

# Evaluación de Catalizadores y Estudio Cinético de la OBTENCION DE ACETATO DE ETILO a partir del Etanol en Fase de Vapor

Alvaro Gómez Peña

Profesor Asistente Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional

Luis M. Carballo Suárez

Profesor Titular - Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional, Santafé de Bogotá, D.C.

**E**n este trabajo, se presentan los resultados de la evaluación, caracterización y estudio cinético de los catalizadores utilizados para la producción de acetato de etilo en un solo paso a partir de etanol. Se seleccionaron los catalizadores de Paladio metálico soportado en carbón activado en dos composiciones nominales (0.5% y 1.5%), y mezclas binarias de óxidos de Antimonio - Molibdeno y Bismuto - Molibdeno, en las proporciones atómicas de Sb:Mo = 2:1 y Bi: Mo = 1:9. La mayor actividad se presentó en los catalizadores de Paladio, mientras que los óxidos resultaron ser más selectivos hacia acetaldehído y ácido acético. La esterificación del etanol sobre Paladio en carbón activado puede representarse mediante un modelo Eley-Rideal, en el

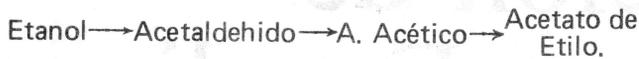
cual el oxígeno quimisorbido reacciona con el etanol en fase gaseosa siendo este el paso determinante.

## INTRODUCCION

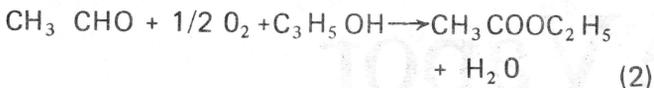
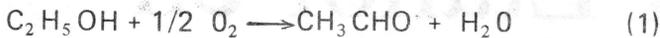
Aquí se reportan parte de los resultados obtenidos en el grupo de investigación ALCOHOLQUIMICA financiado por COLCIENCIAS y la Universidad Nacional.

El acetato de etilo es comercialmente obtenido por la esterificación en fase líquida de etanol con ácido acético en presencia de un ácido fuerte; por otra parte, el ácido acético también es obtenido a partir

de etanol por un proceso que requiere tres etapas:



El proceso en un solo paso surge como una alternativa económica, ya que sólo es necesario de un reactor y un sistema de separación con lo cual se reducen los costos de inversión y de operación. Se han reportado estudios experimentales sobre la esterificación oxidativa de etanol (1, 2, 3) los cuales emplearon catalizadores de Paladio metálico en carbón activado, mezclas de óxidos y cobre metálico con promotores. El mecanismo más probable encontrado revela que inicialmente se forma acetaldehído por deshidrogenación oxidativa y posteriormente éste reacciona con etanol y oxígeno para producir el éter de acuerdo con las reacciones:



**PARTE EXPERIMENTAL**

Preparación de Catalizadores:

**1. Paladio/Carbón activado**

Por impregnación del Carbón activado con cloruro de Paladio, previamente disuelto en solución de ácido clorhídrico 1.2N y posterior reducción con hidrógeno a 150°C.

**2. Oxido de Antimonio-Molibdeno (Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - MoO<sub>3</sub>)**

A partir de la disolución de cloruro de Antimonio en agua, y precipitación del cloruro antimonioso, seguida de la mezcla mecánica con óxido de molibdeno, ebullición, secado y calcinación a 500°C

**3. Oxido de Bismuto - Molibdeno (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>)**

Disolución de nitrato de bismuto en agua para precipitar el hidróxido de bismuto, mezcla mecánica con óxido de molibdeno, ebullición a 110°C, secado y calcinación a 500°C durante cinco horas.

