: 1-olefina/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/1-olefina = 6/1, disolvente/1-olefina= 10 /1; T = 80ºC; N= 300 r.p.m.; hay que tener en cuenta que la relación disolvente/1-olefina es en realidad disolvente/(1-dodeceno+ 1 octadeceno).

4.12.1.4 Cinética de oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno. Efecto sobre el 1–octadeceno.

La tabla 29 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno según el sistema Wacker modificado, analizando su efecto sobre el 1-octadeceno. Se realizaron experimentos a distintos tiempos de reacción de 0,5, 1, 2, 3, 4 y 7 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: (1-dodeceno +1-octadeceno)/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/(1-dodeceno +1-octadeceno) = 6/1, disolvente/(1-dodeceno +1-octadeceno) = 10 /1; T = 80ºC; N = 300 r.p.m.).

4.12.2 MEZCLAS COMPLEJAS

La tabla 30 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-hexadeceno/1-eicoseno, junto con su correspondiente n-parafina, según el sistema Wacker modificado. Se realizaron experimentos a distintos tiempos de reacción de 0,5, 1, 2, 3, 4 y 7 horas, empleando las condiciones de reacción estándar (Relaciones molares: (1-dodeceno + 1-hexadeceno +1-eicoseno)/$PdCl_2$ = 50/1, TBHP/(1-dodeceno + 1-hexadeceno +1-eicoseno)/= 6/1; disolvente/(1-dodeceno + 1-hexadeceno +1-eicoseno)/= 10 /1; T = 80 ºC; N = 300 r.p.m.).

4.12.3 RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA TBHP/1-OLEFINA CONSUMIDA

La tabla 31 describe los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cantidad consumida de TBHP en el curso de la reacción, determinando la relación entre los moles de TBHP consumidos y los moles de productos oxigenados obtenidos. Se realizaron experimentos a distintos tiempos de reacción de 0,5, 1 y 2 horas.

4.13 TABLAS DE RESULTADOS

TABLA 1. Estudio del disolvente. Comparación entre disolventes con igual relación molar para 2 horas

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**2**	**Razones Molares**	Disolvente/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C12=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1
Disolventes		**Ciclohexano, Dicloroetano, Isopropanol, Acetonitrilo, Dimetilformamida, Agua**	

RESULTADOS 2 h						
Disolvente	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**	**Constante Dieléctrica ε (F/m)**
Ciclohexano	64,7	0,4	85,1	14,5	0,3	2,02
Dicloroetano	76,9	0,5	82,4	17,1	0,4	10,3-10,7
Isopropanol	85,7	10,1	58,2	31,7	8,7	17,9-19
Acetonitrilo	88,8	34,5	42,4	23,1	30,6	35,9-37,5
Dimetilformamida	53,7	13,1	57,1	29,8	7,0	36,7
Agua	83,5	4,1	83,8	12,1	3,4	78,3-80,1

TABLA 2. Estudio del disolvente. Comparación entre disolventes con igual relación molar para 6 horas

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**6**	**Razones Molares**	Disolvente/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C12=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1
Disolventes		**Acetonitrilo, Dimetilformamida, Isopropanol**	

RESULTADOS 6 h					
Disolvente	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
Acetonitrilo	89,2	44,0	34,1	22,0	39,2
Dimetilformamida	58,9	39,5	47,1	13,4	23,3
Isopropanol	90,9	24,5	36,6	38,9	22,3

TABLA 3. Estudio del disolvente. Comparación entre disolventes con igual cantidad en peso

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**2**	**Masa disolvente (gr)**	23,2
Temperatura (°C)	**80**	**Razones Molares**	TBHP/1-C12=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1
Disolventes		**Acetonitrilo, Isopropanol**	

RESULTADOS 2 h					
Disolvente	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
Acetonitrilo	88,8	34,5	42,4	23,1	30,6
Isopropanol	86,5	7,1	60,1	32,8	6,2

TABLA 4. Efecto del grupo CN en el disolvente

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	0,5, 1, 2, 4, 8	Razones Molares	Disolvente/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	80		TBHP/1-C12=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	300		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1
Disolventes		Propionitrilo, Isobutironitrilo, 3-Pentenonitrilo, Benzonitrilo	

RESULTADOS CON PROPIONITRILO					
t (h)	$X_{C12=}$	$S_{C12=O}$	$S_{C12=*}$	$S_{C12=O*}$	$R_{C12=O}$
0,5	89,2	14,1	69,9	16,0	12,6
1	84,3	21,2	67,2	11,6	17,8
2	84,0	24,3	60,3	15,4	20,4
4	85,2	21,4	55,8	22,7	18,3
8	88,6	29,9	38,7	31,4	26,5

RESULTADOS CON 3-PENTENONITRILO					
t (h)	$X_{C12=}$	$S_{C12=O}$	$S_{C12=*}$	$S_{C12=O*}$	$R_{C12=O}$
0,5	71,3	9,4	82,2	8,4	6,6
1	77,9	8,1	85,9	6,0	6,3
2	82,7	8,3	85,4	6,3	6,9
4	81,7	9,6	80,6	9,6	7,9
8	85,0	9,0	86,2	4,8	7,7

RESULTADOS CON ISOBUTIRONITRILO					
t (h)	$X_{C12=}$	$S_{C12=O}$	$S_{C12=*}$	$S_{C12=O*}$	$R_{C12=O}$
0,5	81,7	10,7	78,3	11,0	8,7
1	83,9	13,6	70,9	15,5	11,4
2	84,7	11,0	70,7	18,3	9,3
4	82,9	11,7	59,8	28,5	9,7
8	84,1	10,6	58,7	30,7	8,9

RESULTADOS CON BENZONITRILO					
t (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
0,5	71,3	16,1	73,0	10,9	11,5
1	83,6	17,2	71,4	11,4	14,4
2	85,9	16,3	68,3	15,4	14,0
4	86,0	15,6	60,6	23,8	13,4
8	86,4	19,6	55,6	24,8	16,9

TABLA 5. Efecto del grupo -CN en el disolvente. Comparación para 2 horas de reacción con el acetonitrilo

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**2**	**Razones Molares**	Disolvente/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C12=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1
Disolventes		**Propionitrilo, 3-Pentenonitrilo, Isobutironitrilo, Benzonitrilo, Acetonitrilo**	

RESULTADOS t = 2 h					
Disolvente	$X_{C12=}$	$S_{C12=O}$	$S_{C12=*}$	$S_{C12=O*}$	$R_{C12=O}$
Propionitrilo	84,0	24,3	60,3	15,4	20,4
3-Pentenonitrilo	82,7	8,3	85,4	6,3	6,9
Isobutironitrilo	84,7	10,9	70,7	18,3	9,3
Benzonitrilo	85,9	16,3	68,3	15,4	14,0
Acetonitrilo	88,8	34,5	42,4	23,1	30,6

TABLA 6. Influencia de la velocidad de agitación para el 1-dodeceno

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**40**		TBHP/1-C12=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**100, 300, 350, 400, 500**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS					
Agitación (r.p.m.)	$X_{C12=}$	$S_{C12=O}$	$S_{C12=*}$	$S_{C12=O*}$	$R_{C12=O}$
100	24,2	39,7	46,3	14,0	9,6
300	34,9	43,0	46,7	10,3	15,0
350	38,9	41,0	47,1	11,9	15,9
400	41,8	37,4	47,9	14,6	15,6
500	43,6	33,4	42,9	23,7	14,6

TABLA 7. Estudio del tipo de oxidante

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**2; 18**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**40**		TBHP/1-C12=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		H_2O_2/1-C12=: 6/1
Oxidante	**TBHP, H_2O_2**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS 2h					
Oxidante	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
H_2O_2	40,1	41,2	56,8	2,0	16,5
TBHP	70,9	56,2	32,9	10,9	39,9

RESULTADOS 18h					
Oxidante	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
H_2O_2	94,3	57,1	35,1	7,7	53,9
TBHP	93,5	60,9	5,4	33,6	57,0

TABLA 8. Adicción de TBHP en dos etapas

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**2**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**40**		TBHP/1-C12=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS					
Nº ETAPAS	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
1	70,9	56,2	32,9	10,9	39,9
2	72,0	29,0	48,6	22,4	20,9

TABLA 9. Oxidación con TBHP anhidro

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**2**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C12=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS					
Oxidante	$X_{C12=}$	$S_{C12=O}$	$S_{C12=*}$	$S_{C12=O*}$	$R_{C12=O}$
TBHP anhidro	75,0	56,7	24,8	19,0	42,5
TBHP 70% acuoso	88,8	34,5	42,4	23,1	30,6

TABLA 10. Estudio de la relación óptima TBHP/1-dodeceno

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**2**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C12=: 1/1, 3/1, 5/1, 6/1, 8/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS					
TBHP/1-DODECENO	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
1/1	82,2	0,3	94,5	5,2	0,2
3/1	82,1	12,1	70,5	17,4	9,9
5/1	84,9	16,3	66,5	17,2	13,9
6/1	88,8	34,5	42,4	23,1	30,6
7/1	89,1	44,6	44,3	11,1	39,8
8/1	88,0	43,5	42,8	13,7	38,3

TABLA 11. Oxidación de 1-dodeceno empleando aire como oxidante

CONDICIONES DE REACCIÓN REACTOR HABITUAL			
Tiempo (h)	**2**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1
Agitación (r.p.m.)	**300**	**Caudal Aire (mL/min, c.n.)**	1, 45
CONDICIONES DE REACCIÓN REACTOR AUTOCLAVE			
Tiempo (h)	**2**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**80 °C**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		

RESULTADOS					
Caudal Aire (mL/min)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
1	-	-	-	-	-
45	-	-	-	-	-

TABLA 12. Influencia del tiempo de reacción para el 1-dodeceno

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5; 1; 2; 3; 18; 48**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**40**		TBHP/1-C12= : 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS					
Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
0,5	34,9	43,1	46,6	10,3	15,0
1	56,2	48,7	37,7	13,6	27,3
2	70,9	56,2	32,9	10,9	39,9
3	76,8	61,6	26,9	11,5	47,3
18	93,5	61,0	5,4	33,6	56,9
48	95,5	63,0	4,6	32,4	60,1

TABLA 13. Influencia del tiempo de reacción para el 1-octadeceno

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5; 1; 2; 3; 18; 24**	**Razones Molares**	ACN/1-C18= : 10/1
Temperatura (°C)	**40**		TBHP/1-C18= : 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C18= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS					
Tiempo (h)	$X_{C18=}$	S_{C18O}	S_{C18*}	S_{C18O*}	R_{C18O}
0,5	44,4	16,4	79,9	3,7	7,2
1	46,1	32,0	65,2	2,8	14,7
2	50,1	38,1	56,5	5,4	19,1
3	58,0	49,2	44,4	6,4	28,5
18	99,1	73,7	12,8	13,5	73,0
24	99,6	71,5	12,9	15,6	71,2

TABLA 14. Cinética con isopropanol

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5; 2; 3; 4; 6**	**Razones Molares**	Isopropanol/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C12= : 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS					
Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
0,5	82,2	10,6	72,0	17,4	8,7
2	85,7	10,1	58,1	31,7	8,7
3	88,6	20,1	46,3	33,6	17,8
4	90,8	21,5	39,7	38,7	19,6
6	90,9	24,5	36,6	38,9	22,3

TABLA 15. Influencia de la temperatura para el 1-dodeceno

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5; 1; 2; 3; 18**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**40, 60, 80**		TBHP/1-C12= : 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS 40°C					
Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
0,5	34,9	43,0	46,7	10,3	15,0
1	56,2	48,7	37,7	13,6	27,3
2	70,9	56,2	32,9	10,9	39,8
3	76,8	61,6	26,8	11,6	47,3
18	93,5	60,9	5,4	33,7	56,9

RESULTADOS 60°C					
Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
0,5	72,0	44,9	43,9	11,2	32,3
1	84,8	40	50,2	9,8	33,9
2	84,9	42,6	46,1	11,3	36,1
3	85,8	44,1	40,0	15,9	37,8
18	92,5	50,3	24,6	25,1	46,5

Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
0,5	86,8	30,2	53,6	16,2	26,2
1	86,6	32,0	47,7	20,3	27,7
2	88,8	34,5	42,4	23,1	30,6
3	88,5	39,3	41,8	18,9	34,8
18	96,4	52,2	10,9	36,9	50,3

TABLA 16. Influencia de la temperatura para el 1-octadeceno

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5; 1; 2; 3; 4; 7**	**Razones Molares**	ACN/1-C18= : 10/1
Temperatura (°C)	**40, 80**		TBHP/1-C18= : 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C18= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS 40°C					
Tiempo (h)	**X_{C18}**	**$S_{C18=O}$**	**$S_{C18=*}$**	**$S_{C18=O*}$**	**$R_{C18=O}$**
0,5	41,5	16,9	79,6	3,5	7,0
1	46,1	31,9	65,2	2,8	14,7
2	50,0	38,1	56,5	5,4	19,1
3	58,0	49,2	44,4	6,4	28,5
4	62,2	51,0	41,8	7,2	31,2
7	70,3	56,5	35,1	8,4	39,7

RESULTADOS 80°C					
Tiempo (h)	**X_{C18}**	**$S_{C18=O}$**	**$S_{C18=*}$**	**$S_{C18=O*}$**	**$R_{C18=O}$**
0,5	93,4	59,0	36,5	4,5	55,1
1	92,1	58,5	37,3	4,1	53,9
2	95,1	59,7	38,4	1,9	56,8
3	94,0	63,0	29,0	8,0	59,2
4	94,9	66,1	26,2	7,7	62,7
7	96,1	67,1	22,1	10,7	64,5

TABLA 17. Estudio del orden de mezcla de los reactivos

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5 + 0,5**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**40**		TBHP/1-C12= : 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1

OPCIONES		
	Primera 0,5 h	**Segunda 0,5 h**
Caso 1	TBHP y $PdCl_2$	ACN y 1-Dodeceno
Caso 2	ACN y $PdCl_2$	TBHP y 1-Dodeceno
Caso 3	1- Dodeceno y $PdCl_2$	ACN y TBHP
Caso 4	1-Dodeceno y $PdCl_2$ (20 %ACN)	ACN restante (80%) y TBHP
Caso Típico (05 h)	1-Dodeceno, ACN y TBHP Tras 5 min de agitación se añade $PdCl_2$	

RESULTADOS					
OPCIÓN	$X_{C12=}$	$S_{C12=o}$	$S_{C12=*}$	$S_{C12=o*}$	$R_{C12=o}$
Caso 1	40,7	41,4	47,2	11,4	16,8
Caso 2	40,4	38,4	52,0	9,6	15,5
Caso 3	39,7	39,9	49,4	10,7	15,8
Caso 4	40,2	43,2	46,8	10,0	17,4
Típica 0,5 h	34,9	43,1	46,6	10,3	15,0

TABLA 18. Estudio del tipo de catalizador

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**2,5**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**40**		TBHP/1-C12= : 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / catalizador: 50/1
Catalizadores		**$PdSO_4$, $Pd(OAc)_2$, $PdCl_2$**	

RESULTADOS					
Catalizador	$X_{C12=}$	$S_{C12=O}$	$S_{C12=*}$	$S_{C12=O*}$	$R_{C12=O}$
$PdSO_4$	11,2	16,0	49,0	35,0	1,8
$Pd(OAc)_2$	14,4	47,0	27,5	25,5	7,2
$PdCl_2$	75,2	57,8	31,2	11,0	43,4

TABLA 19. Estudio de la desactivación del catalizador

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5; 1; 2**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**40**		TBHP/1-C12= : 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS SERIE DE REFERENCIA					
Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
0,5	34,9	43,0	46,7	10,3	15,0
1	56,2	48,7	37,7	13,7	27,4
2	71,0	56,2	32,9	10,9	39,9

RESULTADOS PRIMERA SERIE DE DESACTIVACIÓN					
Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
0,5	30,3	60,6	36,9	2,5	18,4
1	51,3	50,2	47,0	2,7	25,7
2	65,9	59,0	39,4	1,5	38,9

RESULTADOS SEGUNDA SERIE DE DESACTIVACIÓN					
Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
0,5	11,9	56,0	40,7	3,2	6,6
1	24,4	53,9	44,6	1,5	11,6
2	37,1	54,0	44,0	1,9	20,0

TABLA 20. Estudio de la reutilización de la fase acuosa

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**1**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C12= : 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS REACCIÓN REFERENCIA					
Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
1	86,6	32,0	42,4	23,1	27,7
RESULTADOS REACCIÓN 1					
Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
1 + 1	72,1	53,9	43,6	2,5	38,9
RESULTADOS REACCIÓN 2					
Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
2 + 1	72,1	31,4	66,0	2,5	22,6
RESULTADOS REACCIÓN 3					
Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
3 + 1	59,7	30,2	68,9	0,9	18,0

TABLA 21. Estudio de la relación molar catalizador/1-olefina

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5; 1; 2; 4; 7**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**40**		TBHP/1-C12= : 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 25/1, 50/1, 100/1

RESULTADOS 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$: 25/1					
Tiempo(h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=o}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=o*}$**	**$R_{C12=o}$**
0,5	62,5	49,9	49,0	1,1	31,2
1	71,6	61,2	35,9	2,9	43,8
2	75,8	68,4	27,1	4,5	51,8
4	79,0	65,0	29,2	5,8	51,3
7	83,3	63,5	23,4	13,1	52,8

RESULTADOS 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$: 50/1					
Tiempo(h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=o}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=o*}$**	**$R_{C12=o}$**
0,5	34,9	43,0	46,7	10,3	15,0
1	56,2	48,7	37,7	16,7	27,4
2	71,0	56,2	32,9	10,9	39,9
4	77,8	61,6	24,4	13,0	48,0
7	80,5	61,4	21,1	17,4	49,9

RESULTADOS 1-$C_{12=}$/$PdCl_2$: 100/1					
Tiempo(h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=o}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=o*}$**	**$R_{C12=o}$**
0,5	22,7	0	91,5	8,5	0
1	39,7	51,7	42,2	6,2	20,5
2	63,6	58,7	38,7	2,6	37,4
4	81,3	69,7	29,0	1,3	56,7
7	85,6	67,1	31,0	1,9	57,4

TABLA 22. Adición de β-ciclodextrina en la oxidación de 1-octeno

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**2**	**Razones Molares**	ACN/1-C8= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C8=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C8= / $PdCl_2$: 50/1
			βCD/1-C8=: 1/40

RESULTADOS 2 h					
Reacción	$X_{C8=}$	$S_{C8=O}$	$S_{C8=*}$	$S_{C8=O*}$	$R_{C8=O}$
Sin βCD	50,8	31,5	54,3	14,1	16,0
Con βCD	48,2	44,2	33,1	22,7	21,3

TABLA 23. Adición de β-ciclodextrina en la oxidación de 1-dodeceno

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**2; 6**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C12=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1
			βCD/1-C12=: 1/40

RESULTADOS 2 h					
Reacción	$X_{C12=}$	$S_{C12=O}$	$S_{C12=*}$	$S_{C12=O*}$	$R_{C12=O}$
Sin βCD	88,8	34,4	42,4	23,1	30,6
Con βCD	91,4	31,4	40,5	28,2	28,7

RESULTADOS 6 h					
Reacción	$X_{C12=}$	$S_{C12=O}$	$S_{C12=*}$	$S_{C12=O*}$	$R_{C12=O}$
Sin βCD	89,2	43,9	34,1	22,0	39,2
Con βCD	84,7	57,4	22,0	20,6	48,6

TABLA 24. Adición de β-ciclodextrina en la oxidación de 1-tetradeceno

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**2**	**Razones Molares**	ACN/1-C14= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C14=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C14= / $PdCl_2$: 50/1
			βCD/1-C14=: 1/40

RESULTADOS 2 h					
Reacción	$X_{C14=}$	$S_{C14=O}$	$S_{C14=*}$	$S_{C14=O*}$	$R_{C14=O}$
Sin βCD	98,4	66,0	22,0	14,0	64,9
Con βCD	86,2	48,2	46,3	5,6	41,5

TABLA 25. Adición de β-ciclodextrina en la oxidación de 1-octadeceno

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**2; 6**	**Razones Molares**	ACN/1-C18= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C18=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C18= / $PdCl_2$: 50/1
			βCD/ C18= : 1/40

RESULTADOS 2 h					
Reacción	**$X_{C18=}$**	**$S_{C18=O}$**	**$S_{C18=*}$**	**$S_{C18=O*}$**	**$R_{C18=O}$**
Sin βCD	95,2	59,7	38,4	1,9	56,8
Con βCD	82,0	54,2	43,3	2,5	44,4

RESULTADOS 6 h					
Reacción	**$X_{C18=}$**	**$S_{C18=O}$**	**$S_{C18=*}$**	**$S_{C18=O*}$**	**$R_{C18=O}$**
Sin βCD	95,7	66,5	23,1	10,4	63,6
Con βCD	87,5	58,9	35,1	6,0	51,5

TABLA 26. Oxidación de mezclas. Comparación a un mismo tiempo de reacción. Efecto sobre el 1-dodeceno

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**3**	**Razones Molares**	ACN/1-olefina : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-olefina: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-olefina / $PdCl_2$: 50/1
Sustratos	**n-C12, C12=, n-C18, C18=**		1-olefina/n-parafina : 1/1

RESULTADOS					
Reacción	$X_{C12=}$	$S_{C12=O}$	$S_{C12=*}$	$S_{C12=O*}$	$R_{C12=O}$
n-C12 + C12=	95,2	64,2	18,6	17,2	61,2
C12= + C18=	88,1	70,4	22,3	7,3	62,0
n-C12 + C12= + n-C18 + C18=	95	80,0	9,9	10,1	76,0
C12=	88,5	39,3	41,7	19,0	34,8

TABLA 27. Oxidación de mezclas. Comparación a un mismo tiempo de reacción. Efecto sobre el 1-octadeceno

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**3**	**Razones Molares**	ACN/1-olefina : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-olefina: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-olefina / $PdCl_2$: 50/1
Sustratos	**n-C12, C12=, n-C18, C18=**		1-olefina/n-parafina : 1/1

RESULTADOS					
Reacción	$X_{C18=}$	$S_{C18=O}$	$S_{C18=*}$	$S_{C18=O*}$	$R_{C18=O}$
n-C18 + C18=	94,1	70,1	23,1	6,8	66,1
C12= + C18=	94,2	46,1	49,0	4,9	43,4
n-C12 + C12= + n-C18 + C18=	93,9	58,1	34,6	7,3	54,6
C18=	94,0	63,0	29,0	8,0	59,2

TABLA 28. Evolución en el tiempo de la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno. Efecto sobre el 1-dodeceno.

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5; 1; 2; 3, 4, 7**	**Razones Molares**	ACN/1-olefina : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-olefina: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-olefina / $PdCl_2$: 50/1
Sustratos	**n-C12, C12=, n-C18, C18=**		1-olefina/n-parafina : 1/1

RESULTADOS					
Tiempo (h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
0,5	83,0	60,2	37,2	2,6	50,0
1	86,9	62,3	35,6	2,0	54,1
2	86,9	69,5	25,3	5,2	60,4
3	88,1	70,3	22,3	7,2	61,9
4	89,4	72,1	19,5	8,3	64,4
7	92,1	75,6	11,8	12,6	69,6

TABLA 29. Evolución en el tiempo de la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno. Efecto sobre el 1-octadeceno.

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5; 1; 2; 3; 4; 7**	**Razones Molares**	ACN/1-olefina : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-olefina: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-olefina / $PdCl_2$: 50/1
Sustratos	**n-C12, C12=, n-C18, C18=**		1-olefina/n-parafina : 1/1

RESULTADOS					
Tiempo (h)	$X_{C18=}$	$S_{C18=O}$	$S_{C18=*}$	$S_{C18=O*}$	$R_{C18=O}$
0,5	76,9	35,2	56,8	8,0	27,1
1	84,7	45,2	53,1	1,7	38,3
2	93,6	45,8	50,0	4,2	42,8
3	94,2	46,1	50,0	4,9	43,4
4	94,3	46,3	47,9	5,7	43,7
7	95,3	58,4	28,8	12,8	55,7

TABLA 30. Evolución en el tiempo de la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-hexadeceno/1-eicoseno.

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5; 1, 2, 3, 4, 7**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C12=: 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-olefina / $PdCl_2$: 50/1
Sustratos	**C12=, C16=, C20=**		

RESULTADOS 1-dodeceno					
Tiempo(h)	**$X_{C12=}$**	**$S_{C12=O}$**	**$S_{C12=*}$**	**$S_{C12=O*}$**	**$R_{C12=O}$**
0,5	89,2	81,2	7,4	11,3	72,5
1	97,5	91,6	3,9	4,5	89,3
2	96,7	93,5	1,9	4,6	90,4
3	97,2	94,5	2,3	3,2	91,9
4	97,8	95,0	2,3	2,7	92,9
7	97,4	95,5	2,0	2,5	93,1

RESULTADOS 1-hexadeceno					
Tiempo(h)	**$X_{C16=}$**	**$S_{C16=O}$**	**$S_{C16=*}$**	**$S_{C16=O*}$**	**$R_{C16=O}$**
0,5	83,7	60,7	30,4	8,9	50,8
1	95,2	79,9	16,2	4,0	76,0
2	97,1	81,7	13,9	4,4	79,3
3	97,8	82,8	13,1	4,1	81,0
4	98,3	83,3	12,3	4,5	81,9
7	98,3	81,1	9,1	9,8	79,7

RESULTADOS 1-eicoseno					
Tiempo(h)	**$X_{C20=}$**	**$S_{C20=O}$**	**$S_{C20=*}$**	**$S_{C20=O*}$**	**$R_{C20=O}$**
0,5	87,0	32,4	63,4	4,2	28,2
1	94,1	65,3	28,3	6,4	61,4
2	97,0	73,5	20,2	6,3	71,3
3	98,0	75,1	21,1	4,8	73,6
4	98,5	75,3	22,3	2,4	74,1
7	98,4	72,8	18,4	8,8	71,6

TABLA 31. Relación estequiométrica TBHP/1-olefina reaccionada

CONDICIONES DE REACCIÓN			
Tiempo (h)	**0,5; 1; 2**	**Razones Molares**	ACN/1-C12= : 10/1
Temperatura (°C)	**80**		TBHP/1-C12= : 6/1
Agitación (r.p.m.)	**300**		1-C12= / $PdCl_2$: 50/1

RESULTADOS			
Tiempo (h)	**Moles TBHP consumidos**	**Moles $C_{12=}$ reaccionados**	**Moles TBHP/moles $C_{12=}$**
0,5	0,0263	0,0239	1,10
1	0,0289	0,0243	1,19
2	0,0289	0,0252	1,18

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 INTRODUCCIÓN

En la Introducción Teórica de la presente memoria de Tesis Doctoral, se realizó un repaso de algunas de las modificaciones del Proceso Wacker halladas en la bibliografía. Por otro lado, en el seno del grupo de Ingeniería Química y ambiental (GIQA) de la Universidad Rey Juan Carlos, se planteó un proceso Wacker modificado nuevo, que presenta las siguientes características:

- Usa como disolvente orgánico acetonitrilo [71, 80], haciendo que el medio de reacción sea bifásico.
- El catalizador responsable de la oxidación directa a metil cetona es el cloruro de paladio.
- Se añade un peróxido, terc butilhidroperóxido (TBHP) [81], el cual cumple dos funciones; por un lado, forma un complejo con el paladio que permite la inserción de un oxígeno del TBHP en la olefina, dando lugar a la correspondiente cetona. Por otro lado, permite reoxidar el paladio que se reduce debido a la reacción del catión metálico con el agua presente en el medio de reacción. Esta acción se describe en las reacciones siguientes:

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CH_3 + Pd + 2HCl$$

$$Pd + (CH_3)_3\text{-}COOH + 2HCl \longrightarrow PdCl_2 + (CH_3)_3\text{-}COH + H_2O$$

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + (CH_3)_3\text{-}COOH \longrightarrow (CH_3)_3\text{-}COH + R\text{-}CO\text{-}CH_3$$

Con las modificaciones introducidas se logran una serie de ventajas:

- La sustitución del $CuCl_2$ por TBHP, evita tener que separar este reactivo al final de la reacción.
- La cinética de la reacción es más rápida que en un proceso Wacker convencional.
- No existe cloración de los compuestos carbonílicos.
- Mediante el Proceso Wacker Modificado se pueden oxidar de manera efectiva olefinas de mayor tamaño que con el Estándar.

Como ya se ha comentado, el sistema de reacción propuesto es bifásico, por lo que los compuestos se reparten en una u otra fase dependiendo de su solubilidad en cada una de ellas. El reparto de compuestos en las distintas fases se puede observar en la figura 5.1.

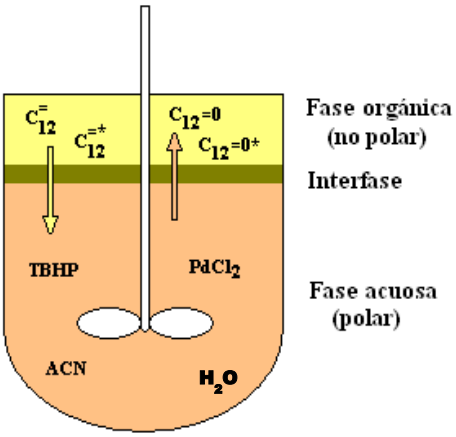


Figura 5.1. Reparto de compuestos entre fases en el Proceso Wacker Modificado.

El cloruro de paladio se encuentra disuelto en su mayoría en la fase acuosa, quedando el resto en la interfase. En la zona superior se sitúan la 1-olefina, la metil cetona que se ha ido formando, y los isómeros de ambos, es decir, los isómeros del doble enlace y los oxigenados. En la fase inferior están el terc-butilhidroperóxido, el agua y el acetonitrilo, y parte de la fase orgánica, es decir, de la 1-olefina sin oxidar, de la metil cetona y de sus isómeros.

Al tener lugar la reacción en medio bifásico y en continua agitación, se forma una emulsión, de manera que cualquier variable que influya en la formación de ésta, y en el tamaño de sus gotas, afectará directamente a la reacción. La formación de la emulsión hace que el catalizador no entre en contacto directo con la 1-olefina si no es en presencia del agente oxidante, y de esta manera se reduce la extensión de la isomerización del doble enlace.

En la figura 5.2 se pueden observar las reacciones que tienen lugar durante el Proceso Wacker Modificado. Tienen lugar dos reacciones principales y competitivas entre sí, siendo la de interés, por ser en la que se produce la cetona terminal, una reacción lenta en comparación con la reacción secundaria de isomerización del doble enlace de la olefina de partida. Esta isomerización es una reacción reversible, por lo que gran parte de estos isómeros revierten hacia la 1-olefina de partida, aunque no antes de que alguno de ellos haya sido oxidado, generando así no sólo metil cetonas sino también cetonas internas [82], denominadas como isómeros

oxigenados en la presente investigación. Ésta es la razón que explica el aumento del porcentaje de metil cetonas producidas con el tiempo de reacción.

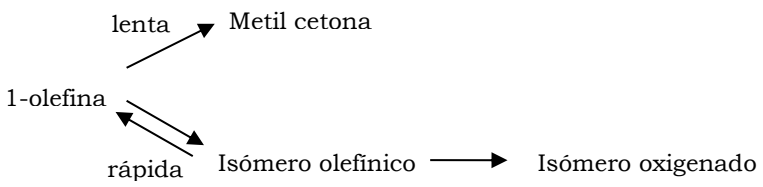


Figura 5.2. Reacciones que tienen lugar en el Proceso Wacker Modificado.

Las variables que influyen directamente en la emulsión formada son principalmente aquellas que cambien la solubilidad de la fase orgánica en la fase acuosa:

- Tipo de disolvente.
- Temperatura de reacción.
- Velocidad de agitación.
- Longitud de la cadena de la 1-olefina.
- La mezcla con otras olefinas.
- Adición de surfactantes.

Por lo tanto, en la presente investigación, se hará un estudio detallado de éstas y otras variables con el fin de optimizar el Proceso Wacker Modificado anteriormente mencionado.

5.2 ESTUDIO DEL DISOLVENTE

El disolvente juega un papel fundamental en el Proceso Wacker Modificado. Por un lado, puede proporcionar un medio de reacción monofásico o bifásico, en función de su naturaleza. En segundo lugar, puede interaccionar con el Pd dando origen a distintos patrones de actividad y selectividad. En bibliografía se encuentran ejemplos de procesos Wacker modificados basados en el uso de varios disolventes, algunos de los cuales se ensayan en la presente investigación [28], así como evidencias de que el potencial de reducción del $PdCl_2$ depende directamente de la elección de éste [44].

Por todo ello, se han llevado a cabo experimentos con distintos disolventes, por un lado para estudiar el efecto de la polaridad en la reacción, y por otro, el efecto del grupo nitrilo.

A continuación se exponen los resultados de estos estudios de manera detallada.

