

Influencia del soporte sobre la actividad catalítica del paladio en la oxidación selectiva del etanol

Luis Carballo Suárez, Alvaro Gómez Peña, Gerardo Rodríguez Niño
Profesores Universidad Nacional

RESUMEN

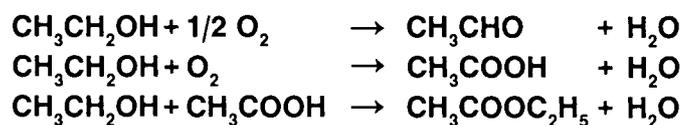
Aquí se reporta la comparación de los resultados obtenidos en cuanto a las diferencias en selectividades y conversiones de etanol hacia ácido acético y acetato de etilo, utilizando catalizadores de paladio metálico (0.5% en peso) soportados en alfa-alúmina y carbón activado. Se pudo observar que el catalizador de paladio sobre alfa-alúmina presentó mayores conversiones del etanol alimentado hacia el ácido acético y por consiguiente mayor selectividad hacia éste producto, que el de paladio soportado sobre carbón activado, el cual mostró una mayor selectividad hacia el acetato de etilo.

INTRODUCCION

El presente trabajo hace parte de los desarrollos que se han logrado por medio del programa de ALCOLQUIMICA financiado por COLCIENCIAS-UNIVERSIDAD NACIONAL.

La transformación del etanol hacia acetaldehído, ácido acético y acetato de etilo por oxidación selectiva fue estudiada con diferentes tipos de catalizadores heterogéneos, (1-4) encontrándose que los mejores catalizadores para la obtención de ácido acético y acetato de etilo eran los de paladio metálico soportados sobre alfa-alúmina y carbón activado.

Se puede destacar el efecto del soporte sobre la actividad del paladio para las reacciones consideradas:



Este estudio corresponde a la primera etapa para el desarrollo de catalizadores a nivel industrial que permitan la obtención de ácido acético y acetato de etilo a partir de etanol en un solo paso. Actualmente

este proceso en la industria mundial se realiza en dos o más pasos, lo que se traduce en un mayor costo de operación y de inversión. Además se plantea un mejor aprovechamiento del etanol, que se obtiene de productos agrícolas abundantes en nuestro medio como la caña de azúcar, banano, yuca, papa, etc., para generar productos químicos orgánicos que actualmente se importan por la industria nacional por no existir suficiente producción interna.

PARTE EXPERIMENTAL

La preparación de los catalizadores se llevó a cabo mediante impregnación total de los soportes, alfa-alúmina y carbón activado, con soluciones de cloruro de paladio. Enseguida se secaron, calcinaron y finalmente se redujeron en una corriente de hidrógeno durante cinco horas a 150°C.

El cloruro de paladio se adicionó en tal cantidad que permitiera la obtención de una composición final del

paladio del orden de 0.5% en peso del catalizador. Para la evaluación de los catalizadores y la obtención de la cinética intrínseca se utilizó un reactor diferencial, que se muestra en la figura 1. Para el análisis y cuantificación de los productos se empleó un cromatógrafo de gases, HEWLETT PACKARD 5890, utilizando como relleno de las columnas PORAPAK Q y TAMIZ MOLECULAR.

El estudio de la actividad catalítica se realizó empleando una relación molar oxígeno/etanol de 1.2 en el alimento, a temperaturas entre 150-300°C en el reactor y con una relación $W/F = 30 \text{ g. cat/gmol/hr.}$

RESULTADOS

En las Tablas 1 y 2 se presentan los resultados obtenidos con los catalizadores antes mencionados a las condiciones establecidas.

