

El Etanol como Materia Prima Petroquímica

Ingeniero Químico Luis M. Carballo S. M.S. Ph. D.
Ingeniero Químico Francisco Sánchez

En este trabajo se presentan los aspectos relevantes de un programa de investigación, aprobado por el CINDEC y COLCIENCIAS, sobre el desarrollo y estudio cinético de catalizadores para algunas reacciones químicas en las que el etanol está involucrado como reactante.

Teniendo en cuenta la insuficiencia actual de petróleo en Colombia, y recordando que éste es la base para la obtención de muchos productos químicos importantes y de la mayor parte de los combustibles utilizados en el país, es aconsejable pensar y trabajar en procesos alternos para la obtención de productos químicos que corrientemente son derivados del petróleo.

También, si observamos que otros países tales como Brasil, India, y Pakistán, con problemas similares en cuanto a la escasez de petróleo, ya están utilizando el etanol como materia prima petroquímica, podemos creer en la factibilidad del desarrollo y aplicación de una tecnología similar que nos sirva para el mismo propósito.

Considerando lo anterior, un grupo de profesores del Departamento de Ingeniería Química, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional, está desarrollando una investigación sobre la obtención del Etileno, Acetaldehído y Acido Acético a partir del Etanol. Esta investigación hace parte de un programa general de investigación titulado "Alcohol - Química", que comprende el estudio de las diferentes fuentes del etanol y su purificación, así como también de los productos químicos de mayor importancia que se derivan del etanol. La Figura 1 presenta un esquema de los productos químicos potenciales derivados del Etanol.

De acuerdo a Colmenares (1), quien recientemente realizó un estudio

donde analiza la factibilidad de un programa de alcohol a nivel nacional, una industria petroquímica basada en el Etanol tendría las siguientes características:

1. No se requieren volúmenes de producción tan altos, comparados con su uso como carburante.
2. El tamaño económico de planta es mucho menor que si se usara petróleo como materia prima.
3. El precio de venta de los productos químicos obtenidos es de 3 a 4 veces mayor que el de la gasolina y continúa ascendiendo junto con el del petróleo.
4. La inversión adicional en una destilería de etanol sería menor por