5.2.1 COMPARACIÓN DE DISOLVENTES CON LA MISMA RELACIÓN MOLAR

Con la finalidad de hallar posibles mejoras en la reacción de oxidación del 1-dodeceno, mediante el Proceso Wacker Modificado, se han ensayado diferentes disolventes, manteniendo una relación molar disolvente/1-dodeceno de 10/1. Las reacciones se llevaron a cabo según las condiciones de reacción que se exponen en la tabla 1.

Además de los disolventes que se presentan en la tabla 1, se probaron otros disolventes como el diclorometano, el sulfolano y la ciclohexanona, pero fueron experimentos en los que la reacción no tuvo lugar o no pudo analizarse, por cuestiones de evaporación o de generación de algún residuo que imposibilitaba su análisis, de manera que no se ha incluido ningún resultado referente a ellos.

Los disolventes ensayados fueron un total de seis (ciclohexano, dicloroetano, isopropanol, acetonitrilo, dimetilformamida y agua). Las reacciones con ciclohexano, isopropanol y dimetilformamida (DMF) [46] tuvieron lugar en medio

monofásico, mientras que las reacciones con acetonitrilo, dicloroetano y agua se produjeron en medio bifásico.

Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan también en la tabla 1, junto con los valores de su constante dieléctrica **Σ** (F/m)**,** que es una medida de la polaridad de cada uno de estos disolventes. De hecho, el orden en que se presentan los disolventes en la Tabla depende de esta variable, de manera que van de menor a mayor polaridad de arriba abajo, siendo por lo tanto el menos polar el ciclohexano, y el más polar el agua. Se trata así de estudiar la posible influencia de la polaridad del disolvente en la reacción de oxidación del 1-dodeceno. Los resultados obtenidos se han representado en la figura 5.3.

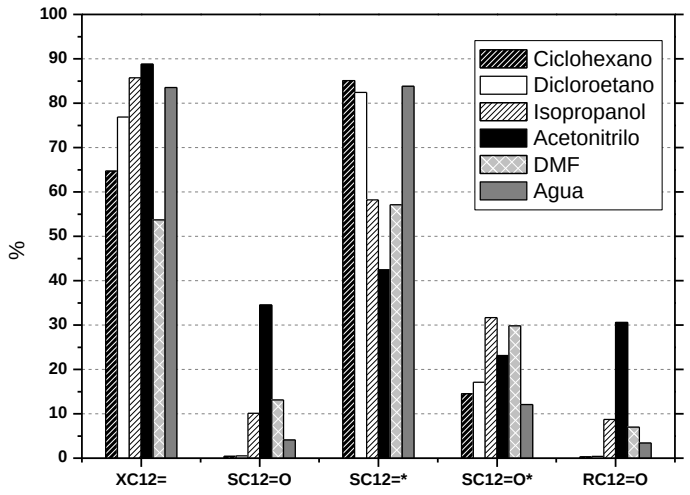


Figura 5.3. Influencia del tipo de disolvente en la oxidación del 1-dodeceno.

Como se observa en la figura 5.3, en el transcurso de la reacción irreversible de oxidación, la reacción competitiva de isomerización del doble enlace tiene lugar en todos los casos. La conversión oscila entre el 52 % de la DMF y valores superiores al 80 % (acetonitrilo, isopropanol y agua). Las selectividades hacia la 2-dodecanona y hacia los isómeros oxigenados, son muy diferentes en función del disolvente

empleado. La mayor selectividad a la metil cetona se obtiene en el caso del acetonitrilo (34,5 %), correspondiéndose también, como cabía esperar, con el caso que ofrece el máximo rendimiento (30,6 %). Los restantes disolventes se encuentran lejos de este valor, alcanzando en el mejor de los casos una selectividad del 12 % a metil cetona (DMF). Las selectividades a isómeros oxigenados alcanzan valores cercanos al 30 % con isopropanol y DMF, seguidos a corta distancia por el acetonitrilo (25 %). En cuanto a la isomerización del doble enlace, ésta se da en una gran extensión con ciclohexano, dicloroetano y agua, superando la selectividad el 80 %, y siendo el acetonitrilo donde ocurre con menor extensión. La polaridad de los disolventes estudiados decrece según el orden: ciclohexano < dicloroetano < isopropanol < acetonitrilo < DMF < agua. Sin embargo, no se observa ninguna correspondencia entre esta polaridad y los resultados obtenidos. El más efectivo es el acetonitrilo que es el que posee una polaridad intermedia. El disolvente que posee una polaridad más cercana al acetonitrilo es la DMF y se puede ver que ocupa el tercer lugar, en cuanto a efectividad en la oxidación, pero sigue estando a bastante distancia del primero. El medio de reacción en el caso de la DMF es monofásico, y en el caso del acetonitrilo es bifásico.

El siguiente disolvente más cercano al acetonitrilo, en lo que se refiere a su constante dieléctrica (**Σ)**, es el isopropanol, siendo además el segundo en efectividad. En su presencia, la conversión del 1-dodeceno, es muy similar a la del uso de acetonitrilo (85,7 frente a 88,8 %), sin embargo, la selectividad a metil cetona es muy inferior a la obtenida con el acetonitrilo (10,1 frente 34,5 %) aunque su selectividad a isómeros oxigenados supera el 30 %. Según estudios bibliográficos, la reacción de oxidación en presencia de disolventes alcohólicos es más rápida que en DMF, situación que ha quedado demostrada [32].

El uso de otros medios de reacción bifásicos diferentes al acetonitrilo (dicloroetano, agua) no conduce a mejoras con respecto a la selectividad a metil cetona. Ello indica que no sólo es la existencia de un medio bifásico, sino una interacción específica del disolvente, lo que determina los resultados obtenidos.

De manera, que las conclusiones a las que se puede llegar en este punto de la investigación, son:

- No existe una relación directa entre la polaridad del disolvente y su

efectividad en la oxidación de la 1-olefina mediante el Proceso Wacker Modificado.

- El mejor disolvente de este estudio es el acetonitrilo, seguido, aunque a bastante distancia, del isopropanol.

Los experimentos que se han expuesto se realizaron empleando un tiempo de reacción corto, de 2 horas. Para estudiar la influencia de estos disolventes, en la oxidación del 1-dodeceno, pero a tiempos más largos, se eligieron los tres más eficaces, es decir, el acetonitrilo, isopropanol y DMF y se realizaron experimentos a un tiempo superior, en concreto a 6 horas, según las condiciones de reacción que se presentan en la tabla 2.

Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan en la tabla 2. Por otro lado, para comparar mejor la efectividad de los tres disolventes a ambos tiempos, se han representado gráficamente en la figura 5.4 para 2 horas de reacción y en la figura 5.5 para 6 horas de reacción.

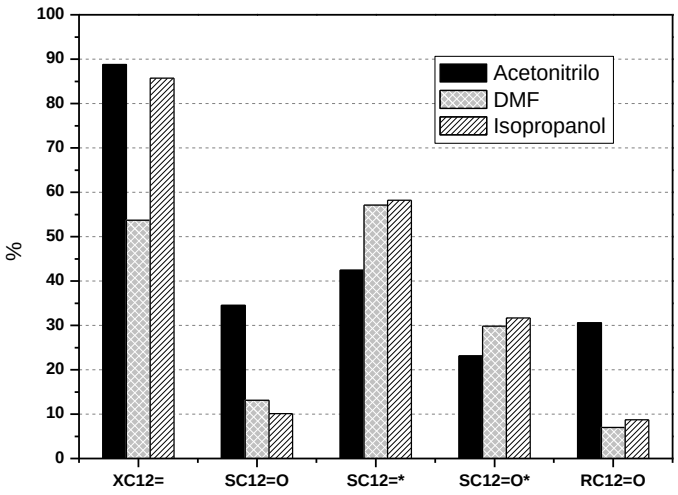


Figura 5.4. Comparación de disolventes para t=2h.

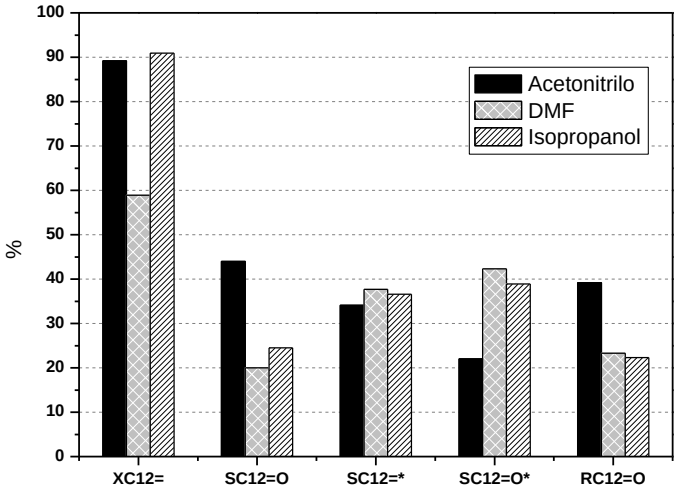


Figura 5.5. Comparación de disolventes para t=6h.

En los tres casos ensayados, la evolución en la generación de productos con el transcurso de la reacción ha sido prácticamente la misma. La conversión ha aumentado con el tiempo, al igual que la selectividad a metil cetona y por lo tanto el rendimiento. La selectividad a isómeros de la 1-olefina ha disminuido con el tiempo en los tres casos, acompañado de un aumento de la cantidad de isómeros oxigenados.

Como podemos observar en la figura 5.5, en cuanto a conversión de la 1-olefina, el acetonitrilo y el isopropanol están bastante cercanos, alcanzándose conversiones de 89,2 y 90,9 % respectivamente, para un tiempo de 6 horas de reacción. Estos valores dejan en desventaja a la DMF (58,9 %). Sin embargo, si se presta atención a la distribución de los productos generados, el acetonitrilo es el más efectivo, ya que produce la mayor selectividad al producto de interés, es decir, a la metil cetona, con una valor de 44,0 % frente al 24,5 y 20,0 % del isopropanol y la DMF, respectivamente, siendo además los que más cetonas internas generan [57]. Además, es el disolvente que tiene menor selectividad a isómeros del doble enlace. Por lo tanto, podemos concluir que el acetonitrilo continúa siendo el mejor disolvente para la oxidación de 1-doceno en las condiciones ensayadas.

5.2.2 ISOPROPANOL

El segundo mejor disolvente de los estudiados hasta el momento en la presente investigación, ha sido el isopropanol, de manera que se va a profundizar el estudio de la aplicación de éste en la oxidación de 1-olefinas mediante el Proceso Wacker Modificado.

En estos experimentos, no se va a mantener constante la relación molar con respecto al 1-dodeceno empleada en el caso de acetonitrilo (10/1), sino que se van a llevar a cabo las reacciones empleando la misma masa de disolvente, dado que si se piensa en una posible futura aplicación industrial no sería rentable emplear la cantidad que se necesitaría según esa relación. Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 3.

Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado: XC12=, SC12=O, SC12=*, SC12=O* y RC12=O. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan en la tabla 3 y en la figura 5.6.

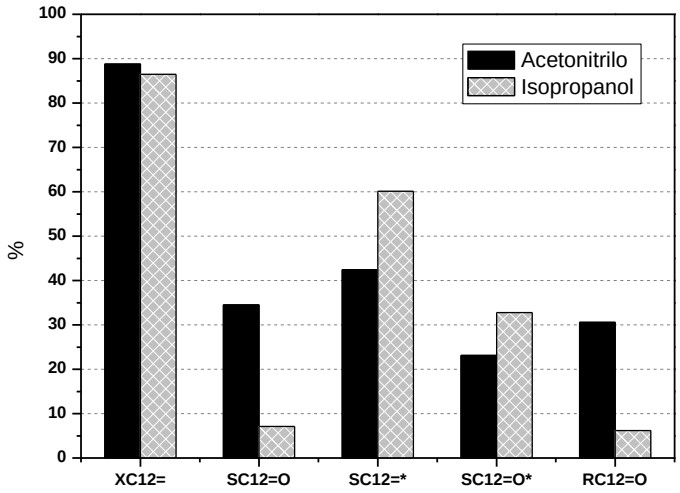


Figura 5.6. Resultados de la oxidación de 1-dodeceno con acetonitrilo e isopropanol, empleando la misma cantidad de disolvente.

En los datos de la tabla 3 o en la figura 5.6 se puede observar como ambos disolventes provocan una muy alta conversión del 1-dodeceno para un tiempo relativamente corto de 2 horas (86-88 %). Sin embargo, en el caso del isopropanol, esta alta conversión se debe a que se produce una gran isomerización del doble enlace, siendo por lo tanto la selectividad a estos productos muy alta (60 %). La selectividad a metil cetona obtenida con el isopropanol es reducida (8 %), siendo claramente superada por la del ACN (32 %). Asimismo, la selectividad a isómeros oxigenados obtenida con isopropanol es superior al ACN (32 frente a 22 %).

Por lo tanto, como conclusiones de este estudio, se puede decir que el acetonitrilo sigue siendo el mejor disolvente, y que el isopropanol no favorece en absoluto la oxidación a metil cetona del 1-dodeceno bajo las condiciones estudiadas.

5.2.3 ESTUDIO DEL EFECTO DEL GRUPO -CN

Hasta ahora el acetonitrilo ha resultado ser el disolvente más efectivo en la oxidación del 1-dodeceno mediante el Proceso Wacker Modificado. En el apartado 5.2.1 se estudió el efecto de la polaridad, resultando ser una variable no determinante. El acetonitrilo posee un grupo nitrilo (-CN) que puede ser la causa de su alta efectividad, por interaccionar con el complejo del paladio que se forma en disolución. Es por esto, que se han estudiado otros disolventes que contienen también dicho grupo nitrilo, presentando distintas variaciones:

- *Propionitrilo*, para estudiar el efecto de un átomo de carbono más en la cadena.
- *Isobutironitrilo*, para estudiar el efecto de la existencia de una ramificación en la cadena.
- *Benzonitrilo*, para estudiar la presencia de un anillo aromático.

Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 4. Para cada disolvente se ensayó la reacción a distinto tiempo para estudiar sus evoluciones. Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan en la tabla 4 y en la figura 5.7 para el propionitrilo, en la figura 5.8 para el isobutironitrilo y en la figura 5.9 para el benzonitrilo.

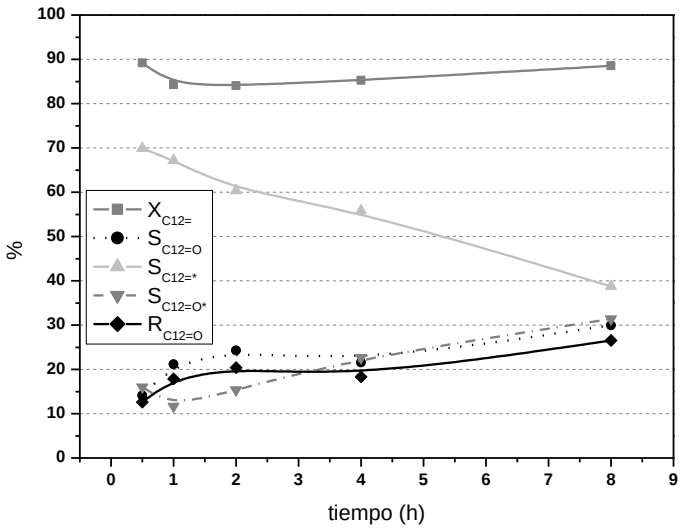


Figura 5.7. Cinética de oxidación del 1-dodeceno empleando Propionitrilo como disolvente.

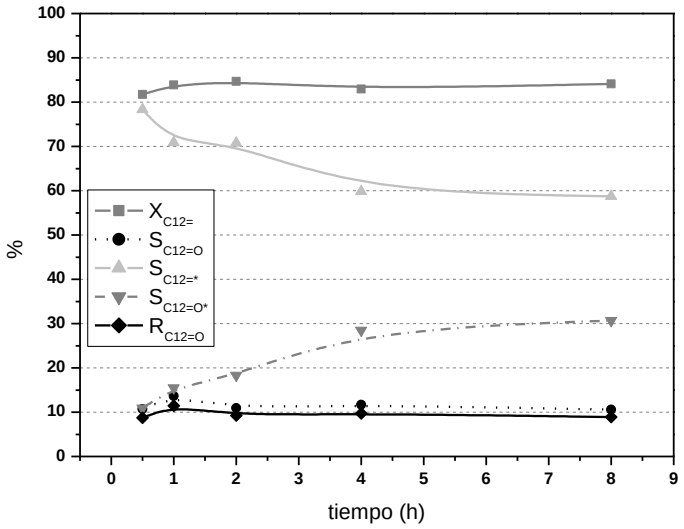


Figura 5.8. Cinética de oxidación del 1-dodeceno empleando Isobutironitrilo como

disolvente.

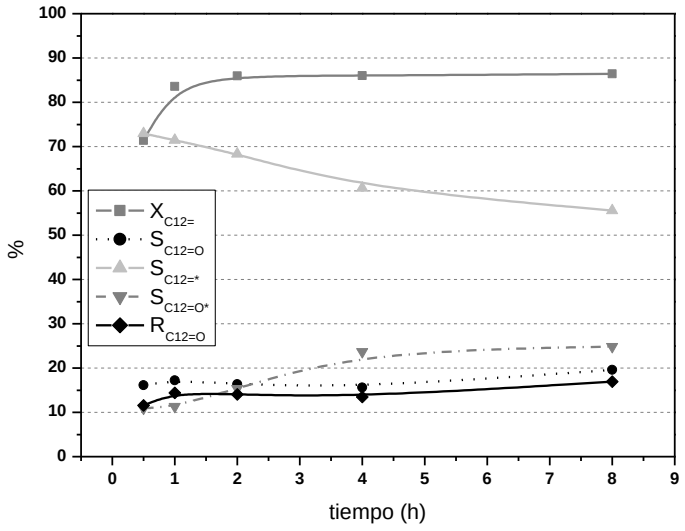


Figura 5.9. Cinética de oxidación del 1-dodeceno empleando Benzoninitrilo como disolvente.

Se puede observar como en presencia de todos los disolventes ensayados, se alcanzan conversiones del 1-dodeceno muy altas, ya desde los primeros instantes de la reacción, para después estabilizarse en un valor promedio de 86 %. La selectividad a metil cetona, menos en el caso del propionitrilo, permanece en valores casi constantes a lo largo del tiempo y por lo tanto con el rendimiento a la metil cetona. La selectividad hacia los isómeros de la olefina disminuye con el tiempo en todos los casos, aumentando por tanto la selectividad a los isómeros oxigenados.

Para estudiar mejor los disolventes ensayados, se van a comparar a un mismo tiempo de reacción (2 horas), entre sí y con el acetonitrilo. Los resultados se presentan en la tabla 5 y en la figura 5.10.

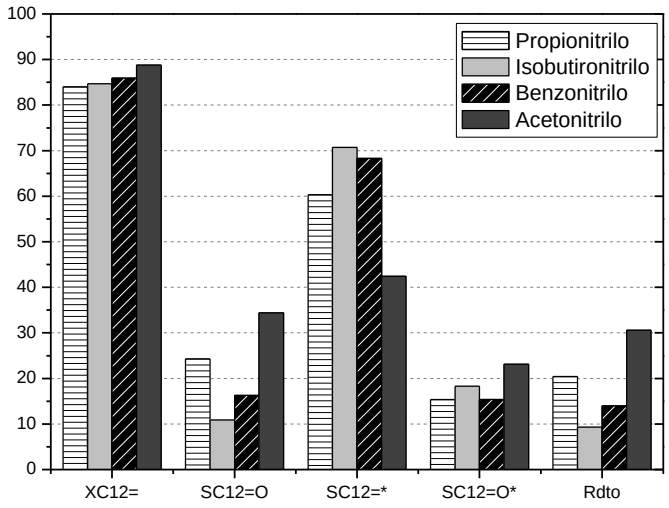


Figura 5.10. Comparación de disolventes con el grupo CN en la oxidación del 1-dodeceno para 2 horas de reacción.

Para 2 horas de reacción, todos los disolventes ofrecen conversiones alrededor del 86 %, valor inferior al obtenido cuando se emplea el acetonitrilo (88,8 %). El isobutironitrilo y benzonitrilo, favorecen principalmente la isomerización del doble enlace, siendo el disolvente donde menos isomerización se produce el acetonitrilo. La mayor selectividad a 2-dodecanona se alcanzó con acetonitrilo, seguido por propionitrilo (24,3 %) y muy lejos de los dos restantes, 16,3 % para el benzonitrilo y 11 % para el isobutironitrilo. La mayor selectividad a isómeros oxigenados se obtiene con acetonitrilo (23,1 %), siendo el más cercano el isobutironitrilo (18,3 %).

Se debe comentar que la evolución de la selectividad se correlaciona bastante bien con la constante dieléctrica (F/m) respectiva: acetonitrilo (37,5 a 70ºF) > propionitrilo (27,7) > benzonitrilo (26,0) > isobutironitrilo (20,8). La presencia de los distintos sustituyentes orgánicos debe influir sobre el grupo ciano modificando la miscibilidad de las diferentes fases. Además, la diferente naturaleza de estos sustituyentes altera las propiedades eléctricas y estéricas del grupo ciano, el cual interacciona con el cloruro de paladio. Un ejemplo de la existencia de estas interacciones fue el uso de esferas de poliamida que portan grupos ciano para

anclar el Pd^{+2} [33], lo que permitía la creación de un catalizador heterogéneo.

Por lo tanto, y a la vista de los resultados presentados, se puede concluir de esta parte del estudio, que el mejor de los disolventes, después del acetonitrilo, es el propionitrilo, el cual está formado por una cadena lineal de tres átomos de carbono y presenta la mayor constante dieléctrica.

5.3 ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Al añadir a la mezcla de reacción un disolvente orgánico como el acetonitrilo, se forman dos fases, de manera que al agitar, se crea una emulsión. Es previsible que cualquier variable que influya en su formación, más concretamente en el tamaño de sus gotas, pueda afectar a la reacción. La variable que más directamente puede influir en el tamaño de las gotas es la velocidad de agitación, puesto que mayores velocidades de agitación implican menores tamaños de gota. Por ello, se procedió a estudiar el efecto de la velocidad de agitación en el Sistema Wacker Modificado.

Se llevaron a cabo experimentos con distintas velocidades de agitación a un mismo tiempo de reacción (0,5 h). Se eligió este momento de la reacción para conocer la influencia de la agitación en la isomerización, ya que esta reacción secundaria se da en mayor extensión en los comienzos del proceso, y es una de las principales causas del alcance de una mayor o menor selectividad a metil cetona.

Las condiciones de operación se presentan en la tabla 6. Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado los parámetros característicos ($X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$) en tanto por ciento, los cuales se presentan igualmente en la tabla 6, y su evolución con el transcurso del tiempo en la figura 5.11.

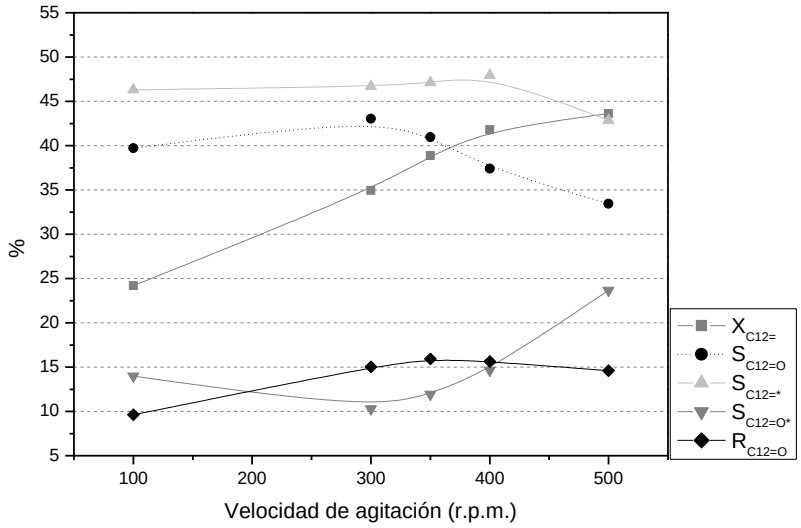


Figura 5.11. Influencia de la velocidad de agitación en la conversión ($X_{C12=}$), selectividades ($S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$ y $S_{C12=O}$) y rendimiento ($R_{C12=O}$) de la oxidación de 1-dodeceno.

De la figura 5.11 se extraen una serie de conclusiones. La conversión va aumentando conforme aumenta la velocidad de agitación, sin presentar en el intervalo utilizado ningún máximo, aunque para el mayor parece comenzar a saturarse. El aumento de la conversión puede explicarse por el menor tamaño de gota y el aumento del coeficiente de transporte. La selectividad a la metil cetona sí presenta un máximo (42 %) a la velocidad de agitación de 300 r.p.m., para después disminuir cuando ésta es más rápida.

La selectividad a isómeros de la 1-olefina permanece prácticamente constante (45 %) para las distintas velocidades de agitación, para empezar a disminuir a partir de las 400 r.p.m. En cambio, la selectividad a isómeros oxigenados presenta un mínimo (10,3 %) para 300 r.p.m., para después aumentar considerablemente (23,7 % a 500 r.p.m.).

Los resultados de selectividad indican en su conjunto que sobrepasando el valor umbral de 300 r.p.m. disminuyen las selectividades a isómeros del doble enlace y

2-dodecanona, y aumenta la selectividad a oxigenados. Sin embargo, el aumento observado en la selectividad a oxigenados es casi el doble que la caída de la selectividad a isomerización. Ello indica que las reacciones de isomerización deben producirse en mayor extensión a mayores velocidades de agitación. Este hecho es coherente con que un menor tamaño de gota implica una mayor exposición de la 1-olefina al paladio y al acetonitrilo, variando las concentraciones relativas en los alrededores de la micela, donde la reacción tiene lugar. Cabe recordar en este punto el carácter bifásico de la reacción, existiendo una fase superior orgánica formada por la 1-olefina, la metil cetona y sus isómeros, y otra fase inferior acuosa en la que se encuentran el agua, el oxidante (TBHP) y el disolvente (ACN). Parte del catalizador ($PdCl_2$) se sitúa en la interfase, aunque la mayor parte de él está disuelto en la fase acuosa. Por lo tanto, la existencia de un tamaño crítico parece intuirse de los resultados de selectividad.

La curva del rendimiento presenta un máximo en el valor de 350 r.p.m. El rendimiento es un parámetro que combina la conversión y la selectividad a metil cetona, y es con esa agitación cuando se dan las mejores opciones. Sin embargo, se ha elegido el valor de 300 r.p.m. para continuar con el trabajo, porque en ese punto, a pesar de que disminuye ligeramente la conversión con respecto al punto de 350 r.p.m., la selectividad a metil cetona, que es el parámetro que más nos interesa, es máxima, y el hecho de que la conversión obtenida a 350 r.p.m. sea mayor se debe a la formación de una mayor cantidad de isómeros oxigenados que en el otro caso.

Por lo tanto, como conclusión podemos decir que existe un tamaño óptimo de gota que se corresponde con la velocidad de agitación de 300 r.p.m.

5.4 INFLUENCIA DEL OXIDANTE

5.4.1 ESTUDIO DEL TIPO DE OXIDANTE

La esencia del Proceso Wacker Estándar es la existencia del proceso de reoxidación para el Pd^0 usando cloruro de cobre como cocatalizador. Las sales de cobre (II) son buenos agentes reoxidantes, pero generan la cloración de los compuestos carbonílicos, por ejemplo el cloroacetilaldehído, y las clorhidrinas, las cuales se forman en la reacción del etileno con cloruro de paladio y cloruro de cobre [48], de manera que se han estudiado un gran número de posibles reoxidantes. De estos estudios se extraen resultados tales como que si el cloruro de cobre se pretrata con oxígeno, no tiene lugar la cloración de las cetonas. Se ha investigado la posibilidad de sustituir el cloruro de cobre por sales tales como el nitrato de cobre [4] y el acetato de cobre y otros reactivos como la benzoquinona, usada por primera vez por Moiseev y col. [6].

De acuerdo con los resultados de Melgo y col. [83] el uso de peróxidos parece acelerar la cinética de oxidación. Por otro lado, la facilidad del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para reoxidar el Pd^0 en la oxidación del etileno ha sido ampliamente estudiada [22], al igual que el uso del tert butil hidroperoxido (TBHP) [22, 23]. El Proceso Wacker Modificado en el que se basa la presente investigación utiliza el tert butil hidroperóxido (TBHP) como oxidante de la olefina. Al ser un peróxido, se pensó en la posibilidad de sustituirlo por otro que hiciera el proceso más rentable, de manera que se llevaron a cabo experimentos con H_2O_2 [82].

Se llevaron a cabo reacciones de oxidación de la 1-olefina modelo 1-dodeceno, siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 3.2.2 y con las condiciones de reacción que se exponen en la tabla 7.

Las reacciones de oxidación se hicieron en modo discontinuo, a dos tiempos de reacción (2 y 18 horas) con cada uno de los dos oxidantes. Una vez analizadas por cromatografía se calcularon: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan en la tabla 7, y gráficamente en la figura 5.12 para un tiempo de reacción de 2 horas y en la figura 5.13 para un tiempo de reacción de 18 horas.

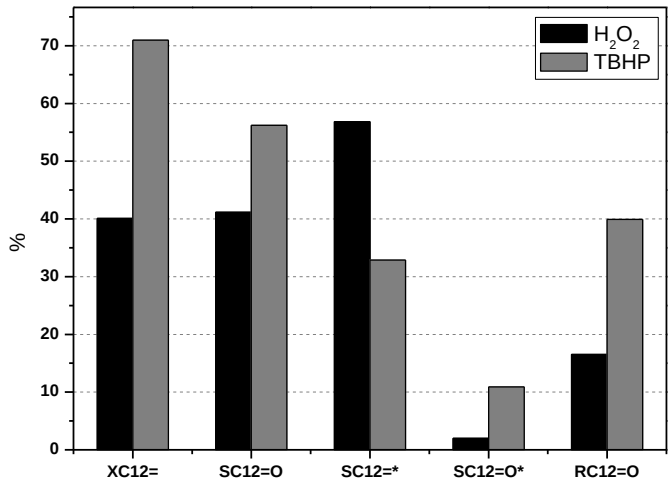


Figura 5.12. Comparación entre H_2O_2 y TBHP para un tiempo de reacción de 2 horas.

De acuerdo con la figura 5.12, se observa que para un tiempo de 2 horas, el oxidante más efectivo es el TBHP. La conversión de 1-dodeceno con TBHP es mucho mayor que la del H_2O_2 (70 frente a 40 %). Por otra parte, los resultados de selectividad indican claramente una mayor selectividad a 2-dodecanona (56 frente 41 %) y a oxigenados (10 %). Asimismo, la selectividad a isómeros es bastante inferior (33 frente a 57 %). El rendimiento a metil cetonas con TBHP supera ampliamente al del H_2O_2 (40 frente a 17 %)

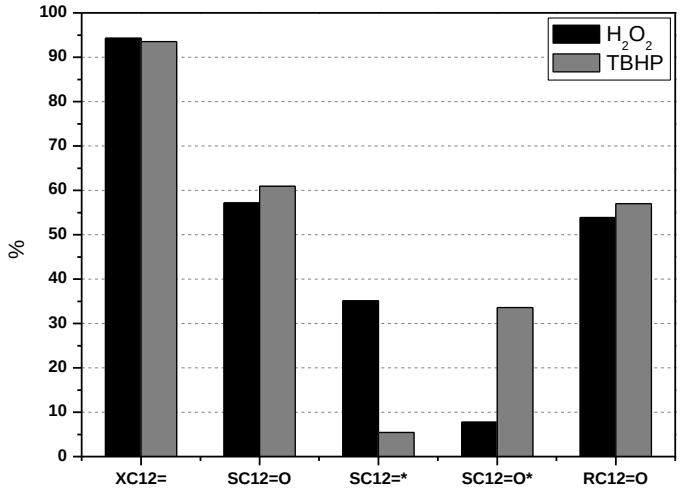


Figura 5.13. Comparación entre H_2O_2 y TBHP para un tiempo de reacción de 18 horas.

Continuando con el estudio, cuando la reacción se lleva a cabo a un tiempo de 18 horas (figura 5.13), las conversiones prácticamente se igualan para ambos peróxidos, alcanzándose un valor medio de 94 %. Las selectividades hacia la metil cetona se aproximan igualmente, pero con el TBHP siguen siendo ligeramente superiores, un 61 % frente a un 57 %; su rendimiento es un poco mayor con TBHP y se sitúa alrededor del 58 %.

En cuanto a los isómeros, como ya se preveía [24], cuando se usa el H_2O_2 existe claramente más isomerización del doble enlace. De este modo, la selectividad a isómeros cuando se emplea el TBHP es de un escaso 5,4 % mientras que con H_2O_2 supera el 30 %. Por otro lado, con TBHP se obtienen muchos más isómeros oxigenados (33,6 %) frente a un reducido 7,7 % con H_2O_2. Esto nos hace deducir que el TBHP tiene mayor facilidad que el H_2O_2 para oxidar los isómeros del doble enlace, formados en los primeros instantes de la reacción, hacia isómeros oxigenados. Se conoce que el TBHP puede formar complejos con sales de paladio tales como el $[CF_3CO_2PdOO\text{-}t\text{-}Bu]_4$ que poseen propiedades oxidantes [24].