La oxidación del etanol se realizó en un reactor diferencial a presión atmosférica. Se utilizó etanol del 93% en peso y aire como fuente de oxígeno. En

la evaluación de la actividad de los catalizadores se emplearon tres relaciones molares de Oxígeno/Etanol en la alimentación: 1.2; 0.75; 0.25 y un W/F de 30 gcat hr/molgr. La temperatura de reacción se varió en el intervalo de 100 a 250°C para los catalizadores de Paladio y de 200 a 350 en los óxidos. Los productos condensables de la reacción, se analizaron en una columna de Porapak-O; los gases inorgánicos (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) en columna de tamiz molecular. Los ensayos preliminares fueron llevados a cabo para verificar la ausencia de efectos de transporte, usando la analogía de Colburn, obteniéndose gradientes insignificantes de temperatura y concentración entre la partícula y la masa gaseosa en las condiciones seleccionadas.

**RESULTADOS**

En la tabla 1 están contenidos los mejores resultados obtenidos de la evaluación de cada catalizador, observándose un mayor rendimiento de acetato de etilo en los catalizadores de Paladio, mientras los óxidos presentaron una mayor selectividad hacia acetaldehído y ácido acético.

En la figura 1 se muestra el efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica de Pd (0.5%)/C, en la cual se observa un aumento de la selectividad de acetato de etilo hasta una temperatura de 200°C, acompañado por una disminución en la selectividad de acetaldehído.

Tabla 1. Resultados de la Actividad Catalítica

Catalizador	Temp. (°C)	Conver. de Etan.	Relación O <sub>2</sub> ETOH	Selectividades %		
				Aldehídos	A. Acético	Acetato de Etilo
0.5 pd	200	73.2	0.75	61.9	3.54	26.2
1.5 Pd	200	76.6	1.2	42.5	20.02	14.73
SbMo	250	66.25	1.2	64.8	9.00	14.9
BiMo	250	57.9	0.75	74.31	9.92	5.12

El rendimiento de acetato de etilo, que corresponde a la conversión porcentual del etanol alimentado hacia dicho producto, para cada uno de los catalizadores estudiados, se presenta en la figura 2. Se observa para los catalizadores de Paladio el mayor rendimiento alrededor de 200°C, mientras que para los óxidos éste se presenta a 250°C.

**ANALISIS DE RESULTADOS**

Los productos principales obtenidos hasta 300°C fueron acetaldehído, ácido acético, acetato de etilo