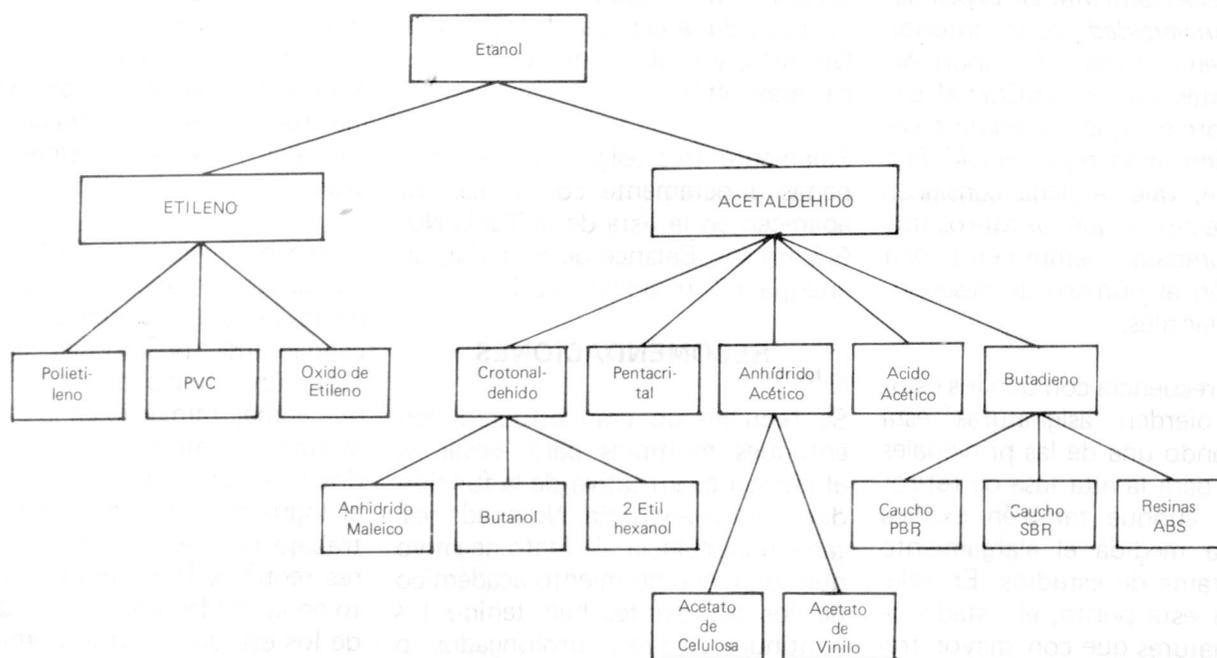


Fig. 1 Principales derivados potenciales del Etanol.

la utilización de la infraestructura energética de vapor y electricidad. Los costos de los servicios serían menores.

5. El consumo de energía sería menor, por cuanto el etanol de la destilería no se condensaría sino que se usaría directamente en los procesos siguientes. El ahorro de energía sería equivalente al de condensar el etanol y luego evaporarlo.
6. Los costos de operación serían menores y el alcohol como materia prima tendría una incidencia del 75 al 85% del costo total.
7. Existen incentivos para la producción y mercado de ciertos productos dentro de la programación petroquímica del Pacto Andino.
8. La expansión del alcohol y sus derivados es modular y las inversiones en expansiones de plantas son menores a partir del alcohol que del petróleo.
9. La mayoría de estos productos químicos se están importando al país. El efecto de la balanza de pagos por sustitución de importaciones y generación de exportaciones por los mismos productos tiene un mayor impacto que la sustitución de la gasolina importada.

Otros aspectos que se consideraron y que complementan la justificación de la realización de una investigación en este campo son los siguientes:

1. Las reacciones químicas que se estudiarán son catalíticas y teniendo en cuenta la actual dependencia tecnológica del país en el campo de los catalizadores, lo mismo que la importancia de éstos en la Industria Química, resulta conveniente adelantar estudios e investigaciones que intenten remediar esta situación.
2. Los reactores químicos son un área importante dentro de la carrera de Ingeniería Química y

por lo tanto, el desarrollo de un laboratorio de Reactores Químicos se considera indispensable para completar la formación del estudiante de Ingeniería Química.

3. Dentro de los planes del Departamento de establecer un postgrado, la petroquímica está siendo considerada como una de las líneas de especialización.

INVESTIGACION

La investigación, obtención de etileno, acetaldehído y ácido acético a partir del etanol fue planeada para realizarse en cuatro etapas a través de proyectos de grado dirigidos.

La primera etapa, ya terminada, comprendió una revisión bibliográfica, lo más completa posible, sobre los diferentes procesos y catalizadores utilizados en la industria, a nivel de planta piloto y laboratorio de las reacciones estudiadas.

La segunda etapa, que está desarrollándose, consiste en la construcción y montaje del equipo necesario a nivel del banco, lo mismo que la preparación de los diferentes catalizadores.

La tercera consiste en evaluar los diferentes catalizadores, seleccionar los mejores y estudiar la cinética de las reacciones con estos últimos.

En la cuarta o última etapa se establecerán modelos matemáticos del comportamiento de las diferentes reacciones en el reactor utilizado, y se harán predicciones sobre el comportamiento a nivel de planta piloto. También se tratará de explicar la cinética observada teniendo en cuenta las teóricas sobre catálisis más recientes.

GENERALIDADES

Los reactores como parte fundamental de toda planta química, implican un largo proceso de desarrollo para su diseño óptimo, razón por la cual a su estudio debe dársele la importancia requerida. El proceso del diseño de reactores industria-

les incluye por lo menos cinco pasos fundamentales:

- Escogencia de un reactor adecuado de laboratorio.
- Experimentación y formulación de un modelo matemático.
- Diseño, construcción y operación de un reactor a nivel de planta piloto.
- Retroalimentación de resultados para corregir el modelo matemático.
- Diseño, construcción y operación del reactor industrial.