Los resultados indican que el TBHP tiene mayores propiedades oxidantes que el H_2O_2 en este sistema. Sin embargo, a tiempos largos, se observa que la conversión y selectividad a metil cetona en presencia de TBHP y H_2O_2 son similares, por lo que, dado el menor coste del H_2O_2, podría seleccionarse este reactivo. No obstante, si el interés es el total de productos oxidados, el TBHP es la opción elegida incluso a tiempos largos de operación.

De esta parte de la investigación se extraen las siguientes conclusiones:

- A tiempos cortos de reacción, la oxidación del 1-dodeceno transcurre de manera más efectiva si se utiliza como oxidante el TBHP, ya que la conversión, selectividad y rendimiento a metil cetona e isómeros oxigenados son mayores.

- A tiempos largos, la conversión y selectividad a metil cetona con ambos oxidantes se igualan, pero la selectividad a isómeros oxigenados es mucho mayor con TBHP.

- El H_2O_2 tiene menos capacidad para oxidar los isómeros del doble enlace, que es la razón por la que la selectividad a isómeros oxigenados sea menor en este caso, 7,7 frente a 33,6 % para el TBHP. Por lo tanto, en la oxidación mediante el Proceso Wacker Modificado, la mejor elección como agente oxidante es el TBHP.

5.4.2 ADICIÓN DEL TBHP EN DOS ETAPAS

Estudios anteriores descritos en bibliografía y que están basados en el Proceso Wacker, usaban un método consistente en la adición del oxidante en dos etapas, es decir, la mitad de la cantidad necesaria al principio de la reacción, y el resto una vez transcurrida la primera hora [84]. De esta manera, aumentaba la selectividad a la metil cetona en la oxidación del ciclohexeno.

Por esta razón, se estudió la posibilidad de aplicar este procedimiento en el Proceso Wacker Modificado en el que está basada la presente investigación. Para ello, se realizó un experimento de oxidación de 1-dodeceno, de 2 horas de duración,

adicionando la mitad del TBHP en el primer instante, y el resto una vez transcurrida la primera hora de reacción. Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 8.

Finalizado el experimento, se cuantificaron los productos de reacción mediante cromatografía de gases. Se calcularon los valores de $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$. Se comparan estos resultados con los de otra reacción realizada a un mismo tiempo y adicionando el TBHP en una única etapa en la tabla 8 y en la figura 5.14.

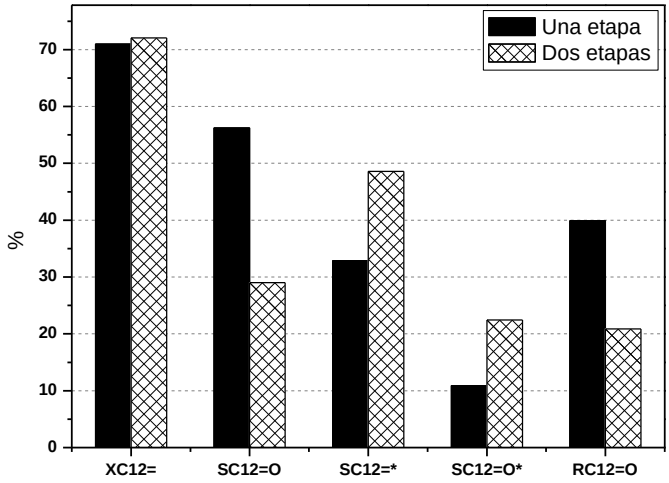


Figura 5.14. Comparación entre la adicción de TBHP en una y dos etapas.

Observando la figura 5.14, se puede decir que ya sea de la manera tradicional, o adicionando el TBHP en dos etapas, el 1-dodeceno se convierte en extensión similar, alrededor del 71 %. Las diferencias se aprecian en las selectividades. En primer lugar, la selectividad a metil cetona es bastante superior para el caso de adición del TBHP de una sola vez (56 %), frente a únicamente un 29 % obtenido en la adición en dos etapas. Asimismo, el rendimiento a metil cetona en una sola fase dobla el conseguido si se adiciona en dos etapas (40 frente a 20 %). Por otro lado, sí se aprecia en la adición en dos fases una mayor selectividad a isómeros (49 %) e isómeros oxigenados (21 %). Esto lleva a pensar que el defecto de TBHP en los

primeros instantes de la reacción hace que esté más favorecida la isomerización del doble enlace que la oxidación a metil cetona, y que cuando se añade el TBHP restante, es tarde para que todos los isómeros de la 1-olefina reviertan, o al menos el tiempo del experimento es insuficiente, ya que una parte de ellos logra revertir, pero el resto permanecen oxidados dando lugar a isómeros oxigenados.

Como conclusión, se debe decir que en el momento de preparar el medio de reacción para la oxidación del 1-dodeceno, lo más efectivo es la adición de la totalidad del TBHP necesario en una única etapa, al comienzo del proceso.

5.4.3 TBHP ANHIDRO

El TBHP empleado en la oxidación de las 1-olefinas se encuentra en disolución acuosa del 70 % en peso. En el proceso Wacker convencional, el oxígeno incorporado a la metil cetona procede del agua [85]. Por esta razón, se plantea el estudio de la oxidación en ausencia de agua para verificar la procedencia del oxígeno que forma la metil cetona. Por ello, se realizará la oxidación utilizando TBHP anhidro en lugar de la disolución acuosa al 70 %. Las condiciones de reacción se exponen en la tabla 9.

Finalizado el experimento se cuantificaron los productos de reacción mediante cromatografía de gases. Se calcularon los valores de $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$. Se comparan estos resultados con los de otra reacción realizada a un mismo tiempo y con TBHP 70 % acuoso en la tabla 9 y en la figura 5.15.

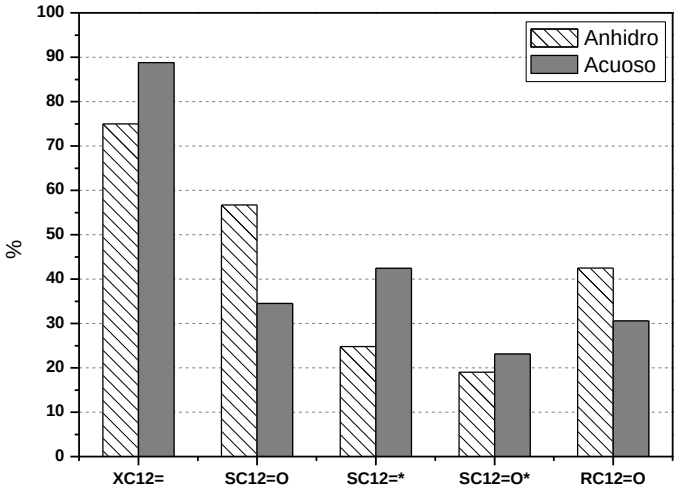


Figura 5.15. Oxidación de 1-dodeceno con TBHP acuoso y TBHP anhidro.

Se observa claramente que en presencia del TBHP anhidro sí transcurre la reacción de oxidación del 1-dodeceno, siendo su conversión bastante cercana (75 %) a la del caso del TBHP 70% acuoso (88,8 %). Cabe destacar que la selectividad a metil cetona es superior con TBHP anhidro (56,7 %) que la obtenida con TBHP acuoso (34,5 %). La cantidad de isómeros del doble enlace (24,8 %) es menor con TBHP anhidro mientras que la cantidad de isómeros oxigenados es similar (20 % aprox.).

Estos resultados sugieren que el oxígeno incorporado a la 1-olefina procede del TBHP, dado que es la única fuente posible, estando además de acuerdo con Mimoun y col. [51] y con Cornell y Sigman [55], quienes observaban en sus experimentos de oxidación del estireno con TBHP que la mayoría del oxígeno incorporado provenía del TBHP (80 %) y no del agua.

Para explicar la formación de los distintos productos oxigenados, se ha postulado el siguiente mecanismo (figura 5.16), basado en el propuesto por Mimoun y col. [51].

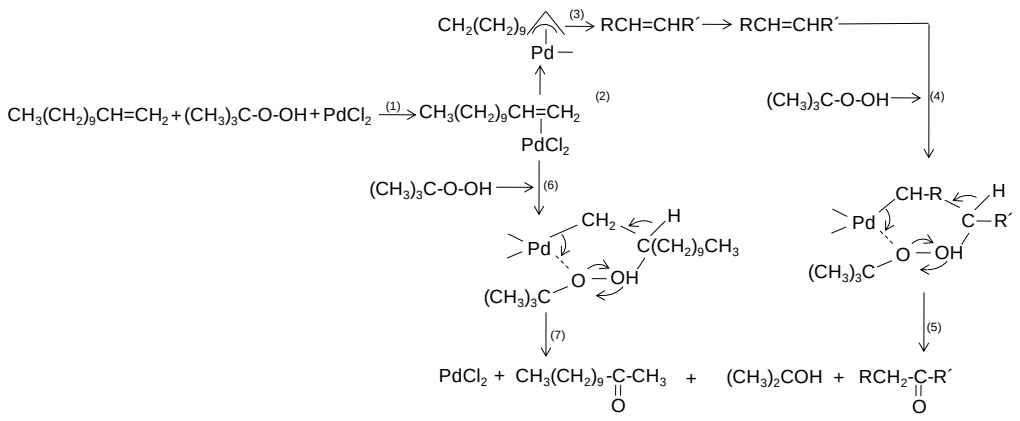


Figura 5.16. Mecanismo de reacción.

La etapa 1 consiste en la complejación de la 1-olefina con el complejo de Pd. Posteriormente, la etapa 2 da lugar a la aparición de especies de alquilpaladio, que son las responsables de la formación de los distintos isómeros de 1-dodeceno (3). El paso 4 implica la incorporación del hidroperóxido de tert butilo dentro del complejo de Pd, formando un complejo de peróxido de paladio de cinco miembros similar al producido en la cetonización de olefinas terminales si se emplean complejos peroxo de rodio. Éste es seguido de un cambio 1, 2 de hidruro, y la liberación del tert butanol y el producto deseado. El paso 6 es similar al 4 pero esta vez el complejo de peróxido de paladio se forma con 1-dodeceno en lugar de sus isómeros, dando lugar a 2-dodecanona. En este mecanismo no tiene lugar la reducción del paladio, lo que supone una ventaja importante del proceso Wacker modificado propuesto.

En el caso del TBHP acuoso, este mecanismo transcurre simultáneamente al convencional, con incorporación del oxígeno procedente del agua y reoxidación del Pd por el TBHP, de acuerdo con el siguiente esquema de reacciones.

$$CH_3(CH_2)_9CH{=}CH_2 + H_2O + PdCl_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_9COCH_3 + Pd^0 + 2HCl$$

$$(CH_3)_3COOH + Pd^0 + 2HCl \longrightarrow PdCl_2 + (CH_3)_3COH + H_2O$$

Mediante iodometría, tal y como se puede ver en la tabla 31 se determinó la relación TBHP consumido/moles de productos oxigenados, obteniéndose un valor alrededor de 1,1. Esto apoya los mecanismos propuestos, considerando el error experimental y la descomposición del TBHP por el paladio.

A pesar de los mejores resultados que ofrece el TBHP anhidro, en el presente trabajo se optó por trabajar con TBHP acuoso al 70 %, tanto por motivos económicos (menor coste) como por motivos de seguridad, dada la peligrosidad inherente a los peróxidos.

5.4.4 REACCIÓN BLANCO SIN TBHP

Para confirmar que el TBHP realiza la oxidación del paladio, se llevó a cabo un experimento sin adicionar TBHP, aunque sí se introdujo la 1-olefina y el 30 % de agua habitual que acompaña al TBHP.

Al iniciarse el experimento, todo el medio de reacción se coloreó de negro, lo cual indica la formación de negro de paladio (Pd^0) de acuerdo con la reacción siguiente:

$$CH_3(CH_2)_9CH{=}CH_2 + H_2O + PdCl_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_9COCH_3 + Pd^0 + 2HCl$$

Al no existir ningún reoxidante en el medio de reacción, este Pd permanece como Pd^0, incapaz de continuar la reacción, interrumpiéndose el ciclo catalítico.

A continuación se adicionó el TBHP, y el medio de reacción volvió al color anaranjado inicial, señal de la formación de Pd^{+2} y por tanto, de la reoxidación del Pd.

La reacción que tiene lugar será la siguiente:

$$(CH_3)_3COOH + Pd^0 + 2HCl \longrightarrow PdCl_2 + (CH_3)_3COH + H_2O$$

Por lo tanto se puede concluir diciendo que el TBHP conduce a la reoxidación del

Pd. En adición, no se apreció la presencia de partículas de negro de Pd en suspensión, pudiéndose afirmar que la reoxidación del Pd fue total. En este sentido, es destacable el doble papel del TBHP, pues no sólo actúa como oxidante de la 1-olefina, sino que también permite que el Pd permanezca como Pd^{+2}, activo para la reacción. Ésta constituye una ventaja adicional del método Wacker propuesto en este trabajo.

5.4.5 ESTUDIO DE LA RELACIÓN ÓPTIMA TBHP/$C_{12=}$

Para determinar la relación óptima TBHP/C12=, se llevaron a cabo reacciones de oxidación de la 1-olefina modelo (1-dodeceno), siguiendo el procedimiento experimental explicado en el apartado 3.2.2 y variando esa relación molar. Las condiciones de reacción se exponen en la tabla 10.

Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía se han calculado: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan en la tabla 10 y en la figura 5.17.

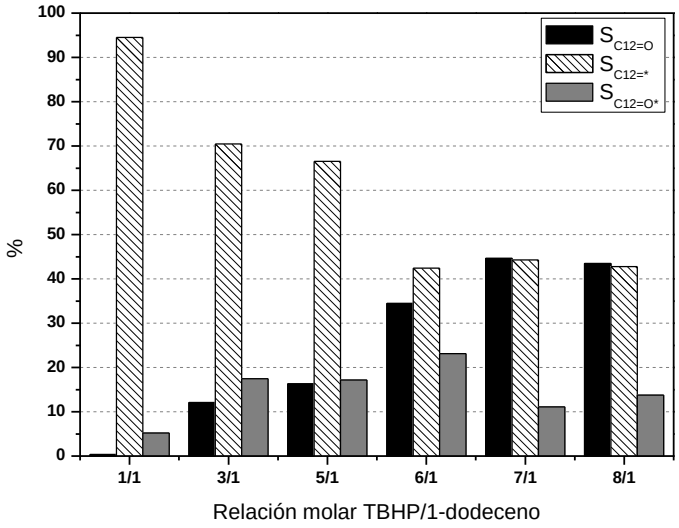


Figura 5.17. Selectividades en la oxidación de 1-dodeceno con distintas relaciones TBHP/olefina

En la figura 5.17 se observa la influencia de la razón molar TBHP /1-dodeceno en las selectividades a los distintos productos de la reacción. Las tendencias de las selectividades hacia los isómeros del 1-dodeceno y hacia la 2-dodecanona siguen tendencias opuestas. La selectividad hacia los isómeros de la 1-olefina descienden desde un 94,5 % para la razón molar 1/1 hasta un 42,4 % para la razón molar 6/1, permaneciendo casi constante desde este valor hasta la razón de 8/1. La selectividad hacia la 2-dodecanona aumenta desde un mínimo de 0,4 % (1/1) hasta un destacable 44,6 % (7/1). En contraste, la selectividad hacia los isómeros oxigenados alcanza su máximo (23,1 %) para la razón molar de 6/1. Con todo esto se podría afirmar que el óptimo en la razón molar [TBHP] / [1-dodeceno] se encuentra en el intervalo 7/1 – 8/1. La cantidad de isómeros se minimiza en un 40 % mientras la formación de 2-dodecanona es máxima con un valor de 44 %. La razón de este óptimo puede deberse a la mayor capacidad del TBHP para incorporarse en la esfera de coordinación del paladio al aumentar su concentración, lo cual reduce la extensión de la reacción de isomerización. Además, podría tener lugar la formación de ciertos complejos de reacción [TBHP-paladio] de estequiometría desconocida.

En la figura 5.18 se representa la conversión y el rendimiento obtenido en la reacción de oxidación de 1-dodeceno con distintas relaciones TBHP/C12=. Observando ésta, se puede decir que no existen grandes variaciones en la conversión del 1-dodeceno para las diferentes relaciones molares ensayadas, situación que no se repite en el caso del rendimiento a metil cetona. En este caso se observa un máximo para la relación 7/1, lo que corrobora lo anteriormente comentado.

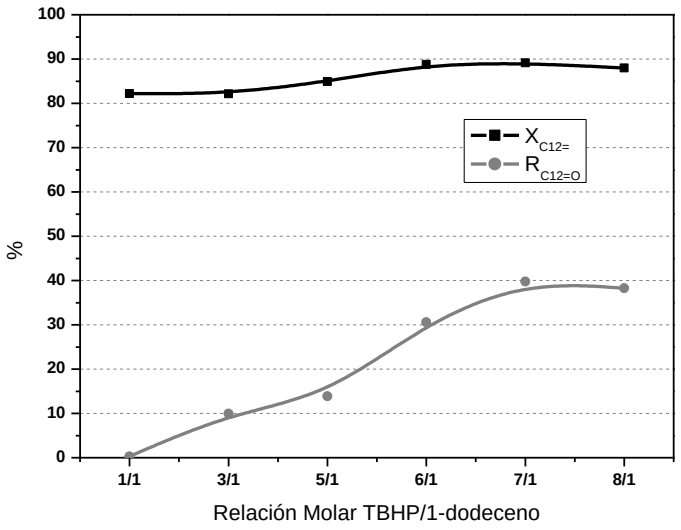


Figura 5.18. Conversión y rendimiento en la oxidación de 1-dodeceno con distintas razones TBHP/olefina

Sin embargo, el principal objetivo de la presente investigación, no es únicamente maximizar la producción de metil cetona, sino que se busca que ésta vaya acompañada de un máximo total de oxigenados, es decir, de metil cetona e isómeros oxigenados. Por lo tanto, si observamos la figura 5.19, donde se representa la selectividad total a compuestos oxigenados, vemos que esta situación ya ocurre para la relación molar 6/1, manteniéndose prácticamente constante de ahí en adelante.

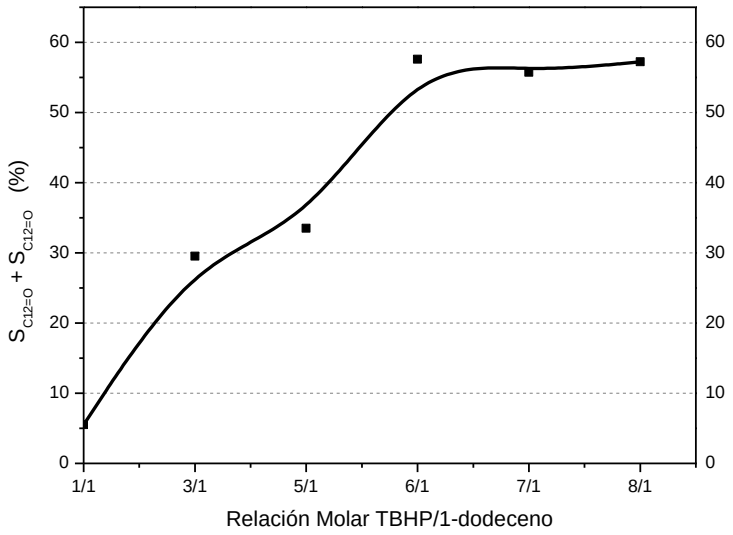


Figura 5.19. Selectividad total a compuestos oxigenados en la oxidación de 1-dodeceno con distintas razones TBHP/olefina.

Por lo tanto, y a la vista de los resultados, para los siguientes estudios que se realicen en la presente investigación, se utilizará la relación molar TBHP/1-olefina de 6/1.

5.4.6 OXIDACIÓN CON AIRE

El Proceso Wacker Estándar estudiado en la bibliografía [30] basa su oxidación en el oxígeno del aire, de manera que se quiso estudiar esta posibilidad en el Proceso Wacker Modificado en la presente investigación. Así, se llevaron a cabo las reacciones de oxidación de la manera habitual, pero sustituyendo el TBHP por aire que se burbujeaba en el seno de la mezcla de reacción. La instalación experimental fue la misma, y se le acopló al reactor una conducción con un difusor que introducía aire directamente en el interior de la mezcla de reacción. Para llevar a cabo este estudio se realizaron experimentos con dos caudales distintos de aire, con las condiciones que se presentan en la tabla 11. El sistema catalítico fue PdCl2 y CuCl2 (Proceso Wacker Estándar) y se siguió empleando como disolvente el acetonitrilo.

Una vez analizados los productos de reacción, no se puede extraer ninguna conclusión positiva, ya que no tuvo lugar la oxidación de la 1-olefina, como bien se puede observar en las figura 5.20 para un caudal de 1 ml/min y en la figura 5.21 para un caudal de 45 ml/min, ya que no se observa ninguno de los productos de reacción deseados (los productos oxigenados aparecerían alrededor del minuto 12).

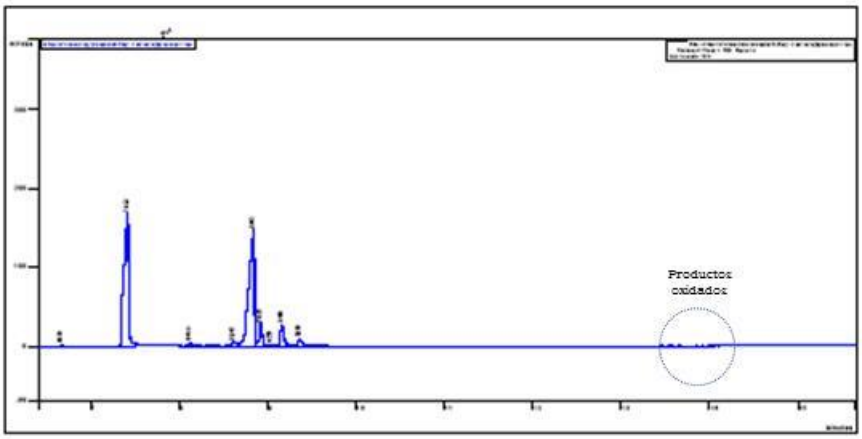


Figura 5.20. Cromatograma de la mezcla producto de oxidación con 1 ml/min de aire.

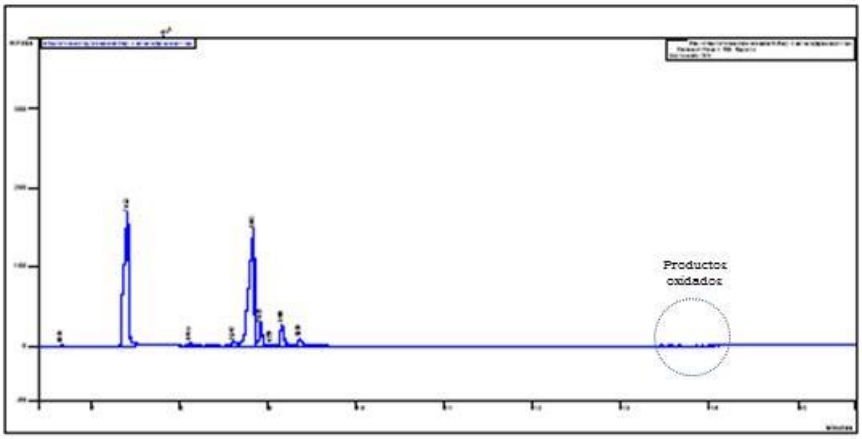


Figura 5.21. Cromatograma de la mezcla producto de oxidación con 45 ml/min de aire.

En ninguno de los dos casos aparecieron las señales representativas de la

oxidación de la 1-olefina, es decir, en el intervalo de tiempo correspondiente a la metil cetona (12,7 min) y a los isómeros oxigenados (11,7-13,7 min) el cromatógrafo no presenta ninguna señal, de lo que se puede concluir que no ha habido oxidación alguna. Sí se observa, sin embargo, que algo de isomerización del doble enlace ha tenido lugar, ya que al lado de la señal correspondiente al 1-dodeceno (7,3 min) aparecen otras señales menores que se corresponden con esos isómeros.

Los resultados experimentales obtenidos indican que no se produce oxidación en el proceso Wacker empleado; el sistema catalítico empleado es incapaz de oxidar la olefina voluminosa utilizada (1-dodeceno). Asimismo, es probable que el acetonitrilo no ejerza una influencia positiva en este sistema, a diferencia de lo que sucede en el proceso Wacker modificado con TBHP. Por otra parte, el sistema de aireación utilizado es mediante burbujeo, que conduce a una concentración reducida de oxígeno en el medio de reacción. En este sentido, se considera que sería recomendable trabajar con sistemas de reacción distintos que permitan controlar la presión y donde el aire no se difunda al exterior, es decir, en un reactor tipo autoclave.

5.4.7 OXIDACIÓN CON AIRE BAJO PRESIÓN EN UN AUTOCLAVE. REACCIÓN WACKER TRADICIONAL

Debido a las dificultades presentadas por la instalación empleada de manera habitual al tratar de usar aire como oxidante, la siguiente etapa consistió en realizar las oxidaciones en un reactor tipo autoclave, en el cual se controlan agitación, temperatura y presión. Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 11.

Se llevó a cabo la oxidación de la 1-olefina modelo 1-dodeceno, estando formado en esta ocasión el sistema catalítico por $PdCl_2$ y $CuCl_2$ [86].

Transcurrido el tiempo de reacción, se analizó una muestra de la manera habitual, por cromatografía, siendo los resultados del experimento negativos, es decir, tampoco ocurrió la oxidación. Se repitió por tanto el proceso, incluyendo ahora en

el medio de reacción agua, ya que tal y como se estudió en el apartado 5.4.4, el oxígeno responsable de la oxidación no procedía del agua, sino del TBHP, aunque sí se vio que ésta intervenía aumentando la oxidación de los isómeros del doble enlace. Por lo tanto, debido a que con la presencia del oxígeno del aire no tiene lugar la oxidación, se introdujo agua como reactivo. Sin embargo, hay que comentar, que aun así, la reacción no fue exitosa, no se observó la presencia de ningún compuesto oxidado.

5.5 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCIÓN

Se llevaron a cabo reacciones de oxidación de dos 1-olefinas modelo, una de bajo peso molecular (1-dodeceno) y otra con peso molecular superior (1-octadeceno), mediante el Proceso Wacker Modificado, mencionado en el apartado 2.3.3, con la finalidad de estudiar la influencia del tiempo en el transcurso de la reacción.

5.5.1 1-DODECENO

Las reacciones fueron realizadas en la instalación y según los procedimientos descritos en los apartados 3.2.1 y 3.2.2, respectivamente. Se hicieron en modo discontinuo, a distintos tiempos de reacción y a una temperatura de 40 ºC y con las condiciones estándar de reacción, las cuales se presentan en la tabla 12, al igual que los resultados obtenidos por cromatografía de los siguientes parámetros: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$.

La evolución con el tiempo de la conversión del 1-dodeceno se puede ver en la figura 5.22 y de las selectividades a los distintos productos en la figura 5.23.

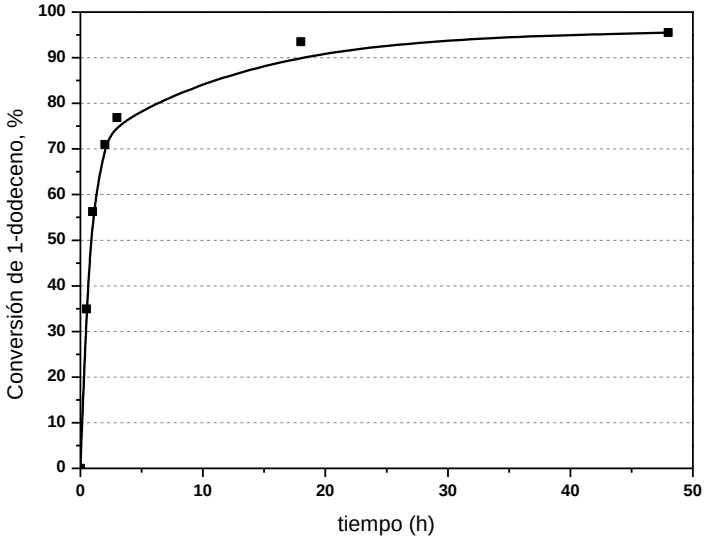


Figura 5.22. Evolución de la conversión del 1-dodeceno ($X_{C12=}$) con el tiempo.

Del análisis de la figura 5.23 se deduce que la reacción presenta una cinética muy rápida desde el principio, dado que en la primera media hora ya se obtiene un valor de conversión de aproximadamente el 35 %. Después, la reacción empieza a hacerse más lenta y se puede considerar completa a partir de las 18 horas, momento a partir del cual la conversión llega a su valor máximo, de aproximadamente 95 %.

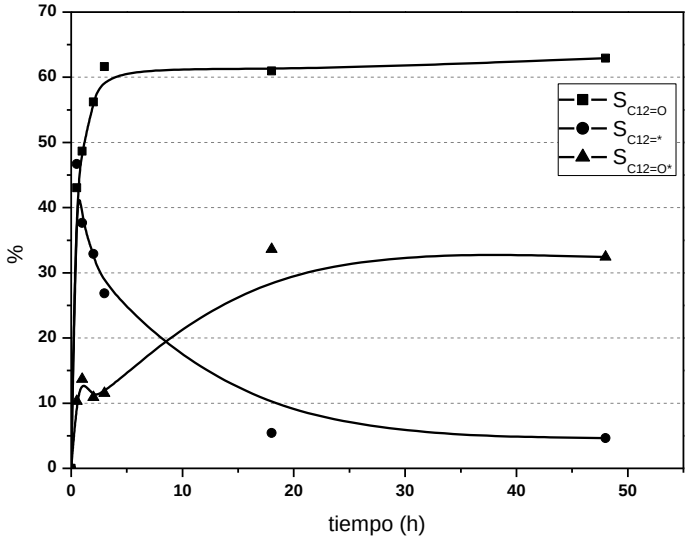


Figura 5.23. Evolución de las selectividades a metil cetona ($S_{C12=O}$), isómeros de la olefina ($S_{C12=*}$) e isómeros oxigenados ($S_{C12=O*}$) con el transcurso del tiempo de reacción.

Se observa que entre la conversión y la selectividad a metil cetonas existe una tendencia similar. En los primeros momentos de la reacción se alcanza un valor alto de esta variable, 43 % en media hora, para después aumentar y hacerse prácticamente constante a partir de las 4 horas, alcanzando el valor de 63 % que se mantiene constante hasta finalizar el experimento. En cuanto a la selectividad a isómeros del doble enlace, ésta empieza siendo elevada, 46 % en la primera media hora, incluso superior a la de la metil cetona, sin embargo, se aprecia una disminución con el paso del tiempo hasta alcanzar un valor de aproximadamente 5 % después de 48 horas. La razón es que existe una competencia constante entre la reacción de oxidación y la de isomerización, siendo la segunda más rápida y además reversible, como se puede ver en el esquema presentado en la figura 5.24.

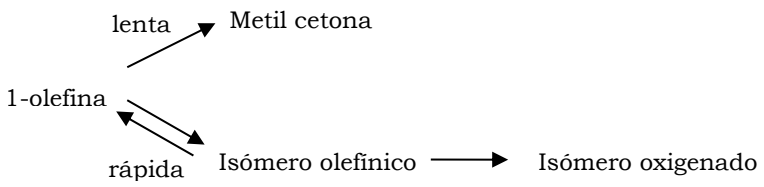


Figura 5.24. Competencia entre la reacción principal y la secundaría de isomerización del doble

Existe otra reacción secundaria, que consiste en la producción de isómeros oxigenados, los cuales son mezclas de cetonas internas [87], procedentes de los isómeros del 1-dodeceno que también sufren la reacción de oxidación. En la figura 5.23 se observa como la selectividad a isómeros oxigenados aumenta con el tiempo, estabilizándose a partir de las 20 horas de reacción. La mayor proporción de los isómeros del doble enlace formados a tiempos cortos, con el transcurso de la reacción, o bien revierten hacia la 1-olefina inicial oxidándose para generar la metil cetona, o son oxidados generando los isómeros oxigenados.

El rendimiento a metil cetona presenta similar tendencia a la conversión en cuanto a su evolución con el tiempo. Como se observa en la figura 5.25, en la primera media hora ya se obtiene un 15 %, alcanzándose un valor final del 60 % para las 48 horas de reacción.