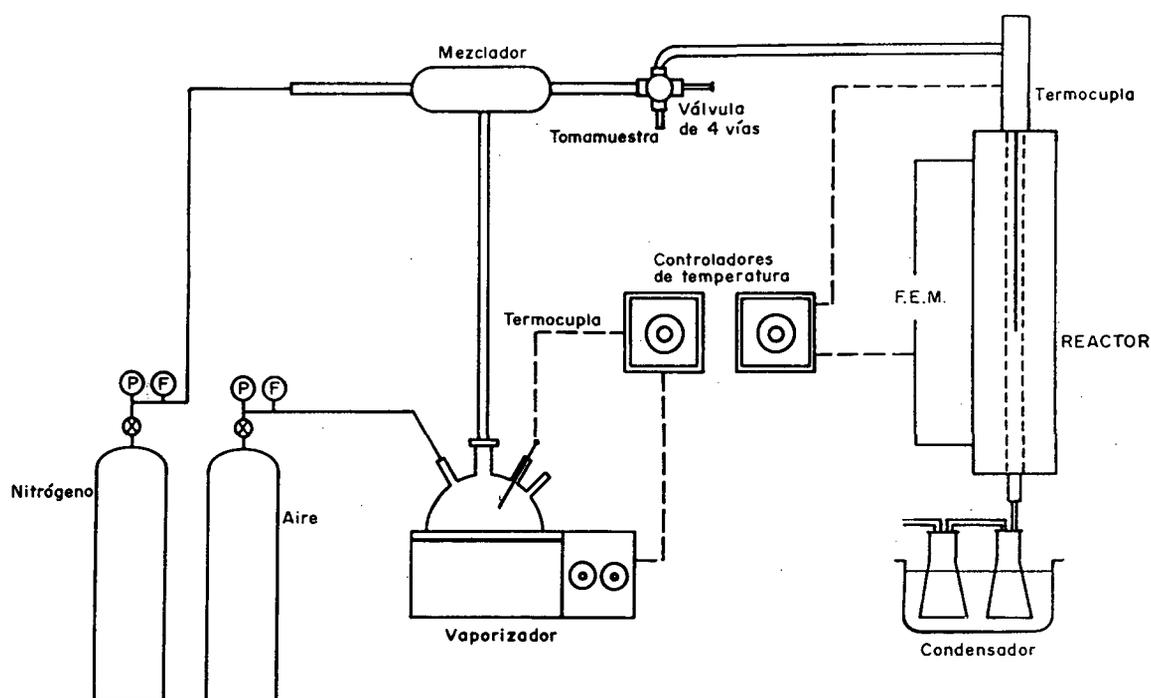


FIGURA 1. Equipo de reacción.

TABLA No. 1. Resultados de evaluación catalítica para el catalizador de Pd soportado en carbón activado.

Catalizador	Temperatura °C			
	150	200	250	300
0.5%Pd/Carbón				
Conversión de etanol	53.4	79.4	89.4	91.9
Selectividad a acetaldehído	73.2	60.0	50.2	73.2
Selectividad a ácido acético	1.5	6.0	10.8	8.0
Selectividad a acetato de etilo	13.5	25.9	23.2	8.7

Tabla No. 2. Resultados de evaluación catalítica para el catalizador de Pd soportado en alfa-alúmina.

Catalizador	Temperatura °C			
	150	200	250	300
0.5%Pd/ α -alúmina				
Conversión de etanol	28.8	55.6	88.7	98.5
Selectividad a acetaldehído	75.0	68.4	58.5	51.3
Selectividad a ácido acético	14.3	14.4	20.9	23.9
Selectividad a acetato de etilo	3.9	3.5	1.4	0.6

CONCLUSIONES

Para los dos soportes evaluados la reacción que presenta mejores resultados es la obtención de acetaldehído a partir de etanol, mostrando actividades similares, lo cual indica que cualquiera de estos dos soportes se puede utilizar en esta reacción y además que la reacción es fácil de llevar a cabo.

La obtención de acetato de etilo a partir de etanol se ve favorecida con el paladio soportado sobre carbón activado; lo anterior se debe a la acidez de dicho soporte, ya que la α -alúmina utilizada presentaba

características básicas, y no a la diferencia en área o tamaño de poro existente entre los dos soportes.

La producción de ácido acético se ve favorecida cuando el paladio se soporta sobre α -alúmina, ya que esta reacción necesita de un soporte básico y no ácido. Además el soporte debe poseer una baja área superficial y un poro grande, características que presenta la α -alúmina pero no el carbón activado.

Con los resultados obtenidos, a nivel de reactor diferencial, se hace factible desarrollar estos catalizadores para producir ácido acético y acetato de etilo a partir de etanol en un solo paso a nivel industrial.

BIBLIOGRAFIA

1. CARL, H., Fenimore, E. Process for the manufacture of acetic acid. United States patent. 1911. 315.
2. HSU, S. H., Ruether, J. Kinetics of the liquid - phase oxidation of ethanol by oxygen over a palladium-alumina catalyst. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. V 17 No. 4 524-527, 1978.
3. KUNUGI, K., Yanagisawa, A. Gas phase oxidative esterification reaction of various alcohols over metallic palladium catalyst. Hongo, Bunkyo-Ku, Japan. V. 12 2271-2275, 1972.
4. NAGAI, M., Gonzales, R. Oxidation of ethanol and acetaldehyde on silica-supported platinum catalysts: preparative and pretreatment effects on catalyst selectivity. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. V 24 525-531, 1985.