Los estudios de reacciones catalíticas heterogéneas son difíciles y retan el ingenio porque la reacción usualmente ocurre en una región no accesible a un estudio directo. Los componentes catalíticos activos son a menudo metales depositados sobre soportes porosos que tienen tamaños de poro en el intervalo de 15 - 100Å, y unas áreas superficiales correspondientes de 40-300m²/gra. El metal activo está generalmente disperso en forma amplia sobre el soporte y se presenta como agrupamientos pequeños de átomos metálicos, o cristalitos, que tienen un diámetro del orden de 10 a 50Å. El polvo catalítico impregnado se moldea mediante presión o por extrusión para formar pastillas que tienen dimensiones típicas de 3-10mm. Debido a esta estructura, los reactantes deben ser transportados desde el seno del gas hasta el interior del catalizador, donde las reacciones ocurren. Los gradientes de concentración y temperatura asociados con estos procesos de transporte pueden ser importantes, limitando la velocidad de reacción global.

Las técnicas experimentales en catálisis varían ampliamente dependiendo del aspecto particular que es investigado. La información acerca de las velocidades de reacción, que son relevantes al ingeniero químico, son obtenidas usando polvo o pastillas del catalizador soportado, en donde el estudio directo de las sustancias activas superficiales no es posible. De otro lado, cuando metales no soportados son usados (películas, cristales simples, etc.), es ▶