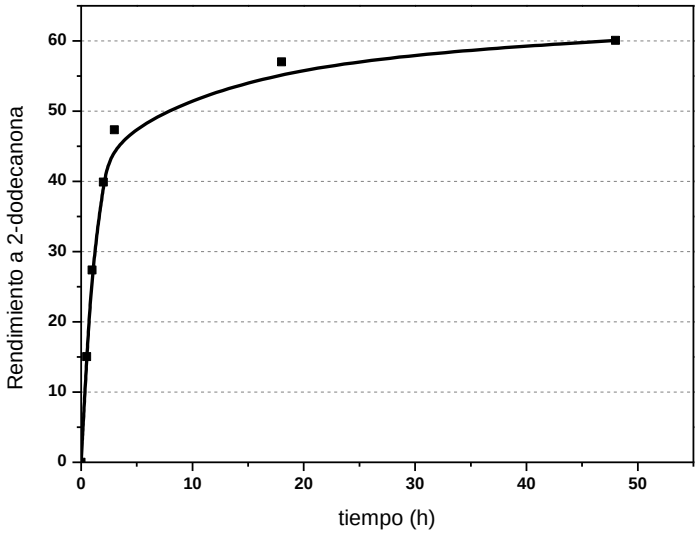


Figura 5.25. Evolución del rendimiento a 2-dodecanona ($R_{C12=O}$) con el transcurso del tiempo de reacción.

5.5.2 1-OCTADECENO

Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 13, al igual que los resultados, obtenidos por análisis cromatográfico de las siguientes variables: $X_{C18=}$, $S_{C18=O}$, $S_{C18=*}$, $S_{C18=O*}$ y $R_{C18=O}$.

Se presenta la evolución de la conversión del 1-octadeceno en la figura 5.26, de las selectividades a los productos en la figura 5.27 y del rendimiento a 2-octadecanona en la figura 5.28.

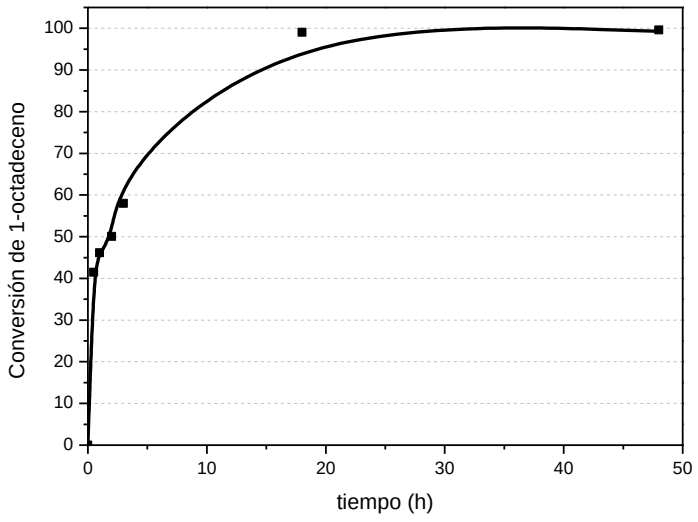


Figura 5.26. Evolución de la conversión del 1-octadeceno ($X_{C18=}$) con el transcurso del tiempo de reacción.

De la figura 5.26 se puede extraer la conclusión de que la reacción, al igual que ocurría en el caso del 1-dodeceno, presenta una cinética muy rápida desde el principio, incluso superior, ya que en la primera media hora ya se obtiene un valor de conversión de un 44 %, por encima del 35 % del 1-dodeceno. A partir de las 18 horas, la reacción empieza a hacerse más lenta y se puede considerar completa, llegando la conversión a su valor máximo de 99 % para las 24 horas.

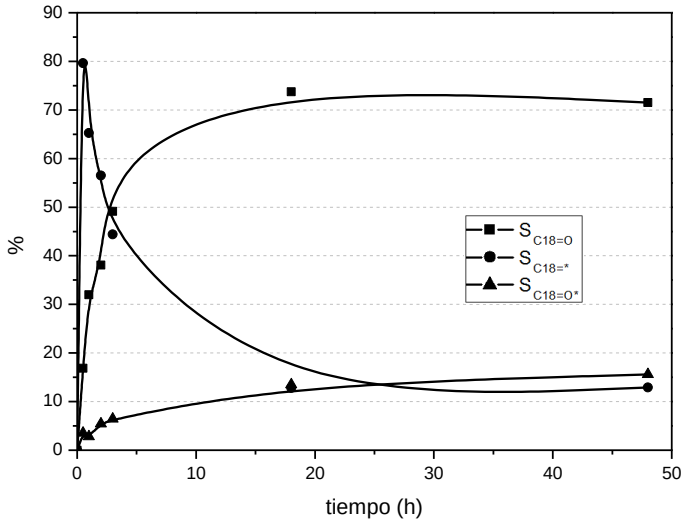


Figura 5.27. Evolución de las selectividades a metil cetona ($S_{C18=O}$), isómeros de la olefina ($S_{C18=*}$) e isómeros oxigenados ($S_{C18=O*}$) con el transcurso del tiempo de reacción.

En la figura 5.27 se observa una tendencia similar entre la conversión y la selectividad a la metil cetona, como también ocurría en el caso del 1-dodeceno, aunque en los primeros instantes de la reacción se alcanzan valores menores de selectividad, 16 % en el caso del 1-octadeceno y 43 % para el 1-dodeceno, en la primera media hora. Sin embargo, a tiempos largos, la selectividad a metil cetona para el 1-octadeceno es mayor, a las 18 horas de reacción se obtiene un 71 % frente al 61 % que se obtenía con el 1-dodeceno.

En cuanto a la selectividad a isómeros del doble enlace, hay que destacar que ésta empieza siendo alta, aproximadamente un 80 %, en la primera media hora, bastante superior a la de la metil cetona (16 %). Con el transcurso del tiempo, va disminuyendo hasta llegar a un valor mínimo de 13 %, siendo en todo momento los valores de esta selectividad superiores a los obtenidos en la oxidación del 1-dodeceno. La razón de la disminución, al igual que en el caso de la otra olefina modelo, es la competencia entre las reacciones de oxidación e isomerización.

La selectividad a isómeros oxigenados empieza teniendo valores pequeños, y va aumentando lentamente con el transcurso de la reacción, alcanzado un valor final de 15 %, bastante inferior al alcanzado para el 1-dodeceno en las mismas condiciones.

Como cabía esperar, el rendimiento a metil cetona presenta similar evolución que la conversión y selectividad, ya que es un parámetro que se obtiene combinando los dos anteriores (figura 5.28). Aumenta rápidamente para tiempos cortos, para estabilizarse en un valor final de 71 %. Se observa que el rendimiento a metil cetonas es un 10 % superior al correspondiente al 1-dodeceno.

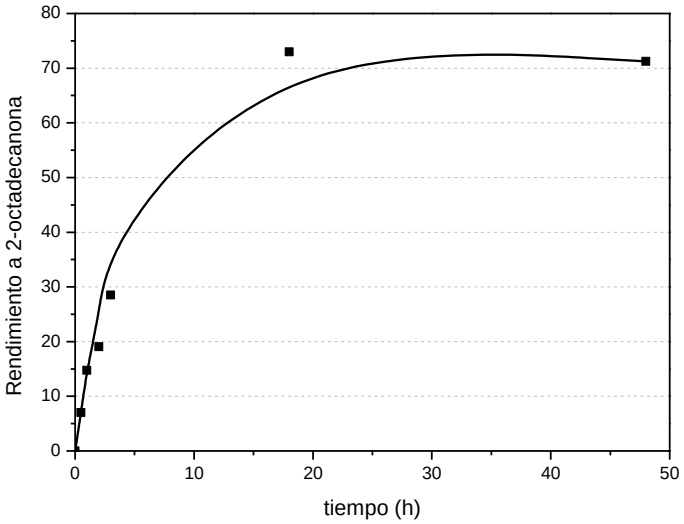


Figura 5.28. Evolución del rendimiento a metil cetona ($R_{C18=O}$) con el transcurso del tiempo de reacción.

Por lo tanto, este sistema parece especialmente adecuado para la oxidación de olefinas pesadas pues, a diferencia de los sistemas Wacker convencionales, el rendimiento no disminuye con el aumento del peso molecular de la 1-olefina estudiada. Los problemas de insolubilidad, normalmente asociados a los sistemas Wacker convencionales, así como la migración del doble enlace que provoca la isomerización, no parecen ser una barrera en el caso del sistema Wacker modificado para obtener alto rendimiento a metil cetona.

Finalmente, si se compara el comportamiento de ambas 1-olefinas modelo, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Ambas presentan cinéticas de oxidación muy rápidas, aunque el 1-dodeceno se oxida más rápidamente.

- A tiempos largos de operación las conversiones en ambos casos son muy similares (próximos al 100 %), siendo ligeramente superiores las del 1-octadeceno.

- Se alcanzan mayores selectividades hacia los productos de interés para el caso de la 1-olefina más pesada, es decir, para el 1-octadeceno a tiempos largos de reacción.

- La reacción secundaría de isomerización del doble enlace ocurre con mayor extensión en el caso del 1-octadeceno, sin embargo, la selectividad a isómeros oxigenados es inferior, de lo que se deduce que la gran cantidad de isómeros del doble enlace formados inicialmente, en su mayoría revierten hacia la 1-olefina para generar la metil cetona. Por lo tanto se puede afirmar que en el caso del 1-octadeceno está más favorecido el paso del isómero del doble enlace a la 1-olefina que en el caso del 1-dodeceno.

5.5.3 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN CON EL TIEMPO EN PRESENCIA DE ISOPROPANOL

Se realizaron algunos experimentos más empleando el isopropanol como disolvente, a distintos tiempos de reacción, con la finalidad de completar su efecto en el estudio cinético y compararlo también con el del acetonitrilo. Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 14.

Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan en la tabla 14 y en la figura 5.29.

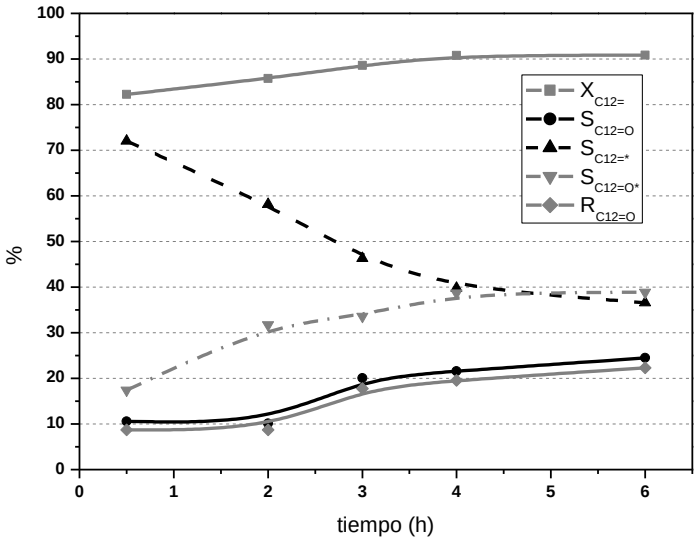


Figura 5.29. Resultados de la oxidación de 1-dodeceno usando como disolvente isopropanol.

Al igual que ocurría en el caso del uso del acetonitrilo, la cinética de oxidación del 1-dodeceno, en presencia del isopropanol es muy rápida. En la primera media hora de reacción ya se alcanza una conversión alta (82 %), para seguir aumentando levemente hasta alcanzar un valor máximo de 90 %. En cuanto a la selectividad a la metil cetona, es bastante baja en comparación con lo que ocurría cuando se realizaba la oxidación en presencia de acetonitrilo, y por lo tanto, el rendimiento también lo es. Sin embargo, la tendencia también es ascendente, llegándose a un valor máximo de selectividad del 24,5 %. La selectividad a isómeros de la 1-olefina disminuye con el tiempo de reacción, desde un 72 % hasta aproximadamente un 37 %, mientras que la selectividad a isómeros oxigenados aumenta, pasando de un 17 % a un 39 % tras 6 horas de reacción. Al ir pasando el tiempo, los isómeros de la 1-olefina revierten hacia la 1-olefina de partida, la cual es oxidada a metil cetona, razón por la cual va aumentando su producción. Por otro lado, los isómeros del doble enlace son oxidados parcialmente generando el aumento de los isómeros oxigenados.

Por lo tanto, a pesar de ser un disolvente en cuya presencia la reacción presenta una evolución similar que cuando se realiza en acetonitrilo, los resultados son inferiores, lo que no justificaría el planteamiento de un cambio en este sentido.

5.6 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

5.6.1 1-DODECENO

Se llevaron a cabo reacciones de oxidación de la 1-olefina modelo 1-dodeceno, mediante el Proceso Wacker Modificado, mencionado en el apartado 2.3.3 con la finalidad de estudiar la influencia de la temperatura. Éstas se hicieron en modo discontinuo, a distintos tiempos de reacción y con diferentes temperaturas.

Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 15, al igual que los siguientes parámetros: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$. A continuación se representa su evolución con el tiempo en las figuras 5.30, 5.31, 5.32, 5.33 y 5.34.

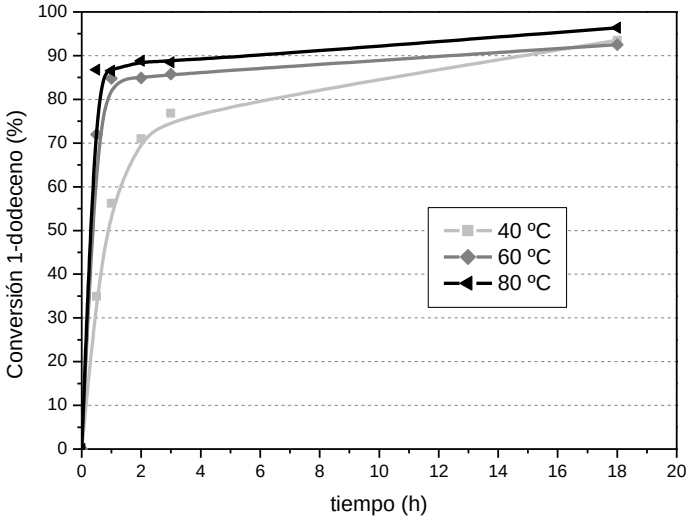


Figura 5.30. Resultados de conversión ($X_{C12=}$) en la oxidación de 1-dodeceno a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C).

Como se observa en la figura 5.30, la conversión del 1-dodeceno muestra la misma evolución para las tres temperaturas de reacción estudiadas. Comienza siguiendo una cinética muy rápida, alcanzando conversiones entre 60-85 % aproximadamente para una hora de reacción, según la temperatura considerada. Después, desde las 3 horas hasta el final del tiempo de reacción, la conversión se

estabiliza alcanzándose valores finales superiores al 90 %. Cabe destacar que las mayores conversiones se alcanzan cuando la reacción se lleva a cabo a 80 °C, seguido de los valores a 60 °C y finalmente de los de 40 °C, es decir, al aumentar la temperatura aumenta también la conversión para tiempos inferiores a 16 horas.

La selectividad hacia la metil cetona, tal y como se en la figura 5.31, aumenta con el transcurso de la reacción en todos los casos, siendo menor cuanto mayor es la temperatura, ocurriendo esto de acuerdo con anteriores estudios sobre el Proceso Wacker Tradicional [1]. De este modo, después de 18 horas de reacción se alcanza un 60 % de selectividad a metil cetona para la reacción desarrollada a 40 °C, y que disminuye a un 50 % a 60 y 40 ºC. El efecto de la temperatura sobre la selectividad se aprecia más a tiempos cortos, pues a 3 horas la selectividad es de un 60 % a 40 ºC y sólo un 44 y 33 % a 60 y 80 ºC, respectivamente.

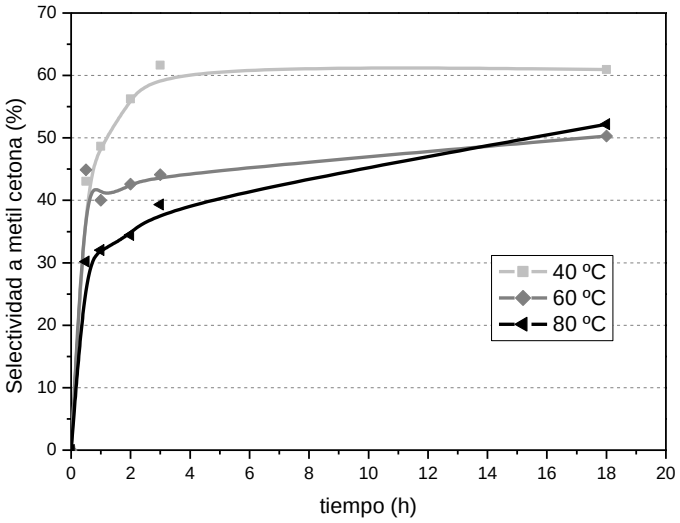


Figura 5.31. Resultados de selectividad a metil cetona en la oxidación de 1-dodeceno a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C).

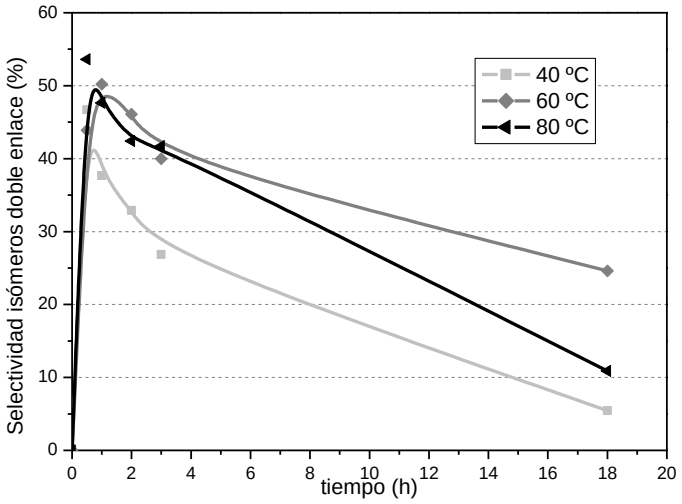


Figura 5.32. Resultados de selectividad a isómeros de la 1- olefina en la oxidación de 1-dodeceno a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C).

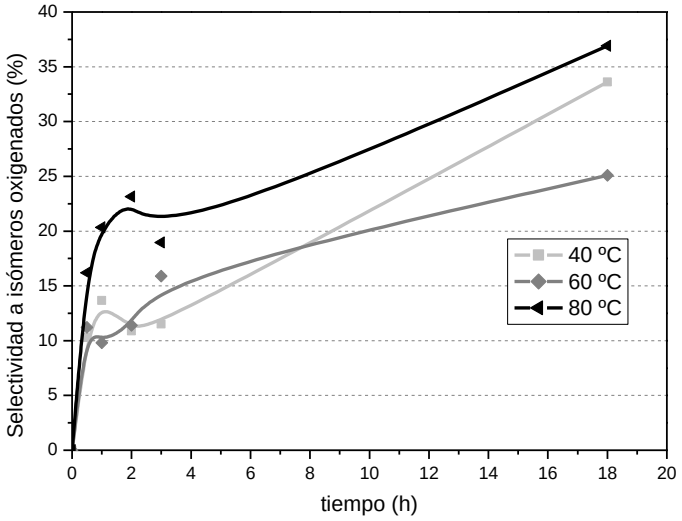


Figura 5.33. Resultados de selectividad a isómeros oxigenados en la oxidación de 1-dodeceno a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C).

Al comienzo de la reacción, tiene mucha influencia la isomerización del doble enlace (figura 5.32), de hecho son los principales isómeros generados, siendo su selectividad incluso superior a la de la metil cetona. Así, se observa un máximo de selectividad en la isomerización tras aproximadamente 1 hora de reacción, de un 40-50 %. Posteriormente, conforme la reacción avanza, estos isómeros disminuyen ya que por un lado, como se ha comentado en otros apartados, parte de ellos revierten hacia la 1-olefina de partida para ser oxidados a metil cetona, y el resto son oxidados directamente generando los isómeros oxigenados (figura 5.33). El mayor descenso en la selectividad a isómeros se produce a 40 ºC, seguido de 60 y 80 ºC respectivamente, de forma que únicamente un 5 % de isómeros permanece a 40 ºC tras 18 horas de reacción. Asimismo, la selectividad a isómeros oxigenados aumenta con el tiempo de reacción siendo máxima la formación tras 18 horas de reacción a 80 ºC, seguido de 40 y 60 ºC, respectivamente. Conviene resaltar que se obtienen un destacable 36,9 % de selectividad a isómeros oxigenados tras 18 h de reacción a 80 ºC.

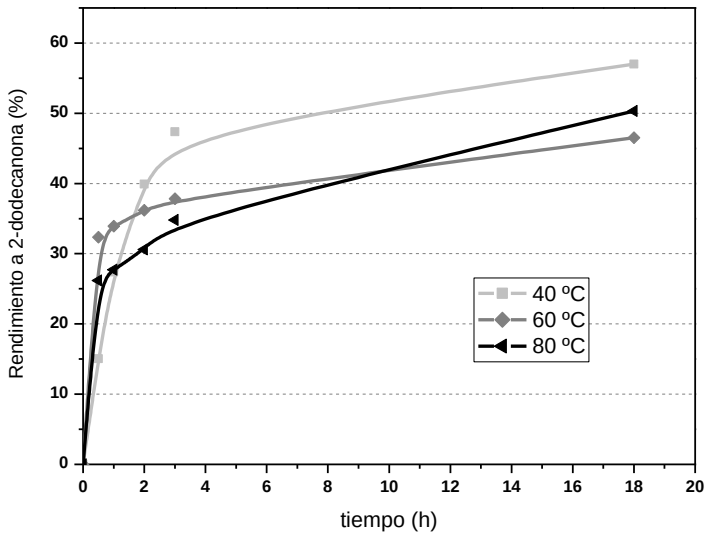


Figura 5.34. Resultados de rendimiento a metil cetona en la oxidación de 1-dodeceno a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C).

En cuanto al rendimiento a metil cetona, se puede ver en la figura 5.34 como a menores temperaturas se obtienen mayores rendimientos, lo cual se contradice con

lo investigado por Karakhanov et col. [77]. De esta forma, tras 18 horas de reacción, el rendimiento disminuye desde un 55 % a 40 ºC hasta un 45-50 % a 60-80 ºC, respectivamente.

Del estudio de la influencia de la temperatura en la oxidación del 1-dodeceno se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las altas temperaturas aumenta la conversión de 1-dodeceno, siendo motivado este aumento por la mayor extensión de la reacción secundaria de isomerización [80].

- La selectividad a metil cetona decae cuando aumenta la temperatura. La razón es la misma que en el punto anterior, al ser mayor la temperatura, está más favorecida la isomerización y por lo tanto la posterior formación de isómeros oxigenados.

5.6.2 1-OCTADECENO

Al igual que con el 1-dodeceno, se llevaron a cabo reacciones de oxidación de la 1-olefina modelo 1-octadeceno, mediante el Proceso Wacker Modificado (apartado 2.3.3) y con la finalidad de estudiar la influencia de la temperatura en la oxidación de una 1-olefina de mayor peso molecular. Una vez analizadas las reacciones por cromatografía, se han calculado los siguientes parámetros: $X_{C18=}$, $S_{C18=O}$, $S_{C18=*}$, $S_{C18=O*}$. y $R_{C18=O}$, los cuales, en tanto por ciento, se presentan en la tabla 16 y su evolución con el tiempo se representa gráficamente a continuación en la figura 5.35, figura 5.36, figura 5.37, figura 5.38 y figura 5.39.

Se observa que la conversión del 1-octadeceno aumenta con la temperatura (figura 5.35), tal y como ocurría con el 1-dodeceno. Así, tras 7 horas de reacción a 40 ºC sólo se alcanza un 70 %, mientras que a 80 ºC, se sitúa en un 95 %, después de tan solo 1 hora de reacción. Se puede afirmar por tanto que la cinética a 80ºC es bastante más rápida. Si se compara con los resultados anteriores del 1-dodeceno, se aprecia que la conversión a 40 ºC tras 7 horas de reacción es ligeramente inferior (70 % frente 80 %), lo que indica la mayor dificultad para oxidar una 1-olefina más pesada.

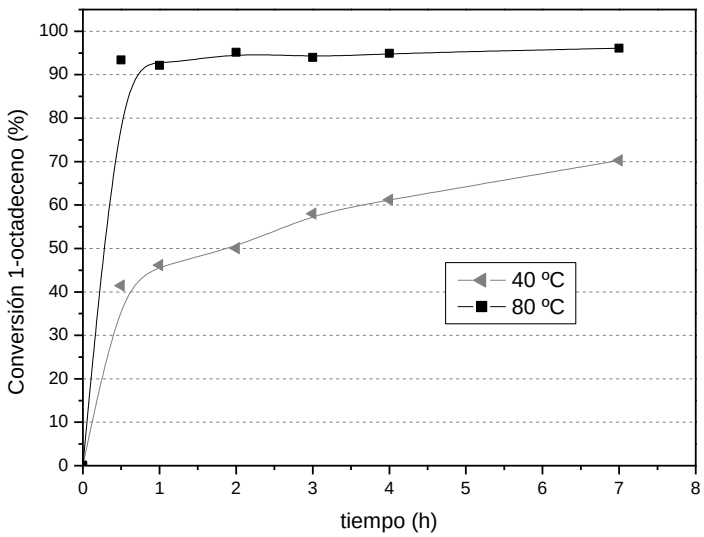


Figura 5.35. Resultados de conversión ($X_{C18=}$) en la oxidación de 1-octadeceno a diferentes temperaturas (40 y 80 °C).

En cuanto a la selectividad a 1-octadecanona (figura 5.36), se puede observar que hay una diferencia, dado que ésta aumenta con la temperatura, al revés de lo que sucedía con el 1-dodeceno. De este modo, tras 7 horas de reacción, se obtiene una selectividad a octadecanona del 56,5 y 67 % a 40 y 80 ° C, respectivamente. Una temperatura superior, en este caso, favorece la selectividad al producto deseado.

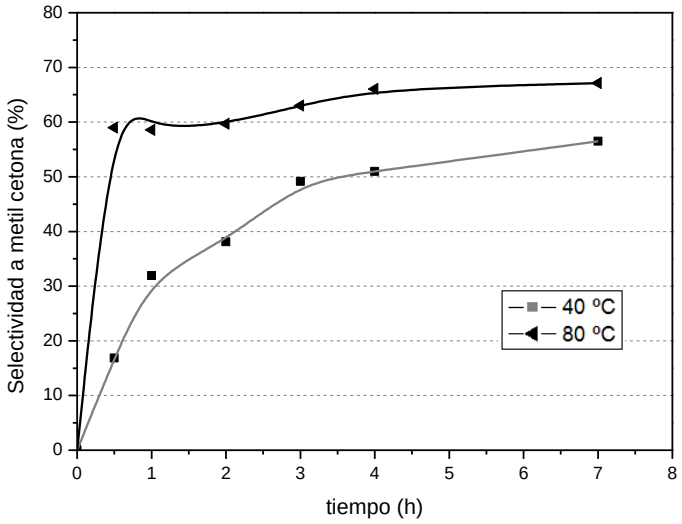


Figura 5.36. Resultados de la selectividad a metil cetona ($S_{C18=O}$) en la oxidación de 1-octadeceno a diferentes temperaturas (40 y 80 °C).

Según la figura 5.37, la producción de isómeros de la 1-olefina es muy elevada a tiempos cortos, tendencia que se viene repitiendo, pero en este caso, la mayor producción se obtiene a la menor temperatura. De esta forma, se obtienen tras 30 minutos de reacción una selectividad a isómeros de aproximadamente 80 y 36,5 % a 40 y 80 ºC, respectivamente. En cuanto a los isómeros oxigenados (figura 5.38), su selectividad es similar a lo largo de toda la reacción para las dos temperaturas, llegando a ser en torno a un 10 % tras 7 horas. Esto lleva a pensar que conforme avanza la reacción a 40 ºC, la gran cantidad de isómeros de la 1-olefina generados en los primeros instantes de la reacción revierten rápidamente hacia el 1-octadeceno de partida, sin que puedan ser oxidados hacia los isómeros oxigenados, aumentando por tanto la producción de metil cetona.

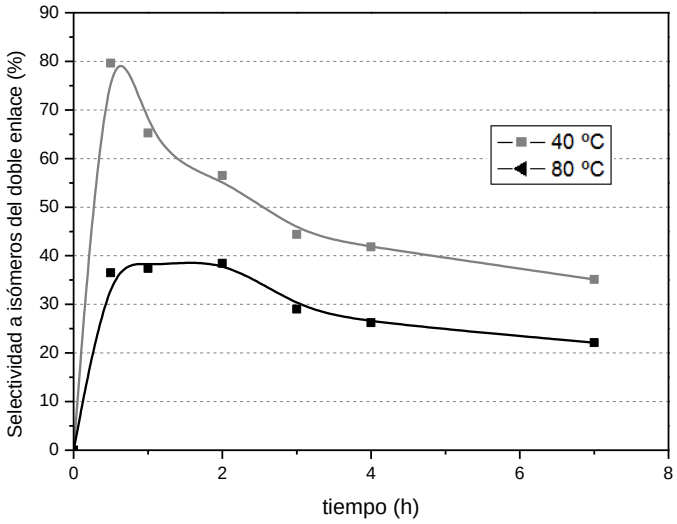


Figura 5.37. Resultados de selectividades a isómeros de la 1-olefina en la oxidación de 1-octadeceno a diferentes temperaturas (40 y 80 °C).

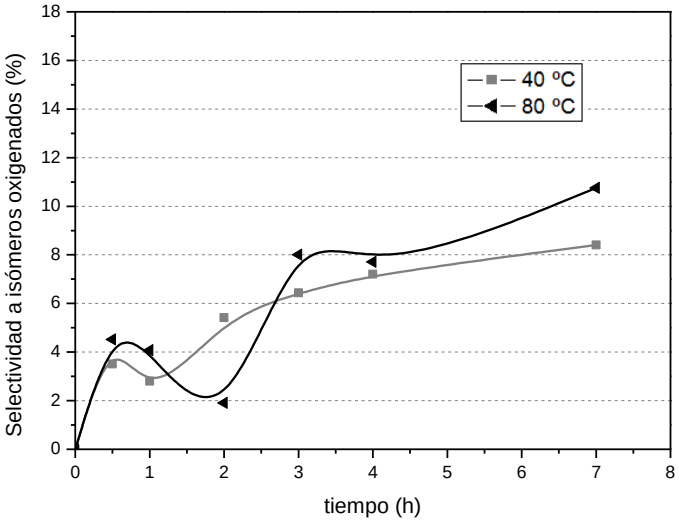


Figura 5.38. Resultados de selectividad a isómeros oxigenados en la oxidación de 1-octadeceno a diferentes temperaturas (40 y 80 °C).

La figura 5.39 muestra el rendimiento obtenido a las dos temperaturas objeto de estudio, observándose que éste aumenta con la temperatura, alcanzando un 64 % tras 7 horas de reacción a 80 ºC, mientras que a 40 ºC sólo se obtiene un 40 %.

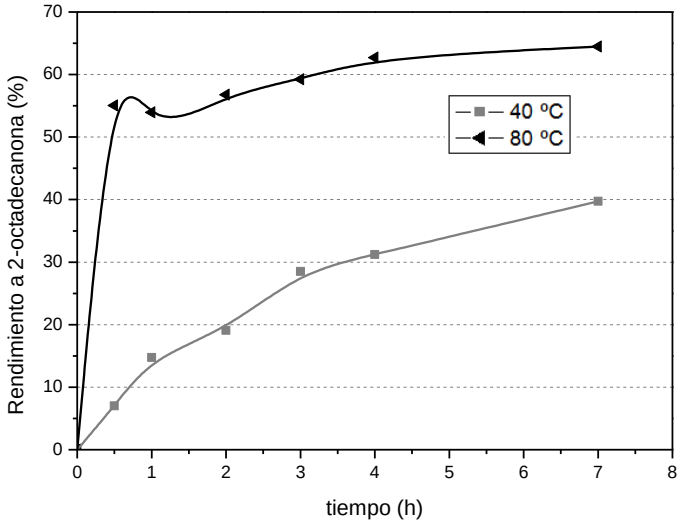


Figura 5.39. Resultados de rendimiento a metil cetona en la oxidación de 1-octadeceno a diferentes temperaturas (40 y 80 °C).

De esta parte de la presente investigación, y comparando el comportamiento observado con ambas 1-olefinas, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La temperatura no influye de la misma manera para 1-olefinas de distinta longitud de cadena.
- En el caso del 1-dodeceno las altas temperaturas favorecen la isomerización del doble enlace, en detrimento de la producción de la metil cetona, de manera que es recomendable no aumentar la temperatura de operación.
- En la oxidación del 1-octadeceno las altas temperaturas sí favorecen la obtención de metil cetona y se generan menos isómeros de la 1-olefina.

5.7 ESTUDIO DEL ORDEN DE MEZCLA

En la preparación de la reacción, como ya se indicó en el apartado 3.2.2, se explicó el orden en el que se iban añadiendo los reactivos al reactor. En primer lugar se pesa la 1-olefina de partida, después se añade el disolvente (CH_3CN) y posteriormente el oxidante (TBHP). Se cierra el reactor, se introduce en el baño a la temperatura fijada para el experimento, y se conecta la agitación durante cinco minutos. De esta manera, la mezcla de reacción se homogeneíza y adquiere la temperatura requerida, y es en este momento cuando se añade el catalizador por una de las bocas del reactor, habiéndose detenido la agitación.