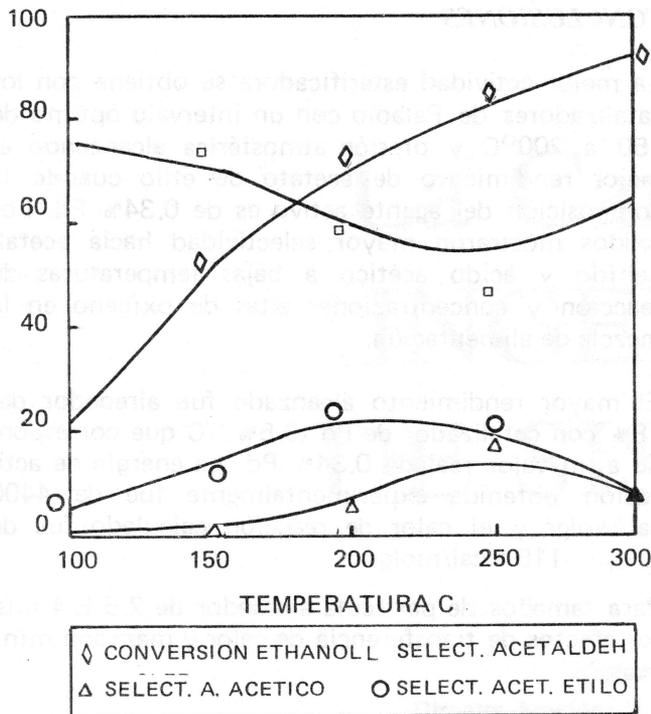


Figura 1. Efecto de la Temperatura

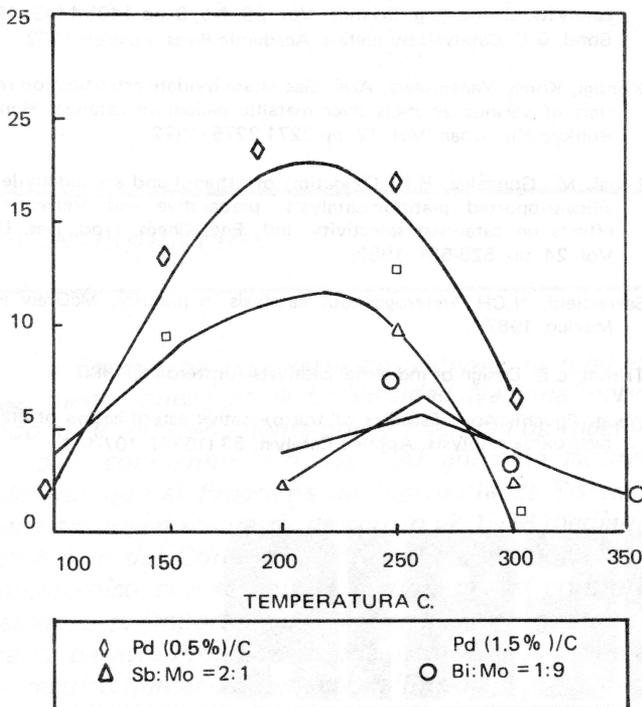


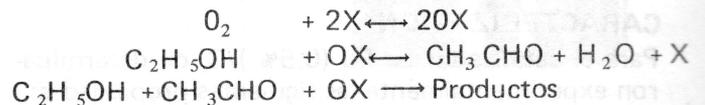
Figura 2. Rendimiento de Acetato de Etilo.

y dióxido de carbono. Por encima de esta temperatura se incrementa la producción de CO<sub>2</sub>, agua y otros productos no determinados, principalmente con el catalizador de Pd (1.5%)/C, y a concentraciones altas de oxígeno en la alimentación. Las condiciones de mayor selectividad y rendimiento de acetato de etilo se presentaron con Pd (0.5%) en temperaturas de 150 a 200°C. En los catalizadores óxidos predomina una mayor selectividad hacia cetaldehído a condiciones de 250°C y concentraciones altas de oxígeno. En todos los catalizadores se observó que la selectividad de acetato de etilo fue siempre más baja que la de acetaldehído y mayor que la de ácido acético.

MECANISMO Y CINETICA

Para determinar el comportamiento cinético, se realizaron ensayos a 150 y 200°C que corresponde al intervalo de mayor selectividad del catalizador de Pd (0.5%)/C.

Se encontró que la esterificación oxidativa del etanol, puede ser representada adecuadamente por un modelo de tipo Eley-Rideal, en el cual el oxígeno quimisorbido reacciona con el etanol en fase gaseosa y el paso controlante es esta reacción de formación de acetaldehído.



Se supone que el agua generada como producto, se desorbe inmediatamente y los productos están formados por ácido acético, acetato de etilo, agua y pequeñas cantidades de otros coproductos no determinados. La expresión cinética resultante a 150°C es:

$$-r_a = \frac{K P_e P_{ox}^{1/2}}{(1 + K_A P_{ox}^{1/2})}$$

$$K = 0.97 \text{ (mol. atmf.}^{-3/2} \text{ /gr.hr)}$$

$$K_A = 2.83 \text{ (atmf.}^{-1/2} \text{)}$$

$$E = 4400 \text{ Cal/molgr.}$$

Con la ecuación cinética anterior se estudió la influencia del tamaño de la partícula esférica sobre

el factor de efectividad a las condiciones de 150°C y presión atmosférica. Los resultados se presentan en la figura 3.