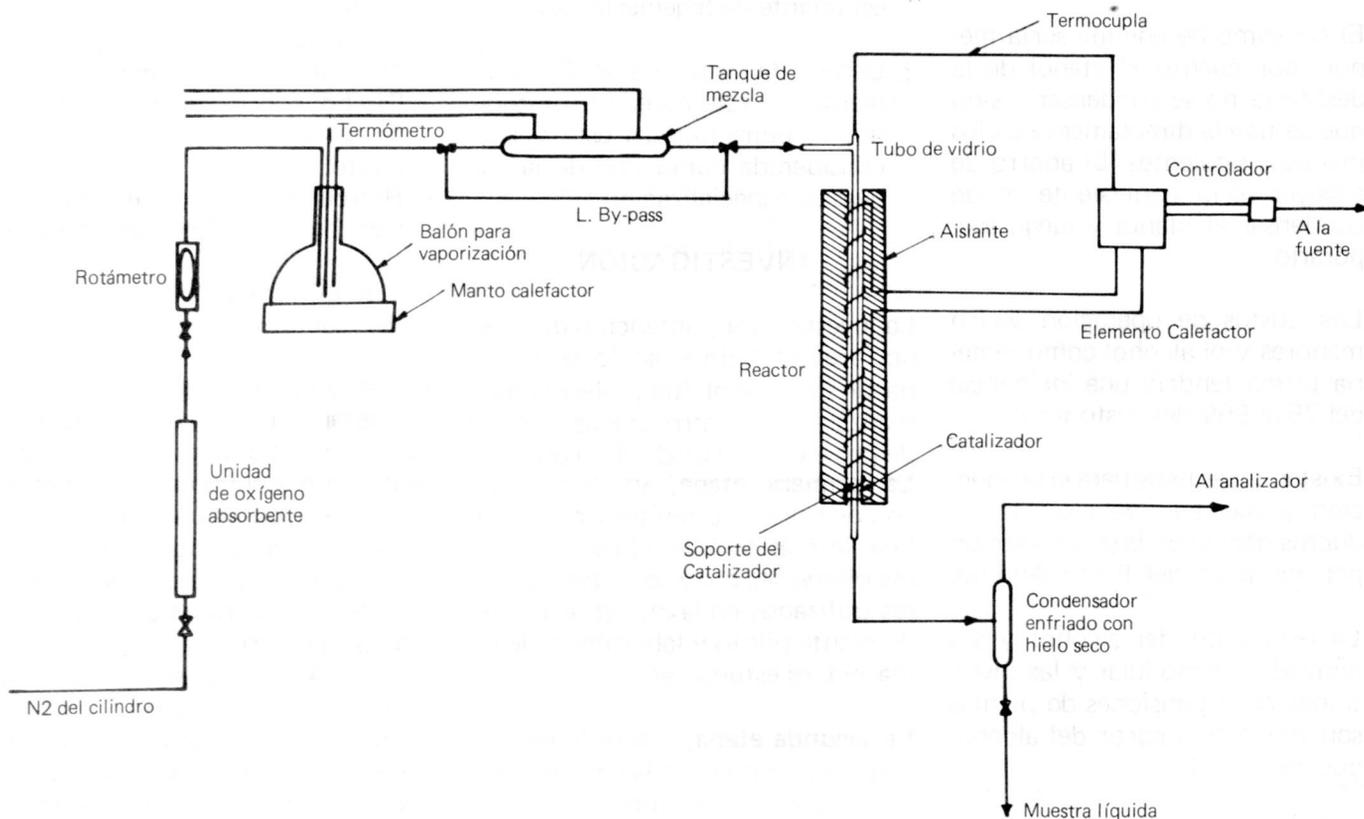


Figura 2. Esquema del equipo

◀ posible estudiar la superficie activa, pero una relación directa entre la actividad de metales solos y metales en forma de partículas altamente dispersas, puede no existir.

Más énfasis se está dando ahora a una mejor caracterización de los catalizadores soportados, como en lo que respecta a detalles de la preparación, área metálica superficial expuesta y tamaño de partícula promedio. Esto para poder hacer una mejor interpretación del efecto de las variaciones del catalizador sobre la selectividad y actividad catalíticas, lo mismo que sobre el fenómeno de la desactivación.

SISTEMA DEL REACTOR DE FLUJO

Las herramientas más útiles en la caracterización de catalizadores y la obtención de datos cinéticos, son

los reactores a nivel de laboratorio o de banco. Este tipo de equipo presenta las ventajas de garantizar condiciones isotérmicas y minimizar los problemas de resistencia a la transferencia de masa y a la de calor.

Adicionalmente, presenta la facilidad de poderse operar a variadas condiciones, requiriendo un mínimo consumo de reactantes y catalizadores.

El equipo requerido para el reactor de flujo, llamado diferencial, es muy simple y se compone de tres partes principales: Una sección para la medición del flujo de los gases reactantes, un reactor diferencial, y una sección de análisis de productos. En la Figura 2 se presenta un esquema del equipo.

En el sistema empleado se debe proveer de un dispositivo para la mez-

cla de los diferentes gases reactantes que se alimentan al reactor. Las velocidades de flujo de los gases son medidas mediante rotámetros apropiados para tal propósito. Los rotámetros son calibrados previamente a su uso, con los gases que vayan a fluir a través de ellos. Después de pasar a través de los rotámetros, los gases se mezclan en el dispositivo mezclador, del cual se envían al reactor. Mediante el ajuste apropiado de la velocidad de flujo del gas diluyente, la presión parcial de uno de los reactantes puede variarse.

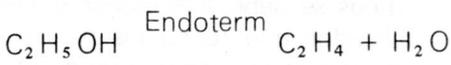
CATALIZADORES

Para efecto de mayor claridad se hace necesario presentar un resumen de los catalizadores más importantes, utilizados actualmente para las diferentes reacciones químicas, a nivel industrial y en investigaciones académicas.

Para efectos de tener un punto de referencia, se llevarán a cabo ensayos experimentales con catalizadores comerciales, siempre que sea posible, de tal manera que se pueda hacer una evaluación apropiada de los catalizadores preparados en el laboratorio.

El montaje del equipo, para los ensayos con los diferentes catalizadores, está en proceso de terminación. También se han preparado gran cantidad de muestras de catalizadores que están pendientes de ser evaluados.