Se pensó que el orden de mezcla de los reactivos podría llegar influir en el transcurso de la reacción, debido a varios motivos. En primer lugar, al ser la mezcla de reacción bifásica, depende de la emulsión que se forma al agitar, ya que la reacción ocurre en la interfase de las gotas de dicha emulsión. Por otro lado, se pueden formar diferentes especies activas en el medio de reacción en función del orden de mezcla. Se llevaron a cabo, por tanto, distintos experimentos alterando el orden de mezcla de los reactivos, todos ellos a 40 °C y con un tiempo de reacción de 0,5 horas. Se eligió este tiempo tan corto para estudiar la influencia del cambio de orden de mezcla en las isomerizaciones, las cuales tienen lugar principalmente al inicio de la reacción. En total se eligieron cuatro opciones distintas de preparación del medio de la reacción:

- **Caso 1**. Se introducen en el reactor inicialmente las cantidades necesarias de TBHP y $PdCl_2$. Tras 0,5 horas de agitación se añaden el resto de reactivos, es decir, el CH_3CN y el 1-dodeceno, continuando el experimento durante 0,5 horas de reacción.

- **Caso 2**. Se introducen en el reactor inicialmente las cantidades necesarias de CH_3CN y $PdCl_2$. Tras 0,5 horas de agitación se añaden el resto de reactivos, es decir, el TBHP y el 1-dodeceno y se continúa el experimento h durante 0,5 horas de reacción.

- **Caso 3**. Se introducen en el reactor inicialmente las cantidades necesarias de 1-dodeceno y $PdCl_2$. Tras 0,5 horas de agitación se añaden el resto de reactivos, es decir, el CH_3CN y el TBHP y se continúa el experimento

durante 0,5 horas de reacción.

- **Caso 4**. Se introducen en el reactor inicialmente las cantidades necesarias de 1-dodeceno y $PdCl_2$ disueltos en parte del CH_3CN. Tras 0,5 horas de agitación se añaden el resto de CH_3CN, y el TBHP, y se continúa el experimento durante 0,5 horas de reacción.

Las condiciones bajo las que se llevaron a cabo las reacciones se presentan en la tabla 17. Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$, los cuales se han comparado con los resultados de la reacción que se ha denominado "típica" de 0,5 horas y gráficamente en la figura 5.40.

La figura 5.40 muestra que los resultados de conversión para todos los casos estudiados son prácticamente idénticos (aproximadamente 40 %), aunque ligeramente superiores a los de la reacción típica. Las selectividades son también muy próximas. Los casos 1 y 4 muestran un muy ligero incremento de la selectividad a metil cetona, pero prácticamente sin llegar a superar al caso "típico", situación que sí ocurre en el caso del rendimiento, provocado como se puede deducir, por la mayor conversión. Sin embargo, la similitud de los resultados obtenidos entre los distintos casos aconseja no introducir modificaciones significativas en el sistema y seguir manteniendo el método de mezcla convencional.

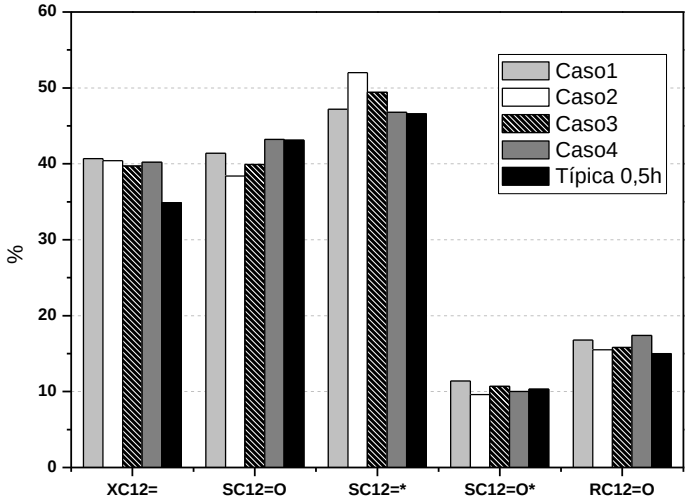


Figura 5.40. Resultados del estudio de la influencia del orden de mezcla de los reactivos en la oxidación de 1-dodeceno

5.8 TIPO DE CATALIZADOR

Los estudios bibliográficos llevados a cabo demuestran que la especie activa en el Proceso Wacker, y la responsable de la oxidación directa a metil cetona es el paladio. A pesar de que la sal de PdCl2 aparece descrita en bibliografía como la fuente más efectiva [34], se llevaron a cabo reacciones de oxidación de 1-dodeceno con otras dos sales que contenían este metal, Pd(OAc)2 y PdSO4. Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 18.

Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado: XC12=, SC12=O, SC12=*, SC12=O* y RC12=O y se exponen en la tabla 18. Para observar mejor la influencia de cada catalizador se ha realizado el gráfico que se presenta en la figura 5.41.

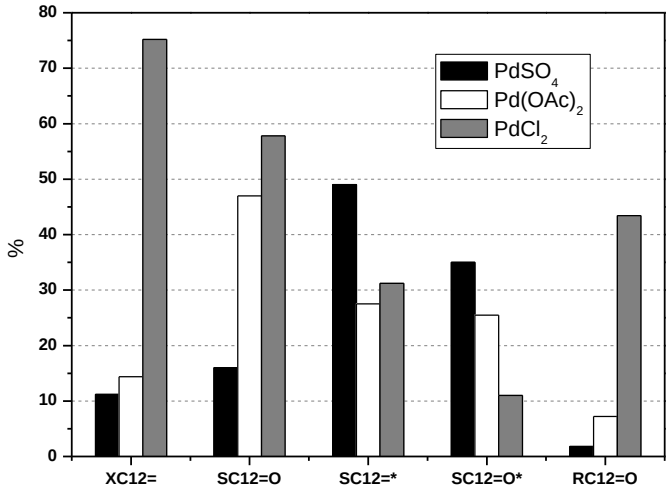


Figura 5.41. Efecto del tipo de catalizador en la oxidación del 1-dodeceno

En la figura 5.41 se observa como existe una gran diferencia entre usar como fuente de Pd el $PdCl_2$ o cualquiera de las otras dos sales citadas. Cuando el catalizador que participa en la oxidación es el $PdCl_2$ se alcanzan las mayores conversiones del 1-dodeceno, un 75 % de conversión frente al 11 y el 14 % obtenidos con el $Pd(SO)_4$ y el $Pd(OAc)_2$, respectivamente.

En cuanto a la selectividad a la metil cetona, es el $PdCl_2$ el que ofrece los mejores resultados alcanzándose un 58 %, frente a un 47 % del $Pd(OAc)_2$ y un muy inferior 16 % del $PdSO_4$. Asimismo, la mayor selectividad hacia isómeros de 1-dodeceno es obtenida con $PdSO_4$ (49 %), muy superior a las conseguidas con $Pd(OAc)_2$ y $PdCl_2$ (aproximadamente 30 %). Resulta igualmente notable que las dos sales, $Pd(OAc)_2$ y $PdSO_4$, proporcionan una mayor selectividad a isómeros oxigenados que el $PdCl_2$.

El $PdCl_2$ es, lógicamente, el que proporciona un mayor rendimiento a metil cetona en la reacción, un 43 % frente a un 7 % de media en los otros dos. Esto se corresponde con lo que predecían algunos estudios de oxidación de 1-olefinas [20] en presencia de $PdCl_2$, aunque usando como disolvente DMF.

Sin embargo, existen otros estudios que mencionan al $Pd(OAc)_2$ como el catalizador más efectivo, bien usándolo de manera aislada o formando algún complejo a partir de él [14, 15, 16]. Pero para el Proceso Wacker Modificado usado en la presente investigación, el $Pd(OAc)_2$ ocupa el segundo lugar, ya que a pesar de ser bastante selectivo hacia la metil cetona, su conversión permanece muy por debajo de la obtenida con el $PdCl_2$.

Por lo tanto, se puede afirmar que la naturaleza del contraión influye de manera decisiva en la actividad del paladio, afectando con ello al transcurso del proceso Wacker. La fuente de Pd más conveniente en la oxidación del 1-dodeceno, mediante el Proceso Wacker Modificado, y en las condiciones ensayadas hasta el momento en la presente investigación es el $PdCl_2$.

5.9 ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

En este apartado de la presente investigación, se trata de determinar si el catalizador sufre desactivación durante el transcurso de la reacción. Según las ecuaciones que describen uno de los mecanismos propuestos para la reacción del Proceso Wacker Modificado, cuando el Pd^{+2} participa en la primera etapa de reacción, se reduce a Pd^0 también llamado "negro de paladio", ya que adquiere este color. Estas especies de Pd^0 se agregan formando el metal Pd y desactivando el catalizador. El TBHP es capaz de reoxidar al Pd^0 pero se desconoce la medida en que consigue frenar la desactivación por agregación de especies de Pd^0. Por el lado contrario, habría que considerar que en la reacción se está formando tertbutanol, y los alcoholes son capaces de reducir al Pd.

Para comprobar la existencia o no de desactivación, se ha realizado una serie de experimentos tal y como se detalla a continuación:

1. Se realiza una reacción de la manera habitual para un tiempo de 2 horas.

2. Transcurrido este tiempo, y sin detener la reacción, se añaden la cantidad consumida tanto de 1-dodeceno y de TBHP, calculadas a través de los datos de conversión para esta reacción en experimentos realizados con anterioridad.

3. Partiendo de este punto, se llevan a cabo tres reacciones de oxidación a distintos tiempos: 0,5, 1 y 2 horas. Hasta aquí sería lo que se ha denominado como *Primera Serie de Desactivación.*

4. A partir de aquí se repiten los pasos 2 y 3 hasta constituir la *Segunda Serie de Desactivación,* añadiendo la cantidad necesaria de 1-dodeceno y TBHP, según la conversión alcanzada en las 2 horas de reacción de la primera serie.

Se considera necesario hacer un inciso en este punto, y detallar cómo se realiza el cálculo de las cantidades consumidas de 1-olefina y TBHP. Se toma como dato, el valor de conversión obtenido en cada ocasión, y teniendo en cuenta que los moles

de 1-dodeceno y TBHP consumidos son iguales (estequiometría de la reacción 1:1), se calculan las cantidades que hay que añadir de ambos al reactor, una vez transcurrido el tiempo de reacción. Esto se lleva a cabo de manera idéntica para la segunda serie de reacción. Es importante resaltar que la masa de la mezcla de reacción se modifica durante el transcurso del estudio y por tanto, es necesario tenerlo en cuenta en el cálculo.

Los experimentos se han realizado según las condiciones que se presentan en la tabla 19. Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan en la tabla 19 y gráficamente en la figura 5.42, figura 5.43, figura 5.44, figura 5.45y figura 5.46.

Como se observa en la figura 5.42, la conversión de 1-dodeceno aumenta con el transcurso del tiempo en las tres series estudiadas. La serie correspondiente a la primera desactivación presenta conversiones ligeramente inferiores a la de referencia, alcanzándose tras 2 horas conversiones de un 66 %, frente a un 71 % de la de referencia. En cambio, la serie correspondiente a la segunda desactivación experimenta una caída importante en la conversión, llegándose tras 2 horas a una conversión del 37 %.

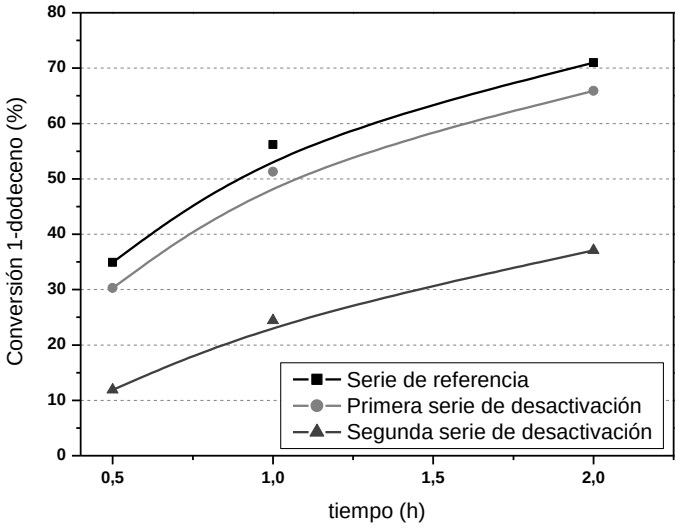


Figura 5.42. Evolución de la conversión para las dos series de desactivación y comparación con la serie de referencia.

Puesto que las dos primeras series evolucionan similarmente, se puede decir que, cuando tras dos horas de la reacción inicial, se añaden el 1-dodeceno y TBHP necesarios, la reacción transcurre durante otras dos horas más sin que haya tenido lugar apenas desactivación del catalizador. Sin embargo, cuando este proceso se repite de nuevo, sí se observa caída en la conversión, es decir, ya ha tenido lugar el proceso de desactivación.

La desactivación producida en el catalizador equivale a trabajar con una relación molar catalizador/sustrato menor a 1/100, ya que el valor de conversión alcanzado en la segunda serie (37 %) es inferior al que se alcanza para esta relación molar a igual tiempo de reacción (63 %), estudio que se presenta más adelante en el apartado 5.11 de la presente memoria. Ello implica que se ha eliminado una cantidad importante de catalizador al quedar inaccesible al medio de reacción al encontrarse como agregados de Pd^0. Estos resultados sugieren la existencia de un tamaño crítico de los agregados de paladio, a partir del cual la

actividad se ve seriamente afectada [88].

A pesar de que sí se observaban importantes diferencias en cuanto a la conversión, no sucede lo mismo con respecto a la selectividad a 2-dodecanona (figura 5.43), la cual no decae incluso en la tercera serie o segunda serie de desactivación. La 1-olefina está reaccionando en menor proporción, sin embargo, se está produciendo la misma selectividad a 2-dodecanona, con respecto del resto de productos, es decir, la reacción sigue siendo prácticamente igual de selectiva hacia el producto de interés.

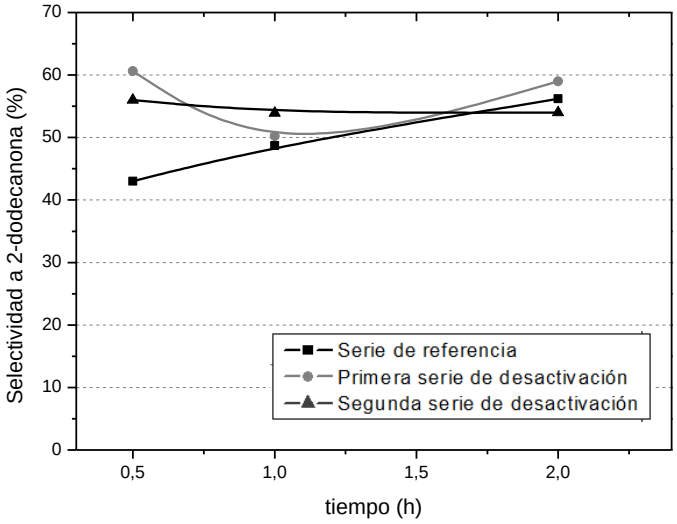


Figura 5.43. Evolución de la selectividad a 2-dodecanona, para las dos series de desactivación y comparación con la serie de referencia.

Como se observa en la figura 5.44, en la evolución de la selectividad a los isómeros del doble enlace, se observa una ligera variación a partir de una hora de reacción. Para el caso de la serie de referencia, a partir de media hora de reacción la selectividad a estos isómeros empieza a disminuir; como ya se ha explicado a lo largo de la presente investigación, esto es debido a que parte de ellos revierten

hacia la 1-olefina inicial, siendo oxidados posteriormente a metil cetona, y otra parte de ellos, es oxidada generando isómeros oxigenados. En el caso de la primera serie de desactivación esto empieza a ocurrir a partir de la hora, pero en la segunda, la selectividad a esos isómeros se mantiene prácticamente constante con el tiempo.

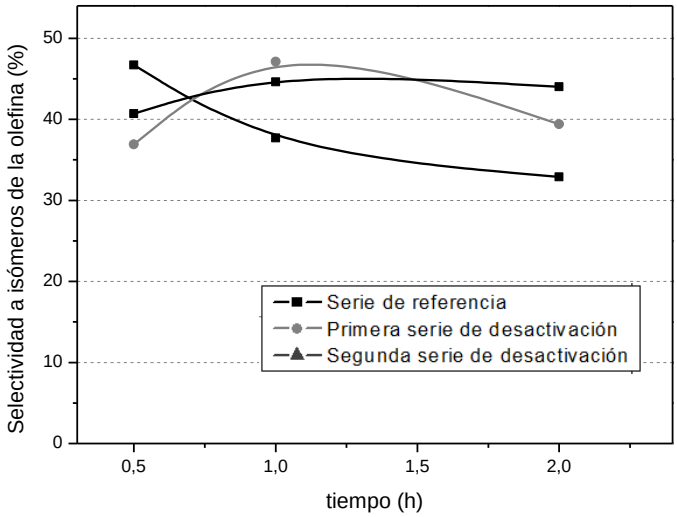


Figura 5.44. Evolución de la selectividad a isómeros de la olefina, para las dos series de desactivación y comparación con la serie de referencia.

Esta situación está en consonancia con lo que se puede ver en la figura 5.45, en la que se representa la evolución de la selectividad a isómeros oxigenados con el tiempo, para las tres series.

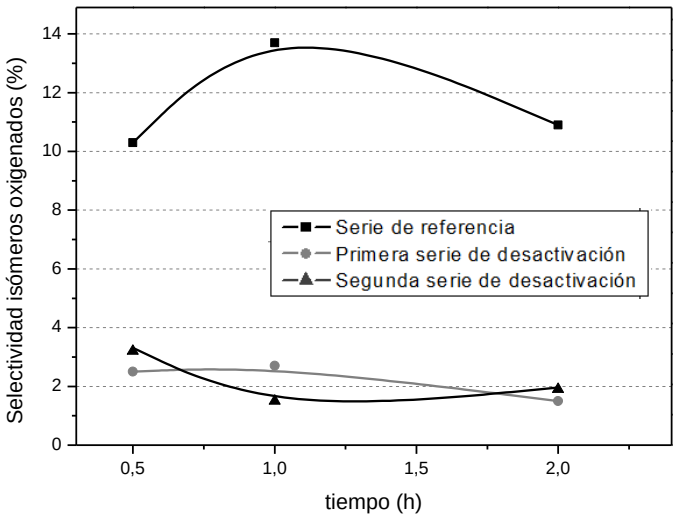


Figura 5.45. Evolución de la selectividad a isómeros oxigenados, para las dos series de desactivación y comparación con la serie de referencia.

Si se presta atención a la serie de referencia, se observa como la producción de isómeros oxigenados aumenta con el tiempo rápidamente, presentando un máximo para una hora de tiempo de reacción. Es necesario mencionar, que a tiempos superiores a las dos horas, a pesar de que según los datos presentados en la figura 5.45 pareciera que tiende a disminuir, la selectividad a isómeros oxigenados aumenta con el tiempo de la reacción, a costa de la disminución de los isómeros del doble enlace. Sin embargo, en las dos series posteriores no se observan similitudes al respecto, teniendo, por otra parte, comportamientos equivalentes entre ellas. A la vista de los resultados se podría decir que la desactivación del catalizador reduce la capacidad de oxidación de los isómeros de la 1-olefina. Esta desactivación se confirma también mediante la apreciación visual de negro de paladio en el medio de reacción.

.

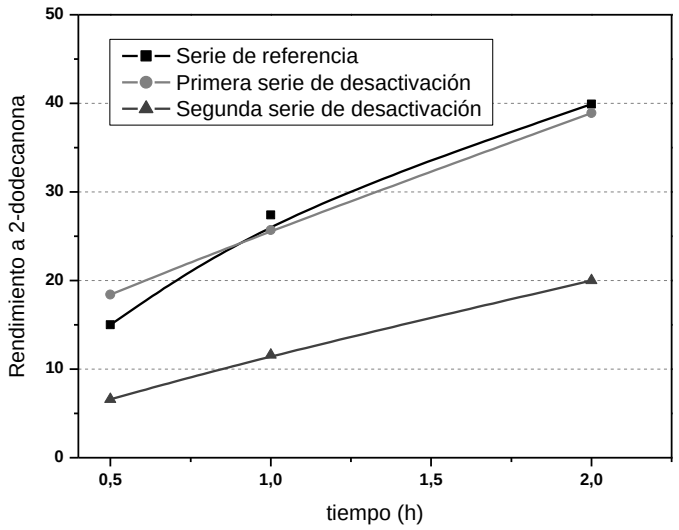


Figura 5.46. Evolución del rendimiento a 2-dodecanona, para las dos series de desactivación y comparación con la serie de referencia.

Los rendimientos a metil cetona de la serie de referencia y la primera serie de desactivación presentan igual evolución (figura 5.46), siendo bastante inferior en el caso de la segunda serie de desactivación, provocado por el hecho de que en este caso la conversión alcanzada es menor que en los otros dos.

Como conclusiones a esta parte del estudio se puede decir:

- Se observa una desactivación del catalizador por formación de agregados de negro de paladio en la segunda serie de desactivación.
- La desactivación no parece afectar a la selectividad a 2-dodecanona.
- La desactivación sí modifica la selectividad a isómeros del doble enlace y oxigenados.

5.10 REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

El sistema de reacción utilizado en la presente investigación, como ya se ha venido comentando, es un sistema bifásico, estando el catalizador disuelto en la fase acuosa y una pequeña parte en la interfase. La principal desventaja de la catálisis homogénea frente la heterogénea es la mayor dificultad para recuperar y reutilizar el catalizador. Hasta el momento, una vez finalizado el experimento, se añadía un disolvente (THF) al medio de reacción, para volverlo monofásico y poder realizar el análisis de los productos de reacción por cromatografía. De esta manera, el catalizador se pierde y no existe la opción de volverlo a utilizar. La reutilización de la fase acuosa sería de vital importancia, principalmente a la hora de obtener un proceso industrial rentable, ya que el paladio es un metal caro, 17,6 euros/gr (2013).

En el presente apartado de la investigación, se tratará de recuperar el catalizador al final de la reacción, para volver a utilizarlo sin que pierda sus propiedades. Estos experimentos se realizan con la 1-olefina modelo 1-dodeceno.

Cuando la mezcla de reacción se deja decantar en un embudo de decantación, se observan claramente dos fases (figura 5.47):

- **Fase orgánica**. En la parte superior se sitúan el 1-dodeceno que no ha reaccionado y la 2-dodecanona e isómeros que se han ido formando. Se encuentran también en esta fase pequeñas cantidades del disolvente (ACN) y del oxidante (TBHP).
- **Fase acuosa**. En la parte inferior se hallan el resto del TBHP y ACN, y el agua. También hay una pequeña parte de la 1-olefina, de la metil cetona y de los isómeros. El catalizador se encuentra en su mayor parte en esta fase, proporcionándole a la misma el color anaranjado característico.

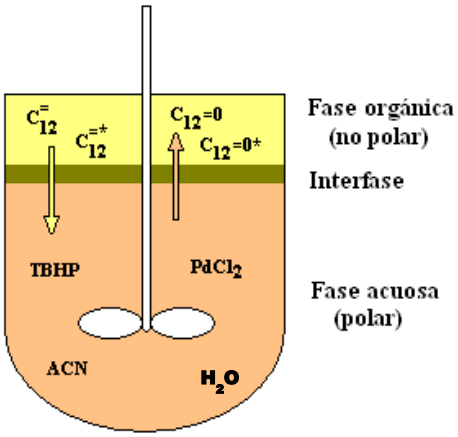


Figura 5.47. Distribución de compuestos entre fases tras la reacción de oxidación.

La metodología propuesta consiste en separar estas dos fases por decantación, retirándose de la fase acuosa los restos orgánicos (olefinas y cetonas), para así poder reutilizarla en otras reacciones de oxidación de 1-olefina fresca. La mejor manera de retirar esa parte orgánica es lavar la fase acuosa con disolventes que posean más afinidad por ella. Se ensayaron, con este fin, varios disolventes:

- Ciclohexano
- Acetato de Etilo
- N-heptano

De estos tres disolventes, únicamente la adición de n-heptano a la fase acuosa facilita la separación de los restos de fase orgánica presentes en ella. Una vez que se añade este disolvente, se agita enérgicamente para que haya una buena mezcla, y se deja decantar de nuevo. Se retira el n-heptano y se analiza esta fase en el cromatógrafo. Este lavado se repite tantas veces como sea necesario hasta eliminar los restos orgánicos de la fase acuosa. Realizado el lavado se repite la reacción añadiendo 1-dodeceno y el TBHP consumido.

Los resultados obtenidos en las reacciones se muestran en la tabla 20 y gráficamente en la figura 5.48.

Como se observa en la figura 5.48, la conversión de 1-dodeceno se mantiene constante, con un valor aproximado del 72 %, durante la dos primeras reutilizaciones de la fase acuosa. Sin embargo, a partir de la tercera reutilización (reacción 3), comienza a disminuir la conversión, hasta un valor del 60 %. Esto puede deberse a que el tiempo total transcurrido de reacción hasta ese instante, es de 4 h, tiempo a partir del cual comienza a detectarse la desactivación del catalizador, como ya se ha indicado en el apartado 5.9 de la presente memoria. Asimismo, otra causa puede ser el descenso de la concentración de TBHP tras sucesivas reutilizaciones. Por lo tanto, cabe suponer que la conversión seguirá descendiendo para un número de reutilizaciones de la fase acuosa superior a tres.

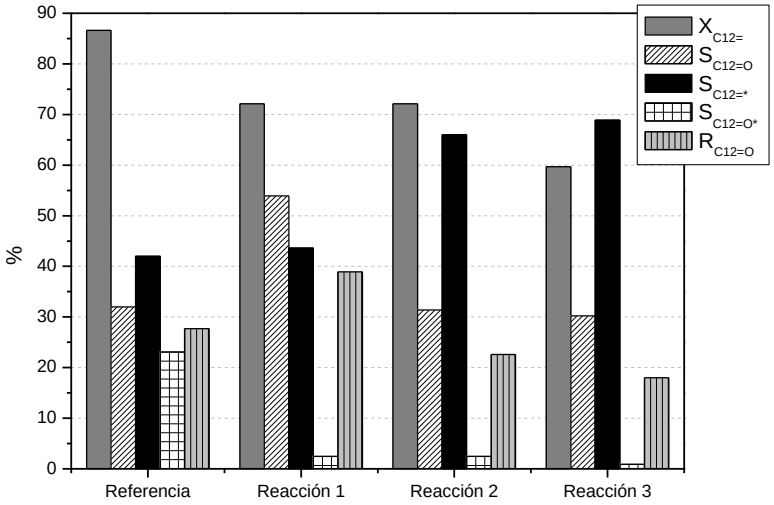


Figura 5.48. Evolución de la Conversión ($X_{C12=}$), Selectividades ($S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$ y $S_{C12=O*}$)y Rendimiento ($R_{C12=O*}$) en el estudio de la reutilización de la fase acuosa de reacción

Por otra parte, se observa que la selectividad a 2-dodecanona comienza a descender a partir de la primera reutilización de la fase acuosa. Este efecto, no se debe a la desactivación del catalizador, como ya se ha discutido también en el apartado 5.9, por tanto, se debe buscar la causa en una posible modificación de la relación molar oxidante/sustrato inicial (6/1). En el apartado 5.4.5 de la presente memoria se observó que una disminución de esta relación molar de 6/1 a 5/1,

reduce la selectividad a 2-dodecanona del 35 % al 17 %. Lo que está ocurriendo en el sistema, es que parte del TBHP presente en el medio de reacción, es retirado en las etapas de lavado de las fases, debido a la miscibilidad que posee este oxidante en el disolvente empleado para la extracción de las fases. Como consecuencia, la relación molar TBHP/$C_{12}^{=}$ disminuye y la selectividad a 2-dodecanona desciende. Como se observa en la figura 5.48, el descenso es más acusado entre la primera y la segunda reutilización de la fase acuosa que entre la segunda y la tercera. Esta tendencia es acorde a los resultados obtenidos en los estudios de investigación precedentes, ya que la disminución de la relación molar de 5/1 a 3/1, reduce en menor proporción la selectividad a 2-dodecanona que la disminución de 6/1 a 5/1 (figura 5.18).

En los primeros lavados se observa una mayor disminución de la relación molar oxidante/sustrato, y como consecuencia, un mayor descenso de la selectividad a 2-dodecanona.

Se debe considerar también una posible pérdida del parte del Pd (II), ya que puede acomplejarse con las olefinas no reaccionadas a través del doble enlace, y perderse con ellas cuando se separa la fase orgánica en el embudo de decantación. Esto disminuye la concentración de paladio en el medio de reacción, haciendo que baje la selectividad a metil cetona.

La disminución de la cantidad de TBHP en el medio de reacción, supone un inconveniente, ya que la reacción secundaria de isomerización del doble enlace prevalece sobre la reacción principal de oxidación de 1-dodeceno a 2-dodecanona, que se produce en menor extensión y a menor velocidad. Esta es la razón principal de que la selectividad a los isómeros del doble enlace aumente a medida que lo hace el número de reutilizaciones de la fase acuosa.

El catalizador de paladio no reoxidado, permanece en el medio como Pd^0, que con el transcurso de la reacción precipita y se desactiva. La desactivación del catalizador produce que los isómeros del doble enlace no se oxiden a sus correspondientes cetonas internas, y por tanto, la selectividad a éstas disminuye al aumentar el número de veces que se reutiliza la fase acuosa.

El rendimiento a 2-dodecanona presenta una tendencia similar a la curva de

selectividad a este compuesto, ya que se determina como el producto de la conversión y esta selectividad. Inicialmente el rendimiento que se alcanza es del 36 %, pero cuando se ha reutilizado tres veces la fase acuosa, este valor desciende hasta el 18 %.

A partir de la tercera reutilización se obtiene una conversión de 1-dodeceno inferior al 60 %, una selectividad a 2-dodecanona inferior de 30 % % y por el contrario, una selectividad a isómeros del doble enlace del 69 %. Por lo tanto, y a la vista de estos resultados, se puede concluir que:

- En las condiciones de reacción estudiadas, la reutilización de la fase acuosa es efectiva, pero no para un número de reutilizaciones superior a tres.

- Al aumentar el número de reutilizaciones el volumen de la fase acuosa disminuye, ya que parte del disolvente se pierde por evaporación y parte del TBHP se va en los lavados con n-heptano. Esto dificulta la operación, desde un punto de vista técnico.

- Los problemas asociados a la agregación del paladio y a la separación de los productos de reacción, aconsejan heterogeneizar el catalizador.

5.11 ESTUDIO DE LA RELACIÓN MOLAR 1-OLEFINA/ CATALIZADOR

Una vez elegida la fuente apropiada de paladio, otro factor clave para el transcurso de la reacción es su cantidad relativa con respecto a la 1-olefina a oxidar, o lo que es lo mismo, con respecto a la cantidad de dobles enlaces, con la finalidad de alcanzar el mejor balance, tanto en términos de actividad como de coste del catalizador. Además, es interesante determinar si el catalizador es capaz de trabajar con menor cantidad de catalizador por sustrato, ya que así sería menor la desactivación por formación de agregados de negro de paladio, por lo que aumentaría su tiempo de vida. Estudios bibliográficos precedentes muestran que la relación óptima 1-olefina/$PdCl_2$ es 50/1 en el caso del 1-hexeno [15], de manera que en la presente investigación se ha estudiado si esta relación también era la óptima para el caso del 1-dodeceno mediante el Proceso Wacker Modificado empleado hasta el momento.

Se llevaron a cabo reacciones de oxidación de la 1-olefina con distintas relaciones 1-olefina/$PdCl_2$ (25/1, 50/1, 100/1) a distintos tiempos de reacción. Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 21.

Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$, los cuales se exponen numéricamente en la tabla 21 y gráficamente en la figura 5.49, figura 5.50, figura 5.51, figura 5.52 y figura 5.53.

Como se observa en la figura 5.49, la conversión del 1-dodeceno aumenta con el tiempo para todas las relaciones 1-dodeceno/$PdCl_2$ estudiadas. La reacción, presenta una cinética muy rápida a tiempos cortos, ya que a 0,5 horas se alcanza un valor de conversión del 22,7, 34,9 y 62,5 % para las relaciones molares sustrato/catalizador 25/1, 50/1, 100/1, respectivamente. Como se puede ver, al aumentar la relación molar sustrato/catalizador, es decir, la cantidad de masa de sustrato que se adiciona al sistema de reacción para una misma cantidad de catalizador, la conversión del 1-dodeceno disminuye para un mismo tiempo de reacción. Esta tendencia se cumple para un tiempo inferior a 4 horas, a partir del cual se puede considerar que la conversión es similar en los tres casos, debido a que la velocidad de reacción disminuye lentamente, hasta alcanzarse un valor de

conversión prácticamente constante de aproximadamente un 83 % para 7 horas de reacción en los tres casos estudiados.