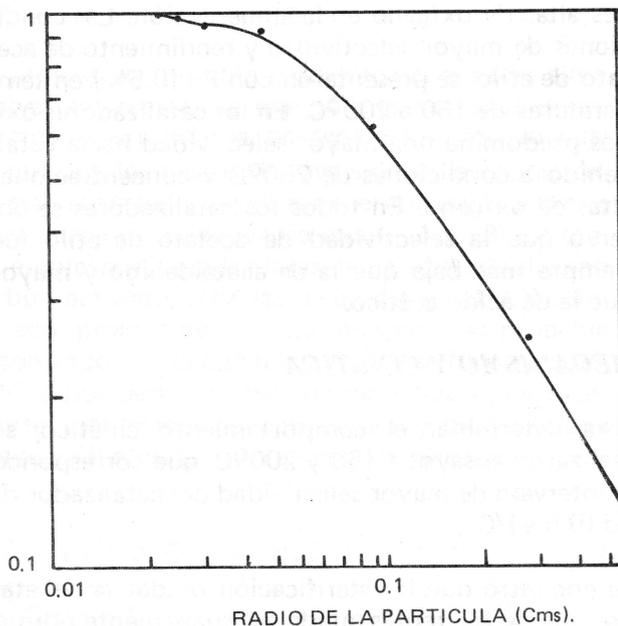


Figura 3. Radio de la partícula vs. Factor de Efectividad.

**CARACTERIZACION**

Para el catalizador de Pd (0.5% )/C, de determinaron experimentalmente las siguientes propiedades:

Area BET	528 m <sup>2</sup> /gr.
Area superficial externa	300 m <sup>2</sup> /gr.
Volumen de microporo	0.1 cm <sup>3</sup> /gr.
Diámetro de poro	34 Å
Densidad del gránulo	0.75 gr/cm <sup>3</sup>
Densidad del material sólido	2.1gr/cm <sup>3</sup>
Análisis por Adsorción atómica	0.34 %Pd.

**CONCLUSIONES**

La mejor actividad esterificadora se obtiene con los catalizadores de Paladio con un intervalo óptimo de 150 a 200°C y presión atmosférica alcanzando el mejor rendimiento de acetato de etilo cuando la composición del agente activo es de 0.34% Pd. Los óxidos mostraron mayor selectividad hacia acetaldehído y ácido acético a bajas temperaturas de reacción y concentraciones altas de oxígeno en la mezcla de alimentación.

El mayor rendimiento alcanzado fue alrededor del 18% con catalizador de Pd (0.5% )/C que corresponde a un valor real de 0.34% Pd. La energía de activación obtenida experimentalmente fue de 4400 cal/molgr y el calor de reacción calculado fue de ΔH<sub>r</sub> = -116 Kcal/molgr.

Para tamaños de partícula alrededor de 2.5 E-4 mts, los efectos de transferencia de calor y masa son mínimos.

**BIBLIOGRAFIA**

Almanza, R.L., Urdaneta, R.D. Selección de Catalizadores para la obtención de ácido acético a partir de etanol en fase gaseosa. Proyecto de Grado Ing. Química. U.N., 1987.

Andrew, S.P., Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts. Chem. Eng. Science. Vol. 36. No. 9 pp 1431-1445, 1985

Bond, G.C. Catalysis by metals. Academic Press, London 1962.

Kunugi, Kono, Yanagisawa, Arai. Gas phase oxidate esterification reaction of various alcohols over metallic palladium catalyst. Hongo, Bunkyo-Ku, Japan. Vol. 12. pp.2271-2275, 1972.

Nagai, M., González, R.D. Oxidation of ethanol and acetaldehyde on silica-supported platinum catalysts: preparative and pretreatment effects on catalyst selectivity. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. Vol. 24. pp. 525-531, 1985.

Satterfield, N.CH. Heterogeneous catalysis in practice. McGraw Hill, México, 1987.

Trim, L.D. Design of industrial catalysts Amsterdam, 1980.

Wang, Eguchi, Arai. Estudios de la oxidativa esterificación de etanol over oxide catalysts. Applied Catalyst. 33 (1987). 107-117.

**INGENIERIA  
E INVESTIGACION**