A. Deshidratación del Etanol a Etileno



T 300°C

CATALIZADORES

- Alumina, Silica - Alumina, Zeolitas, ZnO, ZnCl₂
- Alumina, ZrO₂, H₃PO₄, MgO, Bauxita.

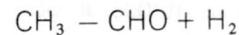
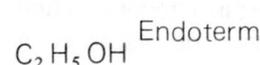
Arcillas vitrificadas con promotores como:

Ni, Cu, Ag, CuO, Cu₂O, Ag₂, Cr₂O₂, MnO.

CARACTERIZACION

- Detalles de la preparación
- Area superficial específica (B.E.T.)
- Absorción química de vapores de etanol.
- Determinación de la Acidez Superficial D.T.A.
- Desorción d- Agua con temperatura programada.
- Difracción de Rayos X
- Microscopía Electrónica
- Reactor: El mostrado en la Figura 2.

B. Deshidrogenación de Etanol a Acetaldehído



CATALIZADORES

- Ag, Cu, Ni Malla metálica
- Mn, Co, Mo, Zn Oxido disperso sobre un soporte
- Cu - Cr, ZnO, Tierras raras.

- Catalizador de plata soportado sobre piedra pómez y promovido con óxido de Samario.

Temperatura recomendada de reacción 340°C
Relación molar: Oxígeno/etanol=0.5

PREPARACION

- Molienda y tamizado de la piedra pómez.
- Impregnación con nitrato de plata y nitrato de samario en solución
- Evaporación de las soluciones de nitratos.
- Oxidación de la plata y el samario presentes en la piedra pómez.
- Reducción del óxido de plata disperso.

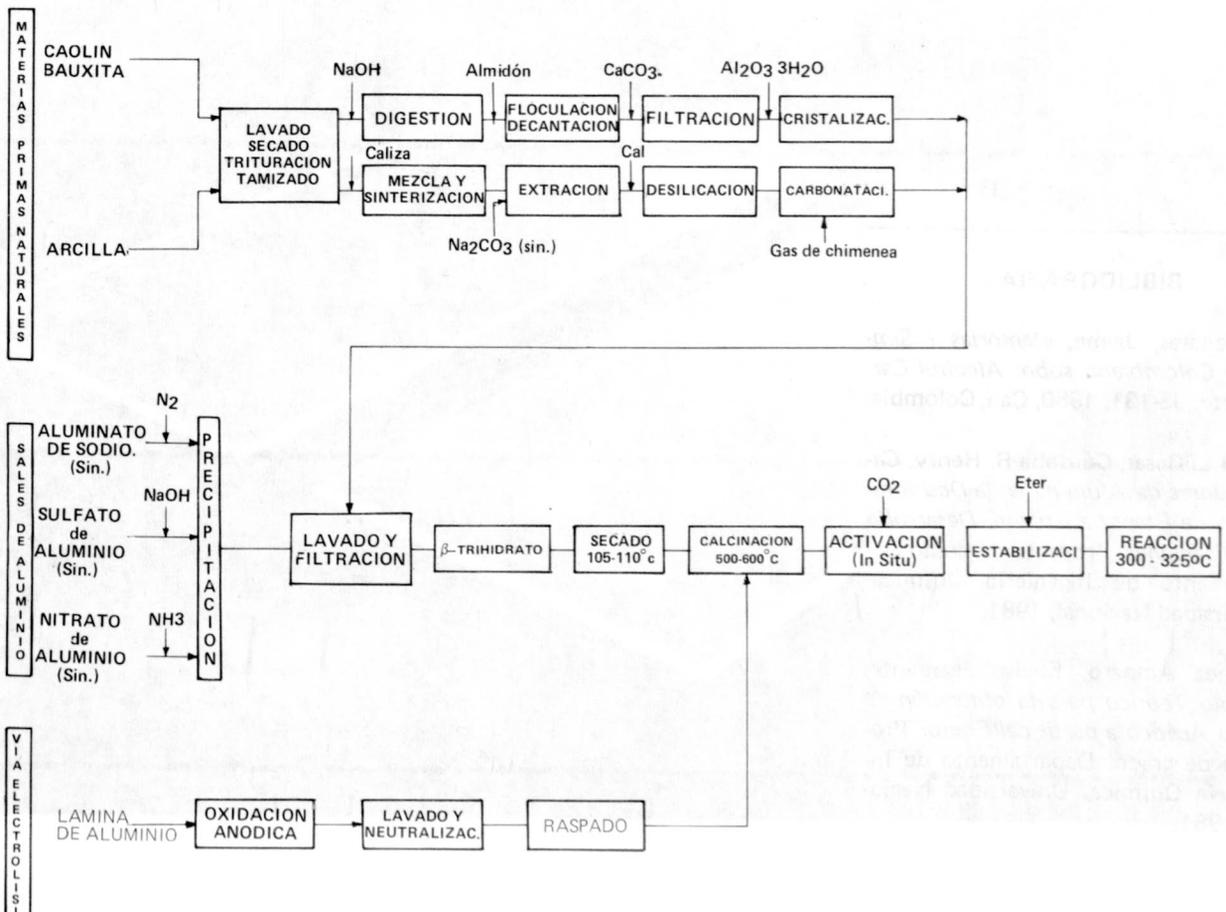
Reactor: El mismo que para la parte A.