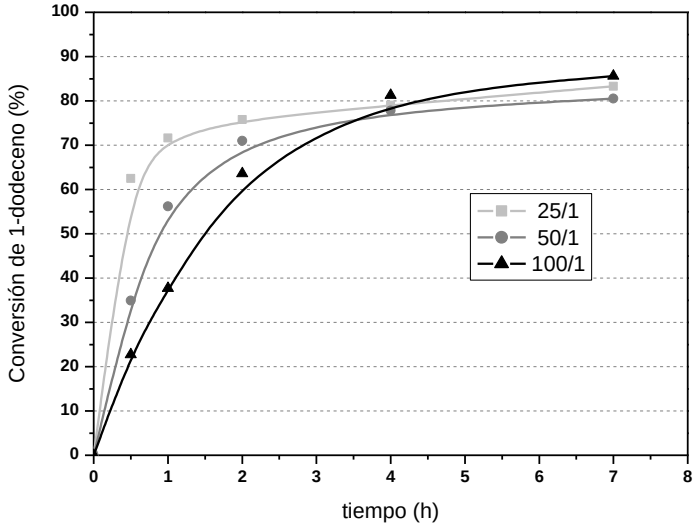


Figura 5.49. Evolución de la conversión de 1-dodeceno con el tiempo de reacción para tres relaciones molares 1-dodeceno/$PdCl_2$: 25/1, 50/1 y 100/1.

Por lo tanto, se puede afirmar que la relación molar sustrato/catalizador influye, de forma significativa, en la cinética de la reacción para tiempos inferiores a 4 horas, obteniéndose una mayor conversión de la 1-olefina cuanto mayor es la cantidad de catalizador en el medio de reacción.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede pensar, en un principio, que la relación sustrato/catalizador más conveniente en el sistema de reacción bifásico estudiado es de 25/1, ya que permite obtener una mayor conversión para un tiempo corto de reacción. Pero esta conclusión puede ser errónea, ya que un aumento de la conversión de la 1-olefina no viene provocado únicamente por un aumento de la selectividad a la metil cetona, sino que puede producirse por una mayor formación de subproductos, tal y como ocurría en apartados anteriores de la presente investigación. Por tanto, se hace necesario analizar la variación de la selectividad de las distintas especies y del rendimiento a metil cetona para tomar la decisión adecuada.

Si se presta atención a la evolución de la selectividad hacia la 2-dodecanona (figura 5.50), la situación inicial es similar a lo que ocurría con la conversión. A tiempos cortos de reacción, las relaciones de 25/1 y 50/1 generan más metil cetona que la relación de 100/1, la cual presenta un periodo de inducción, es decir, hasta que no ha transcurrido media hora de reacción no hay producción de 2-dodecanona. Tras 1 hora de reacción, los valores de selectividad son similares entre las diferentes relaciones sustrato/catalizador y se aprecia que todas convergen a un valor alrededor al 65 % para tiempos de reacción largos.

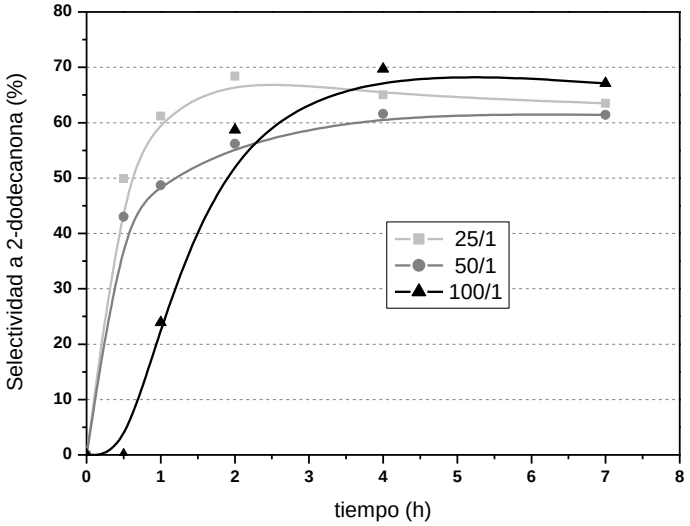


Figura 5.50. Evolución de selectividad a 2-dodecanona con el tiempo de reacción para tres relaciones molares 1-dodeceno/$PdCl_2$: 25/1, 50/1 y 100/1.

Como ya se ha comentado, para la relación molar 100/1, se observa un tiempo de inducción de 0,5 horas, en el cual no se obtiene el producto de interés. Esta es la razón principal de que no se haya utilizado esta relación molar en los estudios posteriores.

En cuanto a la selectividad hacia isómeros del doble enlace, se observa en los tres casos (figura 5.51), que aumenta al comienzo de la reacción para ir disminuyendo progresivamente con el tiempo. La razón, como ya se ha comentado en anteriores ocasiones, es que la reacción de isomerización es una reacción rápida y reversible,

de manera que a tiempos cortos estos isómeros se generan en grandes cantidades, pero conforme avanza la reacción, o bien son oxidados hacia cetonas internas [18], o bien revierten hacia la 1-olefina inicial. Se aprecia que la mayor selectividad a isómeros olefínicos se obtiene para una relación molar 100/1, mientras que para los otros dos casos es muy parecida, debido a la existencia del tiempo de inducción.

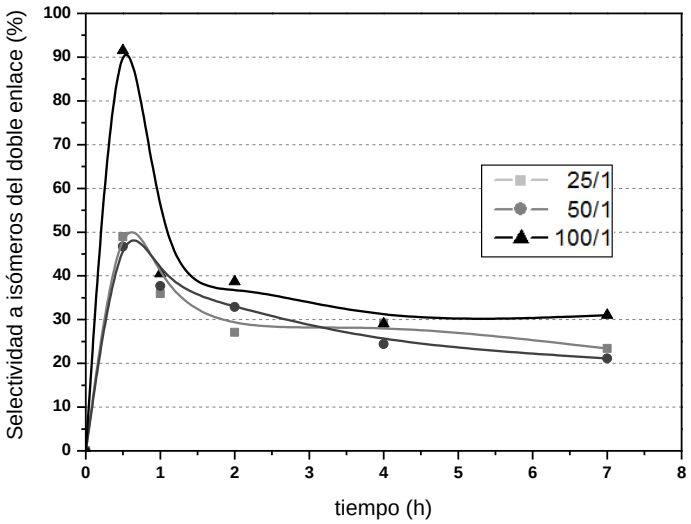


Figura 5.51. Evolución de la selectividad a isómeros del doble enlace con el tiempo de reacción para tres relaciones molares 1-dodeceno/$PdCl_2$: 25/1, 50/1 y 100/1.

Debido a que parte de los isómeros del doble enlace formados en los primeros instantes de reacción, con el tiempo son oxidados para dar isómeros oxigenados (cetonas internas), la cantidad de éstas irá aumentando. En la figura 5.52, si se comparan las curvas de relación molar sustrato/catalizador 50/1 y 25/1, se puede observar que cuanto mayor es la proporción de catalizador en el medio, menor es su selectividad hacia este tipo de compuestos. Este comportamiento puede deberse a que los isómeros formados presenten distinta naturaleza y como consecuencia, mayor dificultad para oxidarse. Por lo tanto, teniendo en cuenta que la selectividad a isómeros del doble enlace era similar para ambas curvas, se puede concluir que una relación molar menor favorece la reversibilidad de la reacción secundaria de isomerización de la 1-olefina, y conduce a una mayor selectividad a metil cetona.

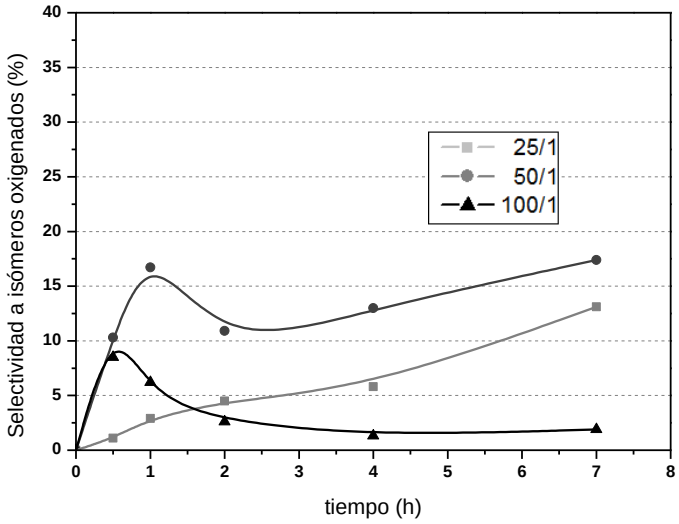


Figura 5.52. Evolución de la selectividad a isómeros oxigenados con el tiempo de reacción para tres relaciones molares 1-dodeceno/$PdCl_2$: 25/1, 50/1 y 100/1.

La curva de relación molar sustrato/catalizador de 100/1 presenta una tendencia distinta a las anteriores. Su selectividad a isómeros oxigenados presenta un máximo a 0,5 horas de reacción (8,5 %), tiempo a partir del cual esta selectividad disminuye alcanzando un valor constante tras 4 horas. Esta disminución puede deberse a la desactivación que sufre el catalizador con el transcurso del tiempo (apartado 5.9), siendo este efecto más acusado cuanto menor es la cantidad de catalizador en el medio. La posible desactivación del catalizador dificultaría la oxidación de los isómeros del doble enlace a isómeros oxigenados.

En la figura 5.53, se observa cómo varía el rendimiento a metil cetona con el tiempo de reacción. Las curvas presentan una tendencia similar a la conversión de 1-dodeceno (figura 5.49). Como se ha comentado anteriormente, la reacción principal presenta una cinética rápida a tiempos cortos, para luego estabilizarse en un valor prácticamente constante (50 %) para un tiempo de reacción de 7 horas. El rendimiento se determina como el producto de la conversión del 1-dodeceno y la selectividad a metil cetona, por lo tanto, en esta figura sí que se observa el periodo de inducción para la obtención de la metil cetona, a diferencia de lo que ocurría con la conversión.

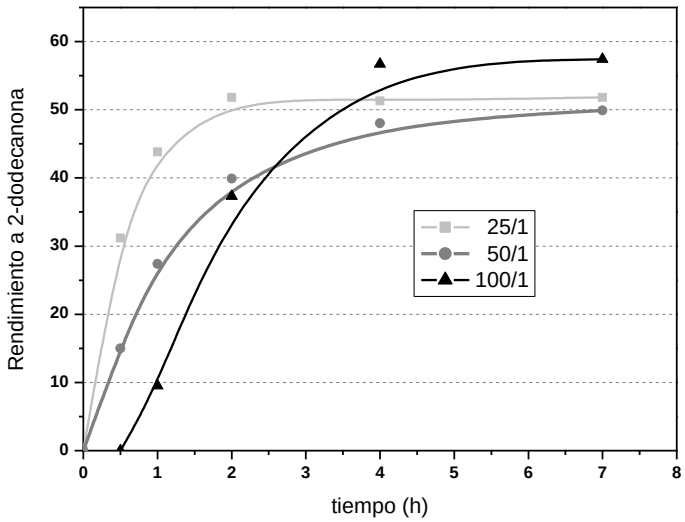


Figura 5.53. Evolución del rendimiento a 2-dodecanona con el tiempo de reacción para tres relaciones molares 1-dodeceno/$PdCl_2$/: 25/1, 50/1 y 100/1.

El análisis detallado de los resultados conduce a que la relación molar 1-olefina/catalizador más adecuada, para el sistema de reacción estudiado en las condiciones fijadas, es 25/1. Esta relación molar proporciona una mayor selectividad a metil cetona y una menor selectividad a isómeros oxigenados, los cuales impiden la obtención de la 1-olefina de partida, al generarse mediante una reacción irreversible, y por tanto disminuyen la selectividad al producto de interés. Este comportamiento se aprecia fundamentalmente para tiempos cortos de reacción, ya que cuanto menor es la relación molar sustrato/catalizador mayor es la velocidad de reacción.

En la práctica, el proceso resulta más rentable si se emplea una relación molar de 50/1, ya que el precio del catalizador de paladio es muy elevado y la diferencia en cuanto a selectividad a metil cetona es inferior al 4 % para tiempos de reacción superiores a 4 horas. Esta relación molar catalizador/sustrato es considerada también como valor óptimo en el estudio sobre la oxidación parcial del 1-hexeno para la obtención de metil cetonas, empleando como catalizador $PdCl_2$ [43], por lo que seguirá usándose este valor en el resto del trabajo.

5.12 ADICIÓN DE β-CICLODEXTRINA

El sistema de reacción utilizado en la presente investigación, como ya se ha indicado en repetidas ocasiones, es un sistema bifásico. La 1-olefina es insoluble en la fase acuosa en la que se encuentra disuelto el catalizador ($PdCl_2$). Este medio bifásico con acetonitrilo disminuye la extensión de la reacción de isomerización del doble enlace, pero el hecho de que la 1-olefina sea insoluble en la fase donde se encuentra el catalizador, puede dificultar el alcance de la máxima selectividad hacia la metil cetona. En este sentido, es posible que cualquier variable que mejore la solubilidad de la fase orgánica en la fase acuosa beneficie la reacción. Es aquí donde tiene interés la *Catálisis de Transferencia de Fase* como una alternativa para aumentar la extensión de las oxidaciones de olefinas terminales insolubles en agua. Existen numerosas posibilidades referenciadas en bibliografía, como las sales de amonio cuaternario y los complejos de rodio y rutenio [28]. También se desarrolla la *Transferencia de Fase Inversa*, basada en moléculas como las Ciclodextrinas y Calixarenos [45, 87].

Las ciclodextrinas son moléculas orgánicas, de la familia de los oligosacáridos, constituidas por 6 o más anillos de d-glucopiranosa [89]. Se suelen representar como un cono truncado (figura 5.54) donde "a" es el número de grupos hidroxilos sustituidos y R el número de grupos funcionales que poseen. El grupo funcional, en el lugar del hidroxilo primario o secundario puede ser: $-CH_3$, $-C(O)CH_3$, $-CH_2CH(OH)CH_3$, $-CH_2CH_2OH$ o $-SO_3Na$.

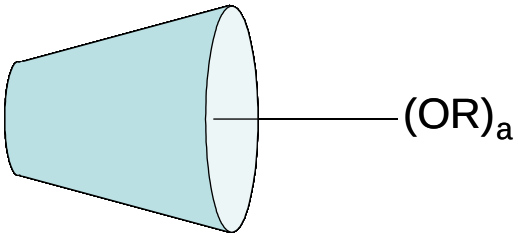


Figura 5.54. Representación esquemática típica de una ciclodextrina.

Su principal característica es que poseen una cavidad interior hidrofóbica y un exterior hidrofílico, de manera que pueden acoger en su interior una gran variedad de compuestos orgánicos formando complejos "anfitrión-huésped". Al ser exteriormente hidrofílicas, son solubles en agua, de manera que transportan a

esos compuestos orgánicos alojados en su interior hacia la fase acuosa, facilitando por tanto su solubilidad y su reactividad en esa fase. El producto de la reacción, es transportado de nuevo a la fase orgánica dentro de la cavidad de la ciclodextrina (figura 5.55) [89]

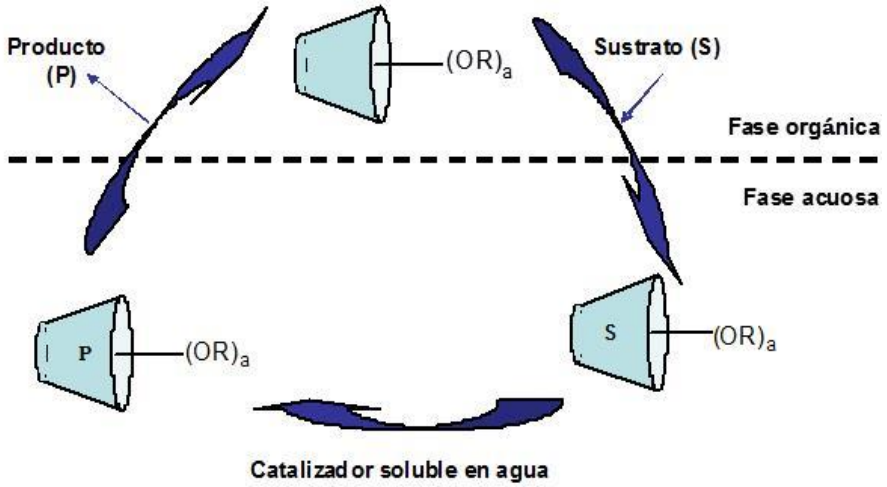


Figura 5.55. Esquema de actuación de las ciclodextrinas.

El tamaño de la cavidad de la ciclodextrina es función del número de anillos que posea, y de ello depende el tamaño de la molécula orgánica que pueda acoger en su interior. Las β-ciclodextrinas poseen 7 anillos de d-glucopiranosa. También existen las α- y γ- ciclodextrinas, con 6 y 8 anillos, respectivamente. La solubilidad de la ciclodextrina en las fases orgánica y acuosa es un parámetro crucial, al igual que la estabilidad de los complejos formados por la molécula "huésped" y la cavidad. Para que la transferencia de materia entre ambas fases transcurra de forma eficiente, se necesita que las reacciones de asociación y disociación, entre el compuesto orgánico y la ciclodextrina, sean rápidas; por lo tanto deben evitarse posibles envenenamientos (asociaciones irreversibles) por parte de los productos de reacción. Los enlaces que se forman entre el hidroxilo sustituido de la ciclodextrina y el grupo carbonilo del producto juegan un papel importante en la

estabilización de los complejos "anfitrión-huésped". Si se modifican químicamente las ciclodextrinas, la disminución del número de grupos hidroxilos libres, disminuye las interacciones intermoleculares y por tanto la transferencia efectiva de materia.

En la presente investigación se ha estudiado el efecto de la presencia de un tipo de ciclodextrina, en concreto de la β-ciclodextrina (βCD), en la oxidación mediante el Proceso Wacker Modificado de varias 1-olefinas: 1-octeno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno y 1-octadeceno. Se pretende conocer si el uso de la metodología basada en la transferencia de fase inversa, al aumentar la solubilidad de la 1-olefina en la fase acuosa, hace la reacción más selectiva a la metil cetona, y cómo esto puede depender del tamaño de la 1-olefina. La proporción molar entre la βCD y la olefina utilizada en las reacciones ha sido de 1/40 [89].

En los casos de la oxidación del 1-dodeceno y el 1-octadeceno se han llevado a cabo reacciones a dos tiempos de reacción, 2 y 6 horas. Una vez analizados los productos de las reacciones por cromatografía, se han calculado: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan numéricamente en la tabla 23 para el 1-dodeceno y en la tabla 25 para el 1-octadeceno, y gráficamente en la figura 5.56, figura 5.57, figura 5.58 y figura 5.59, para el 1-dodeceno y el 1-octadeceno, respectivamente. Se presentan también, a efectos comparativos, las reacciones equivalentes de las 1-olefinas sin la presencia de la βCD.

Como se puede observar en la figura 5.56, para un tiempo de reacción de 2 horas no se observan grandes diferencias entre realizar la oxidación de 1-dodeceno con o sin BCD, incluso se puede afirmar que en estas condiciones no existe mejora. Sin embargo, cuando el tiempo de reacción es mayor, 6 horas, sí se presentan mejorías, como se aprecia en la figura 5.57. A pesar de que el uso de la BCD conduce a una ligera disminución de la conversión (84,7 frente a 89,2 %), la reacción se hace más selectiva hacia la metil cetona (57,1 frente a 43 %). Además, disminuye la selectividad a isómeros del doble enlace que se sitúa en torno al 20 %. Esto se debe a que cuando la 1-olefina está dentro de la cavidad hidrofóbica de la ciclodextrina, el doble enlace no está tan accesible y el efecto de la isomerización se reduce considerablemente.

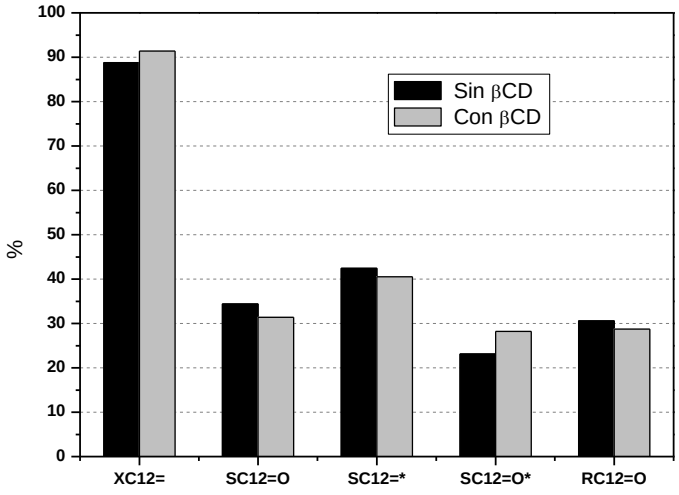


Figura 5.56. Resultados de la oxidación del 1-dodeceno con y sin βCD durante 2 horas de reacción.

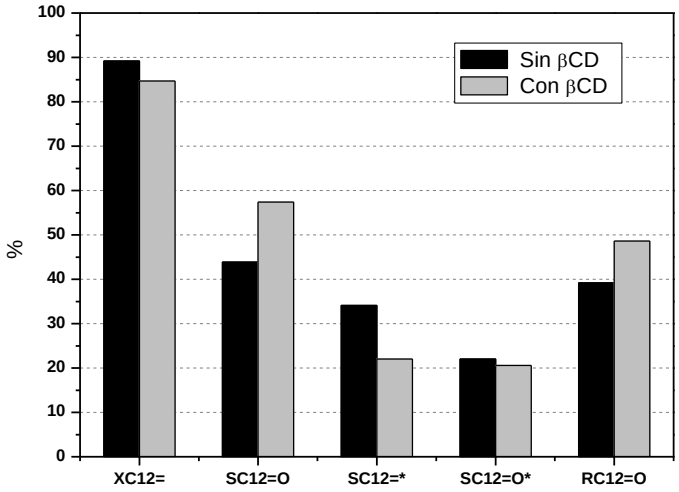


Figura 5.57. Resultados de la oxidación del 1-dodeceno con y sin βCD durante 6 horas de reacción.

Por lo tanto, bajo las condiciones del Proceso Wacker Modificado, la oxidación del 1-dodeceno transcurre de manera más selectiva hacia la 2-metil cetona en presencia de la βCD.

En cuanto a los resultados de la oxidación del 1-octadeceno, como se puede observar en la figura 5.58, no son tan positivos. Para dos horas de reacción, el usar esta macromolécula no mejora los resultados de la reacción, al igual que su uso para tiempos de reacción más largos (figura 5.59). Esto conduce a pensar, que al poseer una cadena más larga que la del 1-dodeceno, ya que se diferencia en 6 átomos de carbono, el 1-octadeceno no penetra del todo en la cavidad hidrofóbica de la βCD, de manera que la transferencia de fase o la solubilidad, no aumenta y por lo tanto la reacción no mejora.

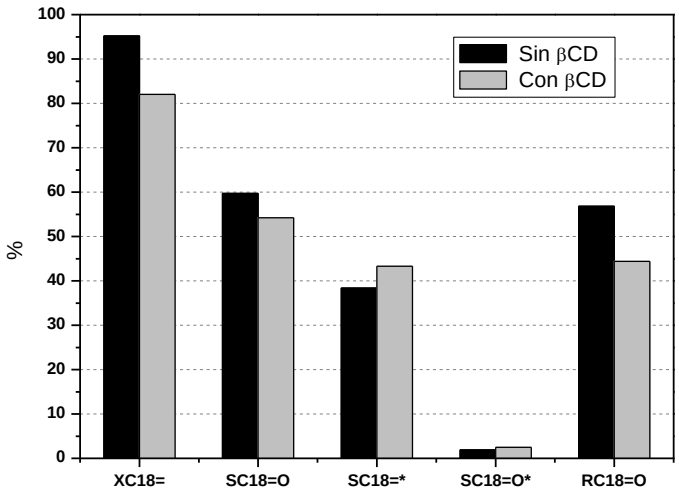


Figura 5.58. Resultado de la oxidación de 1-octadeceno con y sin βCD durante 2 horas de reacción.

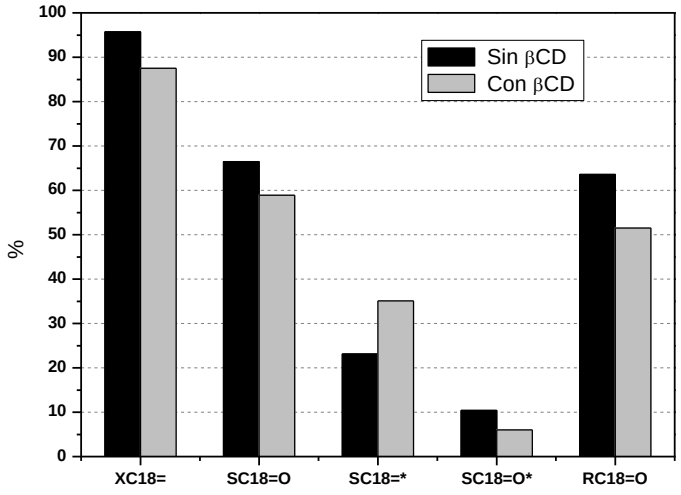


Figura 5.59. Resultado de la oxidación de 1-octadeceno con y sin βCD durante 6 horas de reacción

Además, al no caber enteramente la molécula en la cavidad, el doble enlace queda más accesible, lo que provoca el aumento de la reacción de isomerización (35,1 frente a 23,1 %). De manera, que el uso de esta macromolécula para la oxidación de 1-octadeceno no mejora la selectividad hacia la metil cetona, lo que está de acuerdo con los resultados de Monflier y col [45]. Con esto se corrobora el hecho de que el tamaño de la cavidad de la ciclodextrina condiciona el tamaño de la molécula orgánica que pueda acoger.

Por este último motivo se amplió el estudio, usando dos 1-olefinas más, el 1-octeno y el 1-tetradeceno, con la finalidad de estudiar a fondo esa dependencia de la mejora de la reacción con la longitud de la cadena. Se hicieron las reacciones al tiempo más corto, es decir, 2 horas. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 22 y figura 5.60 para el 1-octeno y en la tabla 24 y figura 5.65 para el 1-tetradeceno.

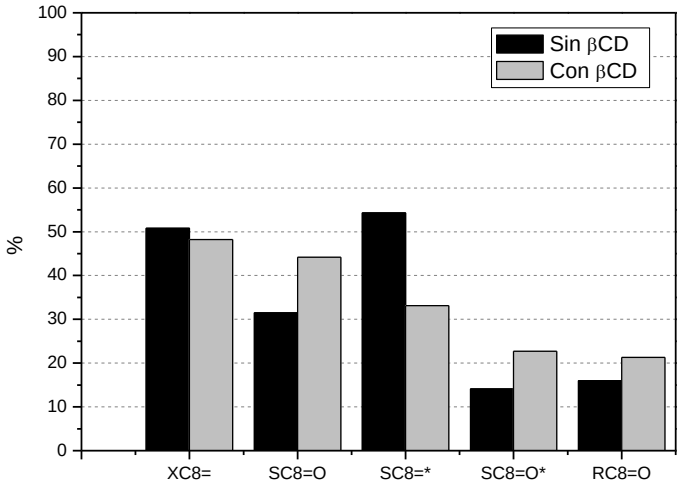


Figura 5.60. Reacciones con y sin βCD para el 1-octeno.

Como se puede ver en la figura 5.60 la oxidación del 1-octeno a la metil cetona en presencia de la βCD mejora para un tiempo de 2 horas. La conversión no aumenta, pero sí la selectividad a la metil cetona (44,2 frente a un 31,5 %). La selectividad a isómeros del doble enlace disminuye considerablemente (33,1 frente a un 54,3 %), lo que corrobora lo expuesto anteriormente. El 1-octeno se introduce en la cavidad de la βCD, de manera que el doble enlace queda menos expuesto y la isomerización se da en una menor extensión.

En cuanto al 1-tetradeceno (figura 5.61), para 2 horas de reacción, la adición de βCD no favorece su oxidación, lo que indica que es una molécula lo suficientemente larga como para que no quepa bien y la transferencia de materia no ocurre de manera significativa como para mejorar la reacción.

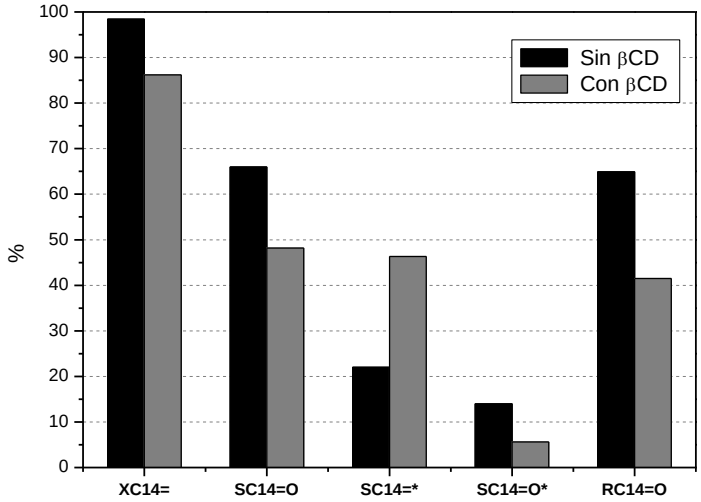


Figura 5.61. Reacciones con y sin βCD para el 1-tetraceceno.

Comparando la oxidación de todas las 1-olefinas estudiadas en presencia de βCD se pueden extraer algunas conclusiones:

- Existe una gran dependencia entre la longitud de la molécula y la mejora en la reacción. Con respecto a las 1-olefinas estudiadas, el uso de esta macromolécula no beneficia la reacción de oxidación ni del 1-tetradeceno ni la del 1-octadeceno.

- El 1-octeno, bajo las condiciones ensayadas, es el que proporciona los mejores resultados. Para dos horas de reacción ya se alcanza cierta mejora usando la βCD, situación que no se da en ninguno de los otros casos estudiados.

5.13 OXIDACIÓN DE UNA CERA REAL

El objetivo final de la presente investigación es aplicar el Proceso Wacker Modificado, ya optimizado para la oxidación del 1-dodeceno, a una cera proveniente del craqueo térmico del polietileno. Se estudia, por tanto, la reacción de oxidación de una cera real, obtenida mediante craqueo térmico de polietilieno de baja densidad (PEBD) en los laboratorios del GIQA, y según el procedimiento empleado para el resto de experimentos.

Las reacciones se llevaron a cabo para un tiempo total de 2 horas, analizándose después los productos de reacción mediante cromatografía.

En la figura 5.62 se presentan dos cromatogramas superpuestos, el de la cera de partida, antes de la reacción (línea azul) y el de la cera oxidada (línea color rojo). Como se puede observar, existe un solapamiento de las señales, lo cual representa un problema, ya que algunos compuestos poseen tiempos de retención similares.

En concreto, lo que ocurre es que la señal de una 1-olefina se solapa con la señal de la metil cetona que proviene de la oxidación de la 1-olefina anterior (menor cadena). Esto supone un problema a la hora de querer hacer una identificación clara de los productos obtenidos y de cuantificar el grado de oxidación de la muestra.

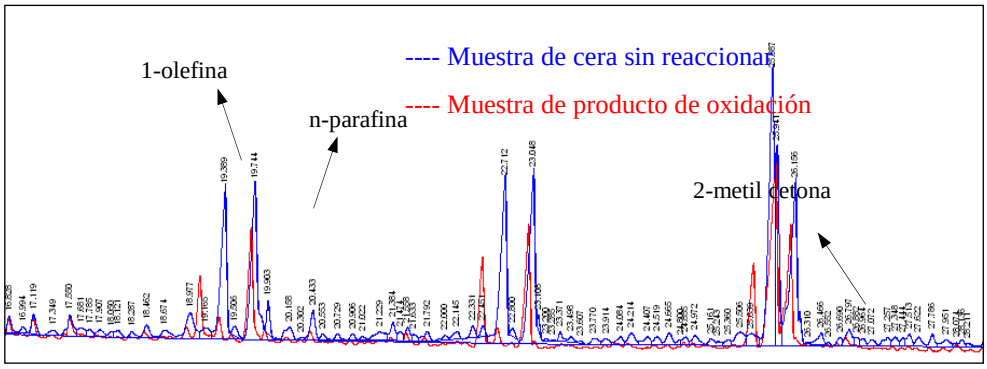


Figura 5.62. Cromatograma de una cera real, antes y después del proceso de oxidación.

Sin embargo, sí se puede afirmar que el proceso de oxidación ha tenido lugar, ya que se ha producido una disminución en las señales cromatográficas de las distintas 1-olefinas de partida.

Con la finalidad de cualificar mejor y sobre todo de cuantificar la extensión de la oxidación, se usaron dos técnicas más de análisis, espectroscopía infrarroja en fase líquida, y resonancia magnética nuclear, siguiendo en ambos casos los procedimientos descritos en el apartado 3.2.3.

Tal y como se puede observar en la figura 5.63 la oxidación de la cera se demuestra por la presencia de la señal correspondiente del grupo C=O (1720 cm^{-1}) en el espectro de IR.

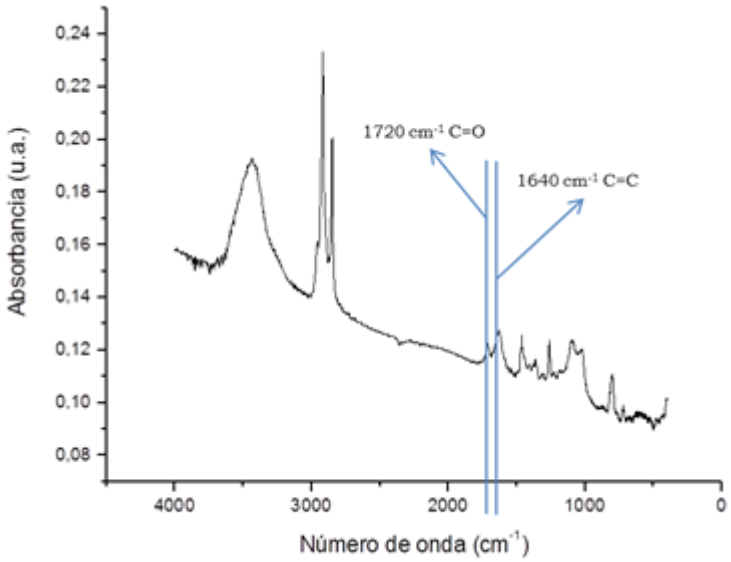


Figura 5.63. Espectro de IR de una cera real oxidada (2h).

Esto mismo se corroboró mediante la técnica de RMN, y cuyo análisis se representa en la figura 5.64.

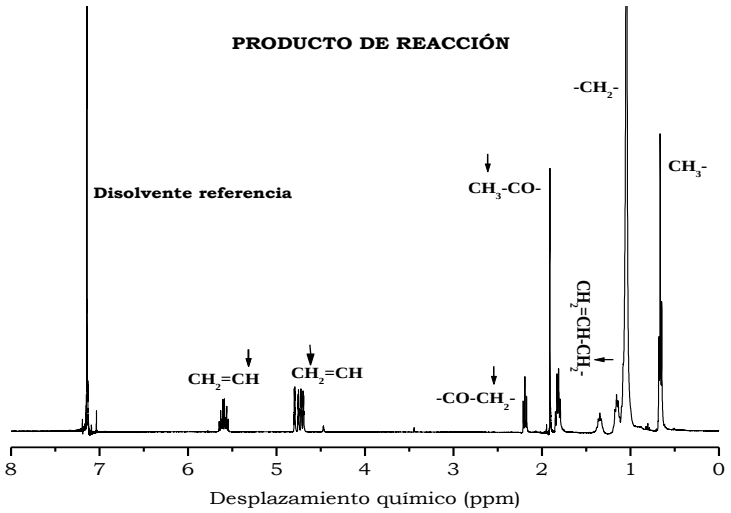


Figura 5.64. Espectro de 1H-RMN de una cera real oxidada (2h).

Se observan evidencias claras de oxidación de la cera, pero no fue posible cuantificar de manera precisa, por ninguna de las técnicas ensayadas, la extensión de la oxidación.

5.14 OXIDACIÓN DE MEZCLAS

Debido a la dificultad ya explicada en la identificación y cuantificación de los productos de reacción en la oxidación de una cera real, se optó por estudiar un sistema modelo de composición similar a la cera procedente del PEBD y formados por mezclas de las olefinas y n-parafinas seleccionadas, en cantidades estequiométricas.

5.14.1 MEZCLAS 1-DODECENO/1-OCTADECENO

En esta primera parte del estudio, se trata de oxidar mezclas de 1-dodeceno y 1-octadeceno con sus parafinas correspondientes, estudiando las siguientes alternativas:

- Mezcla de las dos 1-olefinas ($C_{12=}$ + $C_{18=}$).
- Mezcla equimolecular de la 1-olefina con su parafina (n-C_{12} + $C_{12=}$ y n-C_{18} + $C_{18=}$).
- Mezcla equimolecular de ambas parafinas y ambas 1-olefinas (n-C_{12} + $C_{12=}$ + n-C_{18} + $C_{18=}$).

Las reacciones se realizaron a una temperatura de 80 ºC, ésta y el resto de condiciones de reacción utilizadas se presentan en la tabla 26 para el 1-dodeceno y en la tabla 27 para el 1-octadeceno. Se comenta por separado el efecto de la presencia del resto de compuestos de la mezcla sobre la conversión de cada 1-olefina estudiada.

5.14.1.1 Efecto sobre el 1-dodeceno

Una vez realizadas las tres reacciones y analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado: $X_{C12=}$, $S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$, $S_{C12=O*}$ y $R_{C12=O}$. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan en la tabla 26 y en la figura 5.65, donde también se presentan los resultados de la oxidación del 1-dodeceno en solitario (reacción de referencia), para comparar con las otras reacciones.

Observando la figura 5.65 se puede ver cómo en lo que se refiere a las conversiones de 1-dodeceno no se producen grandes diferencias entre su oxidación en solitario o formando parte de mezclas, situándose estos valores en el rango 88-95 %. Sin embargo, en cuanto a la selectividad hacia la metil cetona sí que se observan variaciones. Cuando el 1-dodeceno está en presencia del n-dodecano o del 1-octadeceno, la selectividad hacia la 2-dodecanona se ve favorecida, alcanzándose valores de 64,2 y 70,3 %, respectivamente, frente a un valor de 39,3 % en el caso de la oxidación en solitario. Esto constituye una mejora considerable, la cual es superada incluso cuando es oxidada en la mezcla más compleja de este estudio, siendo este valor de un 80 %. Esto conduce a unos rendimientos también muy superiores en estos casos con respecto a la reacción de referencia.

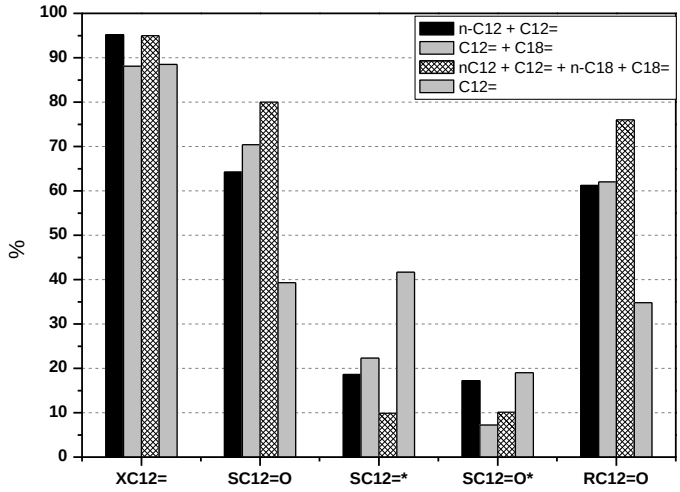


Figura 5.65. Resultados de la oxidación de distintas mezclas para el 1-dodeceno.

La presencia de n-dodecano aumenta significativamente la selectividad a compuestos oxigenados, principalmente a 2-dodecanona. Por otro lado, la selectividad a isómeros de la 1-olefina disminuye cuando la n-parafina está en el medio de reacción. Esto lleva a pensar que cuando el 1-dodeceno es oxidado en presencia de estos compuestos, bien la reacción reversible de isomerización del doble enlace está impedida, o bien los isómeros formados rápidamente revierten

hacia la 1-olefina de partida. Una posible explicación es que la presencia de la n-parafina altere el potencial de reducción del $PdCl_2$, lo que concordaría con los estudios de Kaneda y col. [54]. Sin embargo, otra explicación más probable es que haya una mayor dilución del 1-dodeceno en la emulsión, por lo que su concentración en la fase acuosa, según la fase de reparto, será la mitad. Ello conduce a un aumento de la relación TBHP/1-olefina y con ello se obtiene una mayor selectividad a metil cetona.

Por último, la reacción de oxidación de las dos 1-olefinas y las n-parafinas correspondientes, es la que produce los mejores resultados, alcanzándose un rendimiento a metil cetona del 76 %, muy superior al 34,8 % obtenido en la oxidación del 1-dodeceno en solitario.

5.14.1.2 Efecto sobre el 1-octadeceno

Tras haber llevado a cabo las tres reacciones de oxidación, se han analizado los productos obtenidos por cromatografía, y se calculan: $X_{C18=}$, $S_{C18=O}$, $S_{C18=*}$, $S_{C18=O*}$ y $R_{C18=O}$. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan en la tabla 27 y en la figura 5.66, donde también se presentan los resultados de la oxidación de referencia del 1-octadeceno (en solitario), para comparar con las otras reacciones.

Como se puede ver en la figura 5.66, la situación observada en el caso del 1-octadeceno tiene ciertas diferencias con la del 1-dodeceno. La reacción que destaca, en este caso, es la oxidación de la mezcla de 1-octadeceno y n-octadecano. Aunque ofrece una conversión similar al resto de casos, 94,1 % es el experimento que ofrece una mayor selectividad a 2-octadecanona (70,2 frente a 63 %). Cabe destacar que en todos los casos ensayados la conversión posee valores superiores al 90 %. La mejora, con respecto a la oxidación de 1-octadeceno en solitario, no es tan acusada como el caso del 1-dodeceno, pero también se puede afirmar, que la oxidación de esta 1-olefina transcurre de manera más efectiva si se realiza en presencia de su n-parafina.

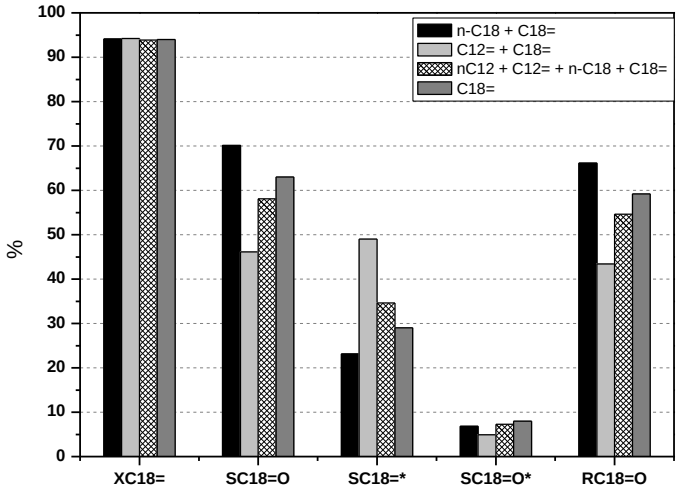


Figura 5.66. Resultados de conversión, selectividad y rendimiento en la oxidación de distintas mezclas para el 1-octadeceno.

La oxidación de la mezcla de ambas 1-olefinas, con respecto al 1-octadeceno, ha resultado ser la reacción que genera los peores resultados. La selectividad a 2-octadecanona es la menor de todas con un valor de 46,1%. La razón es que en este caso está siendo favorecida la reacción de isomerización del doble enlace, siendo por tanto la selectividad a este producto la reacción que más isómeros genera, 50 %. Sin embargo, los isómeros oxigenados no son superiores a los que se obtienen en el caso de la reacción de referencia, lo que sugiere que los isómeros del 1-octadeceno, una vez formados, y en estas condiciones de reacción, son bastante estables de manera que ni revierten hacia la 1-olefina de partida ni son fácilmente oxidados, lo cual explicaría su alta proporción en el producto de reacción. Adicionalmente, parece haber un fenómeno de competencia entre las dos 1-olefinas, el cual favorece a la más ligera.

En cuanto a la reacción de oxidación de los cuatro compuestos, cabe decir que esta combinación no conduce a los mejores resultados, como sí ocurría en el caso del –dodeceno.

Del estudio presentado en este apartado se pueden extraer algunas conclusiones:

- La oxidación de la mezcla 1-olefina/n-parafina, en el caso de las dos 1-olefinas estudiadas, mejora la reacción en varios aspectos:

  - Aumenta la conversión de la 1-olefina.
  - La reacción se hace más selectiva hacia la metil cetona, efecto que ocurre de manera más acusada en el caso del 1-dodeceno. La posible causa es que disminuye la concentración en la fase orgánica por la dilución y, puesto que la constante de reparto es la misma aproximadamente, también disminuye la concentración en la fase acuosa. Por tanto, ello incrementaría la relación TBHP/1-olefina, que lleva a mayor selectividad a metil cetona.
  - Las selectividades menores son las referidas a ambos isómeros.

- La oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno beneficia únicamente al proceso de oxidación del primero de ellos.

- El caso de la oxidación de la mezcla de las dos 1-olefinas y las n-parafinas correspondientes, favorece la reacción para el 1-dodeceno, obteniéndose incluso sus mejores resultados, situación que no ocurre con el 1-octadeceno. La mezcla, por tanto, favorece la oxidación de la 1-olefina más ligera. La explicación de que la oxidación de las 1-olefinas de menor peso molecular se produzca de forma más rápida que las de las de mayor longitud de cadena está relacionada con la solubilidad de las mismas en la fase acuosa [46]. Ya que tanto el catalizador como el oxidante se encuentran en la fase acuosa, se verá favorecida la oxidación de los sustratos que se disuelvan en dicha fase con más facilidad. Así, las 1-olefinas de menor peso molecular, son más solubles en la fase acuosa que las olefinas más pesadas, debido a que el número de átomos de carbono de su cadena es menor, y por tanto, incluso a tiempos muy cortos de reacción, su elevada presencia en la fase acuosa permite que los rendimientos de la reacción de oxidación sean altos. Por el contrario, las 1-olefinas de mayor número de átomos carbono, que tienen baja solubilidad en la fase acuosa, tienen difícil acceso al oxidante y el catalizador, por lo

que su oxidación es mucho más lenta.

5.14.1.3 Cinética de oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno

Se ha realizado un estudio más amplio de la oxidación de la mezcla de las dos olefinas, 1-dodeceno y 1-octadeceno, para valorar su evolución con el tiempo de reacción. Su elección se debe a que son las 1-olefinas que más se han estudiado en la presente investigación, y por lo tanto, de las que más datos se tienen para poder comparar.

Se llevaron a cabo experimentos de oxidación de la mezcla a diferentes tiempos de reacción, para así obtener su cinética. Las condiciones en las que se llevaron a cabo las reacciones se presentan en la tabla 28 con respecto al 1-dodeceno y en la tabla 29 con respecto al 1-octadeceno.

Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado: XC12=, SC12=O, SC12=*, SC12=O* y RC12=O. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan en la tabla 28 y se comparan con la cinética de oxidación del 1-dodeceno en solitario en la figura 5.67 y en la figura 5.68.

Como se observa en la figura 5.67 la conversión es casi idéntica en ambos casos, es decir, tanto en la oxidación del 1-dodeceno en solitario, como en presencia del 1-octadeceno. Sin embargo, en cuanto a la selectividad hacia la dodecanona, sí se observan importantes diferencias. Aunque la evolución con el tiempo es la misma en ambos casos, se mantiene una diferencia aproximada del 30 % entre ellos, correspondiendo el valor superior a la oxidación de la mezcla.

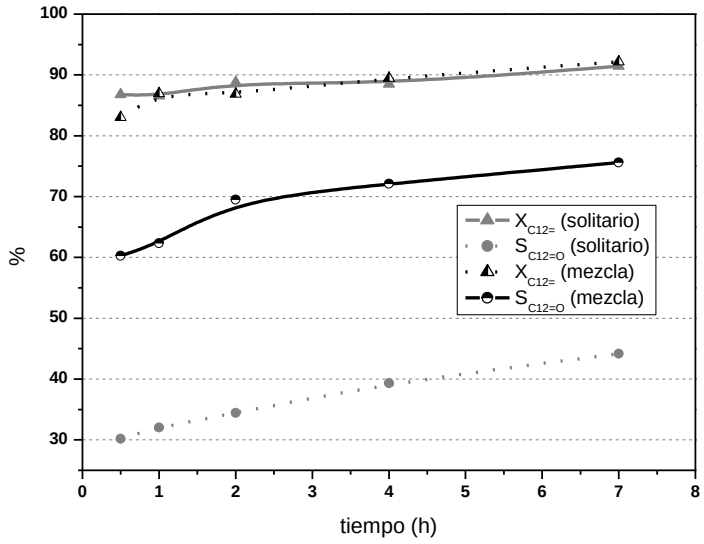


Figura 5.67. Evolución con el tiempo de la conversión de 1-dodeceno y selectividad a metil cetona en la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno para distintos tiempos de reacción, con respecto al 1-dodeceno.

En cuanto a las selectividades a isómeros de la olefina e isómeros oxigenados (figura 5.68), se observan que cuando la reacción del 1-dodeceno se realiza en presencia del 1-octadeceno se generan en menor cantidad que en la reacción solitario, algo que cabía esperar dada la alta selectividad a metil cetona obtenida en el primer caso. Las evoluciones con el tiempo de reacción presentan la misma tendencia.

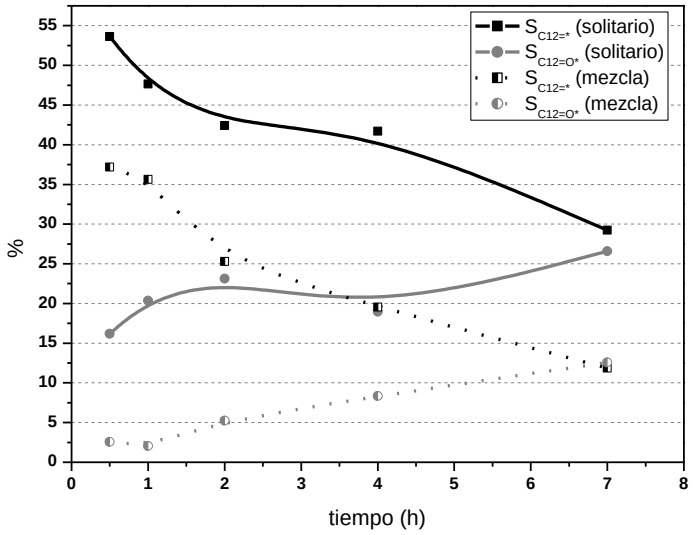


Figura 5.68. Evolución con el tiempo de la selectividad a isómeros en la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno para distintos tiempos de reacción, con respecto al 1-dodeceno.

Para el caso del 1-octadeceno, una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado: $X_{C18=}$, $S_{C18=O}$, $S_{C18=*}$, $S_{C18=O*}$ y $R_{C18=O}$. Estos parámetros, en tanto por ciento, se presentan en la tabla 29 y se comparan con la cinética de oxidación del 1-octadeceno en solitario en la figura 5.69 y la figura 5.70.

La conversión del 1-octadeceno a tiempos cortos, es inferior en el caso de la oxidación de la mezcla, aunque a partir de las dos horas de reacción se iguala a la conversión del 1-octadeceno en solitario (figura 5.69).

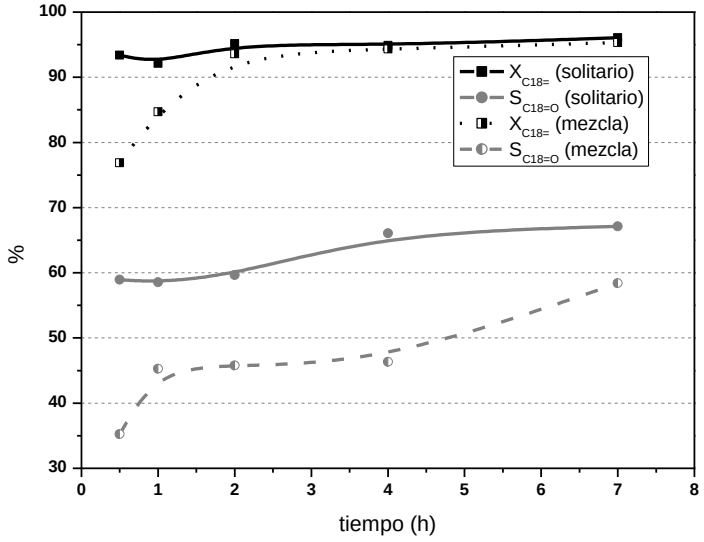


Figura 5.69. Evolución con el tiempo de la conversión de 1-octadeceno y selectividad a metil cetona en la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno para distintos tiempos de reacción, con respecto al 1-octadeceno.

En cuanto a la selectividad hacia la 2-octadecanona, ésta va aumentando con el tiempo de reacción en ambos casos, siendo superior (aproximadamente el 15 %) en el caso en el que la oxidación transcurre en solitario (figura 5.69). Esta situación es contraria a lo que se observa para el 1-dodeceno.

Por otro lado, las selectividades hacia ambos isómeros (del doble enlace y oxigenados) también presentan idénticas evoluciones en el tiempo. Los isómeros oxigenados se producen en la misma extensión, pero existe diferencia en cuanto a los isómeros del doble enlace, ya que son siempre superiores para el caso de la oxidación de la mezcla (figura 5.70).

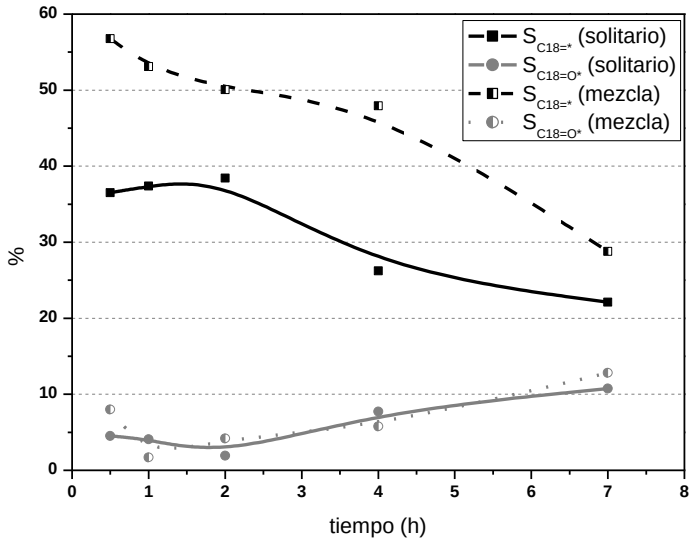


Figura 5.70. Evolución con el tiempo de la selectividad a isómeros en la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno para distintos tiempos de reacción, con respecto al 1-octadeceno.

De esta parte del estudio se pueden extraer como conclusiones que:

- Las conversiones de ambas olefinas no se ven afectadas por la presencia de la otra en el medio de reacción, ya que los valores alcanzados son muy similares.

- La oxidación de la mezcla favorece a la 1-olefina de menor peso molecular, siendo la que más selectividad a metil cetona presenta.

- La 1-olefina de mayor peso molecular se ve perjudicada en la mezcla y sufriendo en mayor extensión las reacciones de isomerización.

5.14.2 MEZCLAS COMPLEJAS

El siguiente paso, en la presente investigación, es oxidar mezclas olefínicas más complejas, con el objetivo de acercarnos a una situación lo más parecida a la cera real. Para ello, se utiliza una mezcla equimolar formada por $C12_{=}$ + $C14_{=}$ + $C16_{=}$ + $C18_{=}$, con sus correspondientes n-parafinas, la cual se oxida mediante el Proceso Wacker Modificado.

Una vez realizados los distintos experimentos, a la hora de proceder a analizar los cromatogramas obtenidos, se presenta un problema debido al solapamiento de las señales cromatográficas por poseer distintos compuestos tiempos de retención similares. Esto imposibilita que por esta técnica se pueda realizar una cuantificación de los resultados. En concreto, lo que ocurre es que la señal de una 1-olefina se solapa con la señal de la metil cetona que proviene de la oxidación de la 1-olefina anterior (menor longitud de cadena). En la figura 5.71 se muestra un cromatograma que muestra lo comentado.

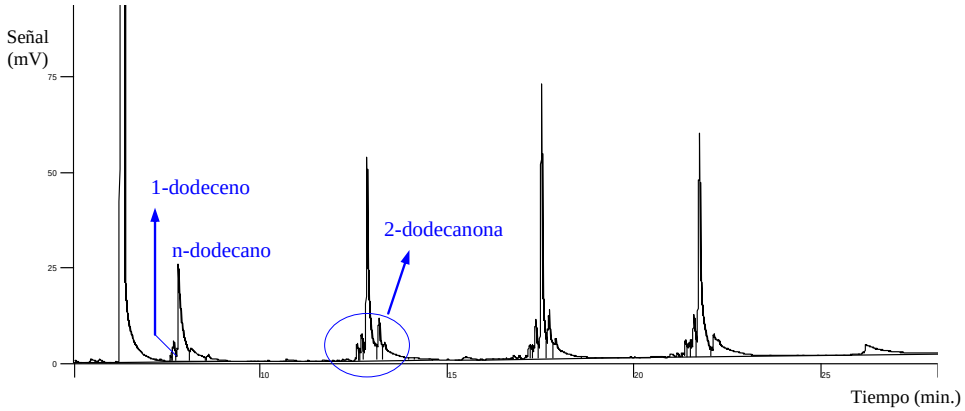


Figura 5.71. Cromatograma de la mezcla oxidada $C_{12=}/C_{14=}/C_{16=}/C_{18=}$ y sus correspondientes n-parafinas.

Si se compara este cromatograma con el de la figura 3.1 del apartado 3.2.3., puede observarse que para el tiempo de retención en que tiene que aparecer la señal correspondiente a la 2-dodecanona coincide con la zona del 1-tetradeceno y sus isómeros, y el n-tetradecano, solapándose las señales e impidiendo, por tanto, su cuantificación.

Debido a este inconveniente, se oxidó una mezcla de tres 1-olefinas con mayor diferencia de peso molecular (longitud de cadena) entre ellas, con el fin de evitar solapamientos. Se llevó a cabo el experimento con una mezcla equimolar de 1-olefinas con doce, dieciséis y veinte átomos de carbono, al igual que antes, junto con su correspondiente n-parafina.

Se lleva a cabo la reacción de oxidación de la manera habitual. Una vez analizados los productos de reacción por cromatografía, se han calculado las conversiones, selectividades y rendimiento, referidos a cada 1-olefina, valores que se presentan en la tabla 30.

En la figura 5.72 se han representado la conversión y el rendimiento a metil cetona obtenidos en la reacción de oxidación. Analizando en primer lugar los resultados de conversión de las 1-olefinas, se observa que los valores alcanzados en todos los casos, son muy elevados (83 – 98 %), siendo casi constantes desde la segunda hora de reacción. Por lo tanto, la conversión de la 1-olefina no se ve afectada por la mezcla, como también ocurría en el caso de la oxidación conjunta de 1-dodeceno y 1-octadeceno. Sin embargo, el rendimiento de la oxidación a la 2-metil cetona correspondiente sí presenta diferencias importantes para cada 1-olefina. El rendimiento de la oxidación es menor cuanto mayor es el peso molecular de la 1-olefina, observándose perfectamente la separación de las curvas por orden creciente de longitud de cadena. Por lo tanto, puede decirse que el oxígeno del TBHP oxida con mayor velocidad el doble enlace de las 1-olefinas de menor peso molecular. Estas diferencias son más acusadas en períodos cortos, de hasta 20 % de diferencia, disminuyendo según aumenta el tiempo de reacción (10 %).

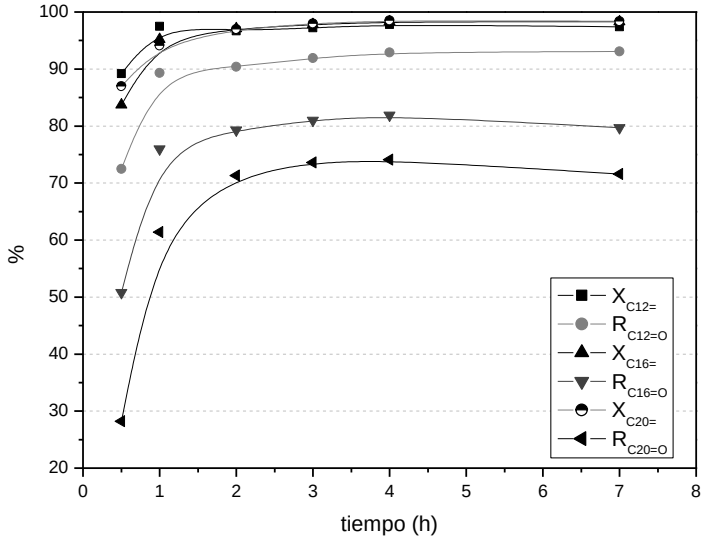


Figura 5.72. Resultados de conversión ($X_{C=}$) y Rendimiento ($R_{C=O}$) en la oxidación de la mezcla $C_{12=}/C_{16=}/C_{20=}$ y sus correspondientes n-parafinas.

La explicación de esta tendencia tiene que ver con que a menor número de átomos de carbono de la 1-olefina, más soluble es ésta en la fase acuosa, y como es en esta fase donde se encuentran tanto el oxidante como el catalizador, la reacción de oxidación se ve favorecida.

El siguiente paso es examinar los valores de selectividad a los distintos productos de reacción en el caso de las tres 1-olefinas, con el objetivo de justificar que los rendimientos de oxidación sean tan distintos, mientras que las conversiones de los tres reactivos son prácticamente idénticas.

Como puede observarse en la figura 5.73 y figura 5.74, a menor peso molecular de la 1-olefina la reacción de oxidación predomina frente a la de isomerización. Según avanza el tiempo de reacción y se van oxidando las 1-olefinas de menor peso molecular, empiezan a oxidarse las de mayor longitud de cadena, desplazándose el equilibrio de isomerización de qué forma que los isómeros revierten hacia la 1-olefina, lo que hace que las diferencias en selectividad, y por tanto en rendimiento,

a los distintos productos oxigenados vayan disminuyendo. En cuanto a los isómeros oxigenados estas diferencias no son tan significativas como para el resto de productos, siendo en este caso las selectividades bastante similares.

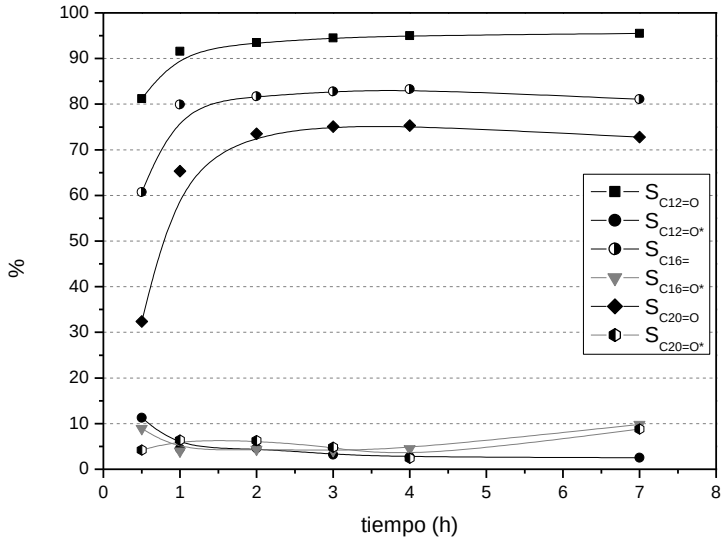


Figura 5.73. Resultados de selectividad a isómeros en la oxidación de la mezcla $C_{12=}/C_{16=}/C_{20=}$ y sus correspondientes n-parafinas.

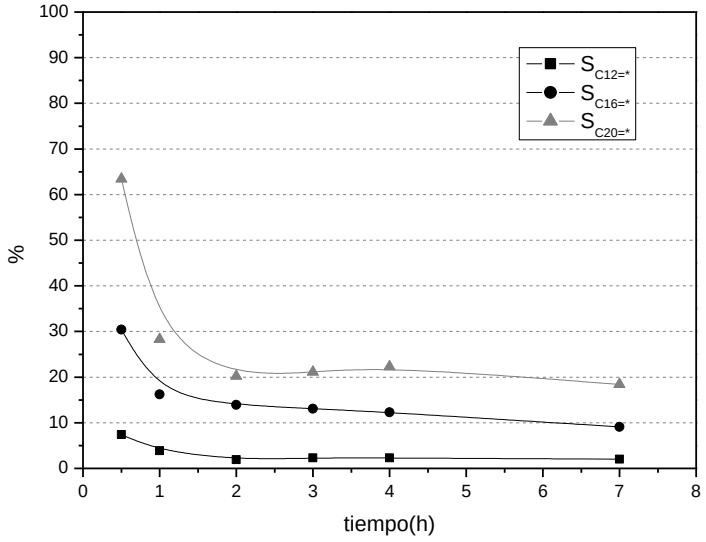


Figura 5.74. Resultados de selectividad a isómeros de la olefina en la oxidación de la mezcla $C_{12=}/C_{16=}/C_{20=}$ y sus correspondientes n-parafinas.