C. Oxidación del Acetaldehído a Acido Acético



CH₃COOH

Fase Líquida con burbujeo de aire. ▶



CATALIZADORES

Acetatos de Cobalto, Manganeso, Níquel, Vanadio, Cobre, Sodio, Cromo, Acido crómico.

Se selecciona el catalizador de Acetato de Cobalto 1% en peso de la carga total al reactor.

Temperatura recomendada: 70°C

Relación molar de aire/acetaldehído: 4

Reactor: Ensayos preliminares en un reactor de semicochada. CSTR (Reactor Agitado de Flujo Estable).

CONCLUSIONES

— La deshidratación de etanol a etileno y la deshidrogenación a acetaldehído son reacciones heterogéneas gas-sólido, que permitirán la aplicación de los principales

conceptos de la catálisis heterogénea.

— La oxidación de acetaldehído a ácido acético es una reacción catalítica homogénea, que se estudiará inicialmente en un reactor de semicochada a nivel de laboratorio. Posteriormente se estudiará la reacción en un reactor agitado de flujo estable, a nivel de planta piloto.

— Los equipos que se construyen entrarán a formar parte del laboratorio de reactores químicos del Departamento de Ingeniería Química.

— Es muy importante tener en cuenta que el diseño de reactores no es un proceso simple, sino que requiere de varias etapas de obligatoria experimentación. A cada

una de ellas se debe dedicar el cuidado y el tiempo necesario para tener certeza en sus resultados, que servirán luego como información en los pasos de escalado que se desarrollan posteriormente.

— El paso fundamental consiste en obtener un modelo matemático que describa lo mejor posible el comportamiento de la reacción química. De aquí la importancia de seleccionar un reactor de laboratorio adecuado, que proporcione un primer modelo, que represente la verdadera cinética de la reacción en estudio.

— En los procesos de reacción catalíticos se debe seleccionar el catalizador que reúna las mejores características, tales como alta actividad y selectividad, y facilidad de regeneración ■

BIBLIOGRAFIA

1. Colmenares, Jaime, *Memorias I Simposio Colombiano sobre Alcohol Carburante*, 93-131, 1980, Cali, Colombia.
2. Barón L. César, Córdoba R. Henry, *Catalizadores de Alumina en la Deshidratación de Etanol a Etileno. Desarrollo y Aplicaciones*. Proyecto de grado Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional, 1981.
3. Jiménez Amparo, Enciso Jeannette, *Estudio Teórico para la obtención de Acido Acético a partir del Etanol*. Proyecto de grado. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional, 1981.