En definitiva, estos experimentos permiten concluir que en una mezcla de 1-olefinas de distinto peso molecular, la reacción de oxidación ocurre primeramente para las 1-olefinas de menor peso molecular, frente a la importante isomerización que tiene lugar en las que son mayores. A medida que la reacción avanza estas diferencias disminuyen, debido a que las 1-olefinas menores se van agotando y sólo quedan en el medio de reacción el resto.

CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones más significativas a las que se ha llegado en el transcurso de la presente investigación:

- **Tipo de disolvente:** no existe una relación directa entre la polaridad del disolvente y su efectividad en la reacción. Sin embargo, si existe entre el grupo nitrilo del acetonitrilo y el paladio. Cuando se emplean otros sustituyentes del grupo nitrilo se empeoran los resultados obtenidos, por lo que el acetonitrilo se muestra como el disolvente más efectivo para este sistema de oxidación.

- **Velocidad de agitación.** El empleo de acetonitrilo hace que el medio de reacción sea bifásico, de manera que al agitar se crea una emulsión. Se concluye que existe un valor óptimo de agitación, siendo éste 300 r.p.m.

- **Influencia del oxidante.** Del estudio del tipo de oxidante, método de adición, relación óptima TBHP/$C_{12=}$ y posible sustitución del TBHP por H_2O_2 o por aire, se concluye que el oxidante más efectivo para el sistema de reacción empleado es el TBHP, incorporándolo a la reacción en una única etapa y al comienzo del proceso. La relación molar óptima TBHP/1-olefina, es de 6/1.

- **Influencia del tiempo de reacción. La reacción presenta una cin**ética muy rápida desde el principio, dado que en la primera media hora ya se obtiene una conversión del 35 %. Después se ralentiza, pudiendo considerarse completa a partir de las 18 horas (conversión de 95 %). La tendencia de la selectividad a metil cetona es similar, y en cuanto a la selectividad a isómeros del doble enlace, empieza siendo elevada disminuyendo hasta un valor mínimo después de 48 horas. La razón es que existe otra reacción secundaria en la que los isómeros de la olefina son oxidados hacia lo que denominamos isómeros oxigenados (mezcla de cetonas internas). De ahí que los isómeros olefínicos disminuyan con el tiempo, porque parte revierten a la 1-olefina de partida y parte son oxidados. Comparando los resultados de ambas olefinas el 1-dodeceno presenta una cinética de oxidación más rápida, pero la selectividad hacia los productos de interés es mayor para el 1-octadeceno (a tiempos largos).

- **Influencia de la temperatura**. La temperatura no influye de la misma manera para 1-olefinas de distinta longitud de cadena. En el caso del 1-dodeceno las altas temperaturas aumentan la conversión y favorecen la isomerización lo que provoca la disminución de la selectividad a metil cetona y la mayor formación de isómeros oxigenados. Sin embargo, en el caso del 1-octadeceno, las altas temperaturas favorecen la obtención de metil cetona, gracias a que se generan menos isómeros de la 1-olefina.

- **Orden de mezcla.** Tras los experimentos realizados alterando el orden de mezcla de los reactivos, la similitud de los resultados obtenidos aconseja no introducir cambios en el sistema. Se mantiene por tanto el método de mezcla convencional: inicialmente se introduce la 1-olefina, se añaden en segundo lugar disolvente y oxidante, y finalmente tras cinco minutos de agitación el catalizador.

- **Tipo de catalizador**. Se puede afirmar que la naturaleza del anión presente en la sal de paladio afecta fuertemente al transcurso del proceso Wacker. La fuente de Pd más conveniente en la oxidación del 1-dodeceno, mediante el Proceso Wacker Modificado, es el $PdCl_2$.

- **Desactivación del catalizador.** A partir de la denominada segunda serie de desactivación, la actividad del catalizador disminuye debido a la formación de negro de paladio. Sin embargo, esta desactivación no parece afectar a la selectividad a 2-dodecanona, aunque sí modifica la selectividad a isómeros del doble enlace y oxigenados.

- **Reutilización del catalizador.** Se puede concluir que, en las condiciones de reacción estudiadas, la reutilización de la fase acuosa es efectiva, pero no para un número de veces superior a tres. Esto es porque tras ese número de reutilizaciones se obtiene una conversión de 1-dodeceno inferior al 60 %, una selectividad a 2-dodecanona inferior al 30 % y por el contrario, una selectividad a isómeros del doble enlace superior al 70 %.

- **Relación molar olefina/catalizador.** Los resultados conducen a que la relación molar 1-olefina/catalizador más adecuada, es 25/1, pero en la práctica, el proceso resultaría más rentable si se emplea una relación molar de 50/1, ya que el precio del catalizador de paladio es muy elevado y la diferencia en cuanto a selectividad a metil cetona es inferior al 4 % para tiempos de reacción superiores a 4 horas.

- **Adición de β–Ciclodextrina.** Se pueden extraer como conclusiones que existe una gran dependencia entre la longitud del hidrocarburo y la mejora en la reacción. Con respecto a las 1-olefinas estudiadas, el uso de esta macromolécula no beneficia la reacción de oxidación ni del 1-tetradeceno ni la

del 1-octadeceno. Bajo las condiciones ensayadas, el 1-octeno, es el que proporciona los mejores resultados.

- **Oxidación de una cera real.** Se puede afirmar que la oxidación de la cera tuvo lugar, sin embargo, fue imposible determinar en qué extensión. Mediante cromatografía no se pudo cuantificar debido a un solapamiento de las señales cromatográficas, lo que impide identificar claramente los productos. Sin embargo, se corroboró que la oxidación había ocurrido empleando dos técnicas más de análisis, espectroscopía infrarroja en fase líquida, y resonancia magnética nuclear, mostrando ambas técnicas señales claras del éxito de la oxidación.

- **Oxidación de mezclas.** De la oxidación de una cera sintética, compuesta por 1-dodeceno, 1-octadeceno y sus n-parafinas modelo, se observa que la mezcla mejora la reacción en varios aspectos, ya que aumentan la conversión y la selectividad hacia la metil cetona (efecto más acusado para el 1-dodeceno). La mezcla, por tanto, favorece a la 1-olefina más ligera. Si complicamos más la mezcla, se obtiene como conclusión que en una mezcla de 1-olefinas de distinto peso molecular, la reacción de oxidación ocurre primeramente para las 1-olefinas de menor peso molecular, frente a la importante isomerización que tiene lugar en las que son mayores. A medida que la reacción avanza estas diferencias disminuyen, debido a que las 1-olefinas menores se van agotando y sólo quedan en el medio de reacción el resto.

PROPUESTA DE ACCIONES FUTURAS

7 PROPUESTA DE ACCIONES FUTURAS

1 Tratar de heterogeneizar el catalizador para eliminar los problemas observados de desactivación y durante la reutilización del catalizador.

2 Emplear otros disolventes, como por ejemplo líquidos iónicos.

3 Emplear agentes acomplejantes del paladio con grupos amino bidentados que permitan reducir la extensión de la reacción de desactivación.

4 Emplear ciclodextrinas de mayor tamaño para facilitar la catálisis por transferencia de fase.

5 Optimizar la técnica de RMN de protones y C13 para cuantificar la extensión de la reacción de oxidación de una cera real.

6 Utilizar ceras reales procedentes del craqueo térmico de polipropileno.

7 Estudiar el comportamiento de las ceras obtenidas en diferentes aplicaciones de interés.

BIBLIOGRAFÍA

8 BIBLIOGRAFÍA

1. J. Areizaga, M. M. Cortázar, J. M. Elorza, J. J. Iruin, Polímeros, Ed. Síntesis, Madrid (2002).
2. Association of Plastics Manufacturers in Europe (2013). APME. Brussels.
3. M. Arandes, J. Bilbao, D. López, Revista Iberoamericana de Polímeros, 5 (1), (2004), 28.
4. L. Vargas, IngenieríaQuímica, 153 (1994).
5. F. Dawans, Revue de L´Institute Français du Pétrole, 47 (6) (1992), 937.
6. A. Caldeiro Jiménez, Mercado Ambiental, 48 (2000), 36.
7. D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Rodríguez, L. Morselli, R. Orsi, Thermal and catalytic cracking of a LDPE-EVA copolymer mixture. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 68-69 (2003)481.
8. J. Aguado, D. P. Serrano, Royal Society of Chemistry, Cambridge U. K. (1999).
9. M. W. Meszaros, Proceedings Recycling Plast VI´91, (1991), 335.
10. D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola y E. Garagorri, Revista de Plásticos Modernos, 82 (542), (2001), 155.
11. Escola J.M., "Tesis Doctoral" 1998.
12. U. Hoffmann y U. Kunz, Patente europea EP0621332A2 (1994).
13. J. Aguado, D. P. Serrano, Feedstock Recycling of Plastic Wastes, Royal Society of Chemistry, Cambridge U. K. (1999).
14. S.R. Ivanova, E. F. Gumerova, K. S. Minsker, G. E. Zaikov, A. Berlin, Prog. Polym. Sci., 15 (1990), 193.
15. J. A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, A. N. García, Energy Fuels, 8(6), (1994), 1265.
16. J. Walendziewski, Fuel Processing Technology, 86, (2005), 1265.

17. A. G. Price, D. C. Wilson, "Chlorine-containing Polymer Waste Processing", Pat. European, EP 0687692 (1995).

18. J. M. Arandes, J. Ereña, M. J. Azkoiti, M. Olazar, J. Bilbao, J. Anal. App. Pyrolysis, 70 (2003) 747.

19. J. Aguado, D. Serrano, M. D. Romero, J. M. Escola, Catalytic conversion of polyethylene into fuels over mesoporous MCM-41. ChemCommun, 6 (1996), 7726.

20. T. Hirota y F. N. Fagan, Macromol. Chem, Macromol. Symp., 57 (1992), 161.

21. PETCORE. http://www.petcore.com

22. H. D. Ruhl Jr., D. R. Beebe, Patente (USA) 5134291 (1992).

23. G. M. Trischan, L. Cartz, Patente (USA) 5141110 (1992).

24. F. Anon, Informations Chimie, 378 (1996,) 107.

25. M. R. Khan, C. C. Albert y S. J. De Canio, Patente Internacional WO 95/09903 (1995).

26. T. P. Wampler, J. Anal Appl Pyrolysis, 15 (1989), 187.

27. A. C. Frisch, M. Beller, Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005), 191.

28. J. Utzig y M. Gebauer, Proceedings of the R´97 Congress, Geneva (1997).

29. Ullmann´s Encyclopaedia of Industrial Chemistry (1996).

30. B.Chen, Steven S.C. Chuang, Journal of Molecular Catalysis A, 195 (2003), 37.

31. I. I. Moiseev, M. N. Vargartik, Y. K. Syrkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 153 (1963) 140.

32. F. C. Phillips, J. Am. Chem., 16 (1894) 971.

33. M.S. Kharasch, R.C. Soler, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938), 882.

34. G.V.M. Sharma, P.R. Krishna, Curr. Org. Chem., 8 (2004), 1187.

35. J.E. Bäckvall, B. Akermark, S. O. Ljunggren, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 2411.

36. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, Agew. Chem., 71 (5) (1959), 176.

37. C. Kwang-Min, M. Tomoo, E. Kohki, K. Kiyotomi, Chemistry Letters, 32(2) (2003), 180.

38. J. A. Keith, R. J. Nielsen, J. Oxnard, W. A. Goddard, J. Am. Chem Soc., 129 (2007), 12342.

39. J. Muzart, Tetrahedron, 63 (2007), 7505.

40. M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, Y. K. Syrkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 147 (1962), 399.

41. M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, Y. K. Syrkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, (1963), 1147.

42. P. M. Henry, J. Am. Chem. Soc, 86 (1964), 3246.

43. P. M. Henry, J. Am. Chem. Soc, 88 (1966), 1595.

44. T.Mitsudome, T. Umetani, N. Nosaka, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K.Kaneda, Angew. Chem. Int. Ed., 45 (2006) 481.

45. E. Monflier, A. Mortreaux, in: V. Cornils, W. A. Herrman (Eds.), Aqueour Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications, Wilwy-VCH, Weinham, (1998), 514.

46. J. Tsuji, Synthesis (1984), 369.

47. J. Aguado, D. P. Serrano, R. Van Grieken, J. M. Escola, R. García, S. Carretero. In: Book of extended abstracts of the Fourth World Congress on Oxidation Catalysis. Berlin, Postdam, Germany, (2001), 493.

48. A. Lambert, E.G. Derouane, I. V. Kozhevnikov, J. Catal., 211 (2002), 445.

49. K.M.Choi, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, Chem. Lett., 32 (2) (2003), 180.

50. A. B. Smith, Y. S. Cho, G. K. Friestad, Tetrahedron Letters, 39 (1998), 8765.

51. H. Mimoun, R. Charpentier, A. Mitschler, J. Fischer, R. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 102 (3) (1980), 1047.

52. P. H. Espeel, M. C. Thielen, P. A. Jacobs, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 10 (1991), 669.

53. J.P. Ahancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, Catal. Lett., 11 (1991), 129.

54. T.Mitsudome, T. Umetani, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, TetrahedronLett., 47 (2006), 1425.

55. C.N. Cornell, M.S.Sigman, J. Am.Chem. Soc., 127 (2005), 2796.

56. A. Comas-Vives, A. Stirling, A. lledós, G. Ujaque, Chem. A. Eur. J., 16 (29) (2010), 8738.

57. C.N. Cornell, M.S. Sigman, Org. Lett., 8 (18) (2006), 4117.

58. H. G. Tang, D. C. Sherrington, J. Catal., 142 (1993), 540.

59. J. L. Wang, L. N. He, C. X. Miao, Y. N. Li, Green Chemstry, 11 (9) (2009), 1317.

60. K. I.Matveev, N. B. Shitova, E. G. Zhizhina, Kinet. Catal., 17 (1976), 893.

61. N. B. Shitova, L. I.Kuznetsova, K. I. Matveev, Kinet. Catal., 15 (1974), 72.

62. A. Kishi, T. Higashino, S. Sakaguchi, U. Ishii, Tetrahedron Lett., 41 (2000), 99.

63. A. W. Stobbe-Kreemers, R. B. Dielis, M. Makkee, J. J. F. Scholten, J. Catal., 154 (1995), 175.

64. M. Okamoto, Y.Taniguchi, J. Catal., 261(2) (2009), 195.

65. L. Wang, Y. Zhoy, Q Liu, Y. Guo, G. Lu, Cat. Today, 153 (3-4) (2010), 184.

66. E. A. Karakhanov, A.L. Maximov, B. N. Tarasevich, V. A. Skorkin, J. Mol.Catal. A: Chem., 297 (2) (2009), 73.

67. Jou-HyeonAhn, DavidC. Sherrington, Macromolecules, 29 (1996), 4164.

68. M. J. da Silva, R. R. Texeira, D. M. Carari, J. Organometallic, Chem., 694 (20), (2009), 3254.

69. W. H. Clement, C. M. Selwitz, J. Org. Chem., 29 (1964) 241.

70. T. Mitsudome, K. Mizumoto, T. Mizugake, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Angew. Chem. Int. Ed., 49 (7) (2010), 1238.

71. J.A. Botas, M. Bravo, J. M. Escola, P. García, J. Mater Cycles Waste Manag. (2006) 8:122-125, 3rd International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics & Other Innovative Plastics Recycling Techniques (ISFR 2005).

72. G.O. Spessard, G.L. Miessler, Organometallic Chemistry, Prentice Hall, New Jersey, 1997.

73. A. Ansari, S. Joyasawal, M. K. Gupta, J. S. Yadav, R. Gree, Tetrahedron Lett. , 46 (2005), 7507.

74. A. L. Maksimov, A. A. Sharakov, T. Y. Filippova, A. Y. Zhuchkova, E. A. Karakhanov, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005), 8644.

75. V. V. Namboodiri, R. S. Varma, E. Shale-Demessie, U. R. Pillai, Green Chem., 4 (2002), 170.

76. M. G. Kulkarni, S. M. Bagale, M. P. Shinde, D. D. Gaikward, A. S. Borhade, A. P. Dhondge, S. W. Chavhan, Y. B. Shaikh, V. B. Ningdale, M. P. Desai, D. R. Birhade, Tetrahedron Letters, 50 (24) (2009), 2893.

77. E. Karakhanov, T. Filippova, A. Maximov, V. Predeina, A. Restakyan, Macromol. Symp., 131 (1998), 87.

78. E. Karakhanov, T. Buchneva. A. Maximov, M. Zavertyaeva, J. Mol. Catal. A, 184 (2002), 11.

79. E. Karakhanov, A. Maximov, A Kirillov, Journal of Molecular Catalysis, 157 (2000), 25.

80. J.M. Escola, J. A. Botas, J. Aguado, D. P. Serrano, C. Vargas, M. Bravo, Applied Catalysis A: General, 335 (2008), 137.

81. B. Weiner, A. Baeza, T. Jerphagnon, B. L. Feringa, J. Am. Chem. Soc, 131 (27) (2009), 9473.

82. A. A. de Oliveira, M. L. da Silva, M. J. da Silva, CatalysisLetters, 130 (3-4), (2009), 424.

83. M.S. Melgo, A. Lindner, U. Schuchardt, Appl. Catal. A, 273 (1-2) (2004).

84. J. Arandes, J. Bilbao, D. López, Revista Iberoamericana de Polímeros, 5 (1), (2004), 28.

85. Amos B. Smith, Young Shin Cho, Gregory K. Friestad, Tetraedron Letters, 39 (1998), 8765.

86. J.Tujsi, H. Nagashima, H. Nemoto, Org. Synth.,7 (1990), 137.

87. E. Monflier, E. Blouet, Y.Barboux, A. Mortreux, Agew. Chem. Int. Ed., 33 (1994), 2100.

88. Jou-HyeonAhn, David C. Sherrington, Macromolecules, 29 (1996), 4164.

89. E. Monflier, S. Tilloy, Y. Castanet, A. Mortreux, Tetrahedron letters, 39 (1998), 2959.

90. J. Aguado, D.P. Serrano, J. M. Escola, Ind. Eng. Chem. Res., 47 (2008), 7982.

ANEXOS

9 ANEXOS

9.1 INDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1. Reacciones Proceso Wacker 19
- Figura 2.1. Demanda europea de plásticos por países 38
- Figura 2.2. Ciclo de vida de los plásticos en Europa en 2012 (PEMRG). 40
- Figura 2.3. Demanda de plásticos según tipo en Europa (Plastic Europe, 2012). .. 41
- Figura 2.4. Demanda de plásticos por sector en Europa (Plastic Europe, 2012). ... 43
- Figura 2.5. Esquema de la planta de craqueo térmico de British Petroleum. 52
- Figura 2.6. Códigos de identificación visuales para los distintos tipos de plásticos 54
- Figura 2.7. Complejo binuclear de $PdCl_2$ 70
- Figura 2.8. Mecanismo de reacción del Proceso Wacker de formación de acetaldehído 74
- Figura 3.1. Cromatograma de los productos de reacción de la oxidación de 1-dodeceno mediante el Proceso Wacker Modificado 93
- Figura 3.1. Instalación experimental de oxidación en régimen discontinuo 88
- Figura 3.2. Calibrado del GC para el 1-dodeceno 95
- Figura 3.3. Celdilla de IR para muestras líquidas 99
- Figura 3.5. Espectro de IR típico de los productos de reacción 101
- Figura 3.6. Espectro de ^{1}H-RMN de los patrones puros de 1-octadeceno y 1-octadecanona 103
- Figura 3.8. Instalación experimental de craqueo en régimen discontinuo 105
- Figura 5.1. Reparto de compuestos entre fases en el Proceso Wacker Modificado. 159
- Figura 5.2. Reacciones que tienen lugar en el Proceso Wacker Modificado. 160

- Figura 5.3. Influencia del tipo de disolvente en la oxidación del 1-dodeceno.....162
- Figura 5.4. Comparación de disolventes para t=2h. 164
- Figura 5.5. Comparación de disolventes para t=6h. 165
- Figura 5.6. Resultados de la oxidación de 1-dodeceno con acetonitrilo e isopropanol, empleando la misma cantidad de disolvente. 166
- Figura 5.7. Cinética de oxidación del 1-dodeceno empleando Propionitrilo como disolvente. 168
- Figura 5.8. Cinética de oxidación del 1-dodeceno empleando Isobutironitrilo como disolvente. 169
- Figura 5.9. Cinética de oxidación del 1-dodeceno empleando Benzoninitrilo como disolvente. 169
- Figura 5.10. Comparación de disolventes con el grupo CN en la oxidación del 1-dodeceno para 2 horas de reacción.....170
- Figura 5.11. Influencia de la velocidad de agitación en la conversión ($X_{C12=}$), selectividades ($S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$ y $S_{C12=O}$) y rendimiento ($R_{C12=O}$) de la oxidación de 1-dodeceno. 173
- Figura 5.12. Comparación entre H_2O_2 y TBHP para un tiempo de reacción de 2 horas. 176
- Figura 5.13. Comparación entre H_2O_2 y TBHP para un tiempo de reacción de 18 horas.....177
- Figura 5.14. Comparación entre la adicción de TBHP en una y dos etapas. 179
- Figura 5.15. Oxidación de 1-dodeceno con TBHP acuoso y TBHP anhidro. 181
- Figura 5.16. Mecanismo de reacción. 182
- Figura 5.17. Selectividades en la oxidación de 1-dodeceno con distintas relaciones TBHP/olefina 184
- Figura 5.18. Conversión y rendimiento en la oxidación de 1-dodeceno con distintas razones TBHP/olefina 186
- Figura 5.19. Selectividad total a compuestos oxigenados en la oxidación de 1-dodeceno con distintas razones TBHP/olefina. 187

- Figura 5.20. Cromatograma de la oxidación con 1 ml/min de aire..... 188
- Figura 5.21. Cromatograma de la oxidación con 45 ml/min de aire..... 188
- Figura 5.22. Evolución de la conversión del 1-dodeceno ($X_{C12=}$) con el tiempo. 192
- Figura 5.23. Evolución de las selectividades a metil cetona ($S_{C12=O}$), isómeros de la olefina ($S_{C12=*}$) e isómeros oxigenados ($S_{C12=O*}$) con el transcurso del tiempo de reacción..... 193
- Figura 5.24. Competencia entre la reacción principal y la secundaría de isomerización del doble 194
- Figura 5.25. Evolución del rendimiento a 2-dodecanona ($R_{C12=O}$) con el transcurso del tiempo de reacción. 195
- Figura 5.26. Evolución de la conversión del 1-octadeceno ($X_{C18=}$) con el transcurso del tiempo de reacción. 196
- Figura 5.27. Evolución de las selectividades a metil cetona ($S_{C18=O}$), isómeros de la olefina ($S_{C18=*}$) e isómeros oxigenados ($S_{C18=O*}$) con el transcurso del tiempo de reacción..... 197
- Figura 5.28. Evolución del rendimiento a metil cetona ($R_{C18=O}$) con el transcurso del tiempo de reacción..... 198
- Figura 5.29. Resultados de la oxidación de 1-dodeceno usando como disolvente isopropanol..... 200
- Figura 5.30. Resultados de conversión ($X_{C12=}$) en la oxidación de 1-dodeceno a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C). 202
- Figura 5.31. Resultados de selectividad a metil cetona en la oxidación de 1-dodeceno a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C). 203
- Figura 5.32. Resultados de selectividad a isómeros de la 1- olefina en la oxidación de 1-dodeceno a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C). 204
- Figura 5.33. Resultados de selectividad a isómeros oxigenados en la oxidación de 1-dodeceno a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C). 204
- Figura 5.34. Resultados de rendimiento a metil cetona en la oxidación de 1-dodeceno a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C). 205
- Figura 5.35. Resultados de conversión ($X_{C18=}$) en la oxidación de 1-octadeceno a

diferentes temperaturas (40 y 80 °C). 207

- Figura 5.36. Resultados de la selectividad a metil cetona ($S_{C18=O}$) en la oxidación de 1-octadeceno a diferentes temperaturas (40 y 80 °C). 208
- Figura 5.37. Resultados de selectividades a isómeros de la 1-olefina en la oxidación de 1-octadeceno a diferentes temperaturas (40 y 80 °C).....209
- Figura 5.38. Resultados de selectividad a isómeros oxigenados en la oxidación de 1-octadeceno a diferentes temperaturas (40 y 80 °C). 209
- Figura 5.39. Resultados de rendimiento a metil cetona en la oxidación de 1-octadeceno a diferentes temperaturas (40 y 80 °C). 210
- Figura 5.40. Resultados del estudio de la influencia del orden de mezcla de los reactivos en la oxidación de 1-dodeceno 213
- Figura 5.41. Efecto del tipo de catalizador en la oxidación del 1-dodeceno 214
- Figura 5.42. Evolución de la conversión para las dos series de desactivación y comparación con la serie de referencia. 218
- Figura 5.43. Evolución de la selectividad a 2-dodecanona, para las dos series de desactivación y comparación con la serie de referencia. 219
- Figura 5.44. Evolución de la selectividad a isómeros de la olefina, para las dos series de desactivación y comparación con la serie de referencia. 220
- Figura 5.45. Evolución de la selectividad a isómeros oxigenados, para las dos series de desactivación y comparación con la serie de referencia. 221
- Figura 5.46. Evolución del rendimiento a 2-dodecanona, para las dos series de desactivación y comparación con la serie de referencia. 222
- Figura 5.47. Distribución de compuestos entre fases tras la reacción de oxidación.....224
- Figura 5.48. Evolución de la Conversión ($X_{C12=}$), Selectividades ($S_{C12=O}$, $S_{C12=*}$ y $S_{C12=O*}$)y Rendimiento ($R_{C12=O*}$) en el estudio de la reutilización de la fase acuosa de reacción 225
- Figura 5.49. Evolución de la conversión de 1-dodeceno con el tiempo de reacción para tres relaciones molares 1-dodeceno /$PdCl_2$: 25/1, 50/1 y 100/1. 229
- Figura 5.50. Evolución de selectividad a 2-dodecanona con el tiempo de reacción

para tres relaciones molares 1-dodeceno /$PdCl_2$: 25/1, 50/1 y 100/1. 230

- Figura 5.51. Evolución de la selectividad a isómeros del doble enlace con el tiempo de reacción para tres relaciones molares 1-dodeceno /$PdCl_2$: 25/1, 50/1 y 100/1. 231
- Figura 5.52. Evolución de la selectividad a isómeros oxigenados con el tiempo de reacción para tres relaciones molares 1-dodeceno /$PdCl_2$: 25/1, 50/1 y 100/1. . 232
- Figura 5.53. Evolución del rendimiento a 2-dodecanona con el tiempo de reacción para tres relaciones molares 1-dodeceno/$PdCl_2$/: 25/1, 50/1 y 100/1. 233
- Figura 5.54. Representación esquemática típica de una ciclodextrina. 234
- Figura 5.55. Esquema de actuación de las ciclodextrinas. 235
- Figura 5.57. Resultados de la oxidación del 1-dodeceno con y sin βCD durante 6 horas de reacción. 237
- Figura 5.58. Resultado de la oxidación de 1-octadeceno con y sin βCD durante 2 horas de reacción. 238
- Figura 5.59. Resultado de la oxidación de 1-octadeceno con y sin βCD durante 6 horas de reacción. 239
- Figura 5.60. Reacciones con y sin βCD para el 1-octeno. 240
- Figura 5.61. Reacciones con y sin βCD para el 1-tetraceceno. 241
- Figura 5.63. Espectro de IR de una cera real oxidada (2h). 243
- Figura 5.64. Espectro de 1H-RMN de una cera real oxidada (2h). 244
- Figura 5.65. Resultados de la oxidación de distintas mezclas para el 1-dodeceno. 246
- Figura 5.66. Cromatrograma de una cera real, antes y después del proceso de oxidación. 242
- Figura 5.66. Resultados de conversión, selectividad y rendimiento en la oxidación de distintas mezclas para el 1-octadeceno. 248
- Figura 5.67. Evolución con el tiempo de la conversión de 1-dodeceno y selectividad a metil cetona en la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno para distintos tiempos de reacción, con respecto al 1-dodeceno. 251

- Figura 5.68. Evolución con el tiempo de la selectividad a isómeros en la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno para distintos tiempos de reacción, con respecto al 1-dodeceno. 252
- Figura 5.69. Evolución con el tiempo de la conversión de 1-octadeceno y selectividad a metil cetona en la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno para distintos tiempos de reacción, con respecto al 1-octadeceno. 253
- Figura 5.70. Evolución con el tiempo de la selectividad a isómeros en la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno para distintos tiempos de reacción, con respecto al 1-octadeceno. 254
- Figura 5.71. Cromatograma de la mezcla oxidada $C_{12=}/C_{14=}/C_{16=}/C_{18=}$ y sus correspondientes n-parafinas. 255
- Figura 5.72. Resultados de conversión ($X_{C=}$) y Rendimiento ($R_{C=O}$) en la oxidación de la mezcla $C_{12=}/C_{16=}/C_{20=}$ y sus correspondientes n-parafinas. 257
- Figura 5.73. Resultados de selectividad a isómeros en la oxidación de la mezcla $C_{12=}/C_{16=}/C_{20=}$ y sus correspondientes n-parafinas. 258
- Figura 5.74. Resultados de selectividad a isómeros de la olefina en la oxidación de la mezcla $C_{12=}/C_{16=}/C_{20=}$ y sus correspondientes n-parafinas 259

9.2 INDICE DE TABLAS

- Tabla 2.1. Composición de la cera Carnauba 58
- Tabla 2.2. Distribución de compuestos por fracción de átomos 59
- Tabla 2.3. Ejemplos de aplicaciones de ceras parafínicas. 62
- Tabla 2.4. Ejemplos de la oxidación de compuestos olefínicos con cloruro de paladio acuoso. 71
- Tabla 3.1. Productos líquidos empleados 84
- Tabla 3.2. Productos sólidos empleados. 87
- Tabla 3.3. Productos gaseosos empleados. 87
- Tabla 3.4. Tiempos de retención en el análisis cromatográfico 93
- Tabla 3.5. Bandas de absorción de FTIR. 98
- Tabla 3.6. Desplazamientos químicos de protón en los compuestos de interés 104
- Tabla 1. Estudio del disolvente. Comparación entre disolventes con igual relación molar para 2 horas 122
- Tabla 2. Estudio del disolvente. Comparación entre disolventes con igual relación molar para 6 horas 123
- Tabla 3. Estudio del disolvente. Comparación entre disolventes con igual cantidad en peso 124
- Tabla 4. Efecto del grupo CN en el disolvente 125
- Tabla 5. Efecto del grupo -CN en el disolvente. Comparación para 2 horas de reacción con el acetonitrilo 127
- Tabla 6. Influencia de la velocidad de agitación para el 1-dodeceno 128
- Tabla 7. Estudio del tipo de oxidante 129
- Tabla 8. Adicción de TBHP en dos etapas 130
- Tabla 9. Oxidación con TBHP anhidro 131

- Tabla 10. Estudio de la relación óptima TBHP/1-dodeceno.....132
- Tabla 11. Oxidación de 1-dodeceno empleando aire como oxidante.....133
- Tabla 12. Influencia del tiempo de reacción para el 1-dodeceno.....134
- Tabla 13. Influencia del tiempo de reacción para el 1-octadeceno.....135
- Tabla 14. Cinética con isopropanol.....136
- Tabla 15. Influencia de la temperatura para el 1-dodeceno.....137
- Tabla 16. Influencia de la temperatura para el 1-octadeceno.....138
- Tabla 17. Estudio del orden de mezcla de los reactivos.....139
- Tabla 18. Estudio del tipo de catalizador.....140
- Tabla 19. Estudio de la desactivación del catalizador.....141
- Tabla 20. Estudio de la reutilización de la fase acuosa.....142
- Tabla 21. Estudio de la relación molar catalizador/1-olefina.....143
- Tabla 22. Adición de β-ciclodextrina en la oxidación de 1-octeno.....144
- Tabla 23. Adición de β-ciclodextrina en la oxidación de 1-dodeceno.....145
- Tabla 24. Adición de β-ciclodextrina en la oxidación de 1-tetradeceno.....146
- Tabla 25. Adición de β-ciclodextrina en la oxidación de 1-octadeceno.....147
- Tabla 26. Oxidación de mezclas. Comparación a un mismo tiempo de reacción. Efecto sobre el 1-dodeceno.....148
- Tabla 27. Oxidación de mezclas. Comparación a un mismo tiempo de reacción. Efecto sobre el 1-octadeceno.....149
- Tabla 28. Evolución en el tiempo de la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno. Efecto sobre el 1-dodeceno.....150
- Tabla 29. Evolución en el tiempo de la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-octadeceno. Efecto sobre el 1-octadeceno.....151
- Tabla 30. Evolución en el tiempo de la oxidación de la mezcla 1-dodeceno/1-hexadeceno/1-eicoseno.....152
- Tabla 31. Relación estequiométrica TBHP/1-olefina reaccionada.....153