

“ESTUDIO CINETICO para la oxidación selectiva de ETANOL A ACETALDEHIDO”

FRANCISCO J. SANCHEZ C. M.Sc.
 LUIS M. CARBALLO S. M.Sc. Ph.D.
 Departamento de Ingeniería Química
 Universidad Nacional de Colombia - Bogotá.

RESUMEN

Se explica una metodología para efectuar el Desarrollo del Catalizador. Se hace una revisión bibliográfica, análisis termodinámico, patrones de actividad de catalizadores, pruebas preliminares. Con base en los resultados experimentales se plantea un mecanismo de reacción y una expresión cinética para esta reacción. Se demuestra que bajo las condiciones experimentales ensayadas los efectos de Transferencia de masa y calor, no influyen en la cinética encontrada, por tal razón esta cinética corresponde a la cinética intrínseca.

MARCO DE REFERENCIA

Esta investigación hace parte del programa ALCOHOLQUIMICA del Departamento de Ingeniería Química. Como primer objetivo busca formar un grupo de Investigadores y adquirir conocimiento y destreza en la preparación de catalizadores, estudios cinéticos. Diseño, construcción, simulación y manejo de reactores catalíticos heterogéneos. Como segundo objetivo, el desarrollo de tecnología para la producción de materias primas Químicas actualmente inportadas al país, a partir de materias primas disponibles en Colombia. Los materiales para la preparación de los catalizadores y la tecnología desarrollada, han de poder conseguirse e implementarse en nuestro medio.

INTRODUCCION

1. Análisis Termodinámico

1.1. Descripción Química. Se planean 63 reacciones químicamente posibles. Por ensayos preliminares en un reactor diferencial se detectaron en el cromatógrafo: Etileno, ácido acético, CO₂, H₂O Acetaldehido, Acetato de Etilo, Carbón, éter etílico, metano; por esto sólo a 12 de las reacciones que los producían se les hizo análisis termodinámico. Se muestran aquí las dos reacciones más importantes que suceden bajo las condiciones Experimentales:

1. CH₃-CH₂OH + 1/2 O₂ → CH₃-CHO + H₂O (principal).
2. CH₃-CH₂OH + 3O₂ → 2CO₂ + 3H₂O (Competitiva).

1.2. Termodinámica de la reacción.

a. Cálculo del Calor de reacción:

$$\Delta H_r = \Delta H_o + \int_{T_o}^T \Delta C_p dT; \Delta C_p = \Delta a - \Delta bT + \Delta cT^2$$

b. Cálculo de Energía Libre:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Estos cálculos se hacen por contribución de grupos.

Para la reacción principal se encontró:

$$\Delta H_r = 45123 \text{ Cal/gr.mol. (a } 220^\circ \text{ C)}$$

$$\Delta G = 47082 \text{ Cal/gr.mol. (a } 220^\circ \text{ C)}$$

- ##### c. Energía de Activación:
- E_a = 12 Kcal/mol (reacción principal) dato bibliográfico. E_a = 6.73 Kcal/mol experimental.

d. Constante de equilibrio:

$K_{eq} = 45 \rightarrow X_{eq} = 1$ o sea que la reacción principal es prácticamente irreversible.

e. Reacción Adiabática. Condiciones de Cálculo:

$P = 1 \text{ at} : (O_2) / [et OH]$ en el alimento = 1

El O_2 para la reacción proviene del aire.

Flujo 500 ml/min (de la bibliografía y ensayos preliminares).

Experimentalmente se encuentra que:

$JD = JH = 0.7$ (Coeficientes de transferencia de masa y calor).

Por esto puede tomarse la ecuación:

$C_b (-\Delta Hr) = \int C_p (\Delta T_{m\acute{a}x}) \rightarrow \Delta T_{m\acute{a}x} = 393^\circ C.$

Para la reacción competitiva por encima de $300^\circ C$ este T adiabático da valores más altos. De lo anterior se observa que la reacción es termodinámicamente posible y, puede lograr conversiones altas. Como la reacción principal y la competitiva son fuertemente exotérmicas y además el Tadiabático es alto, requiere que el catalizador opere selectivamente a baja temperatura. También el proceso y el reactor deben ser tales que se elimine rápida y efectivamente el calor producido.

2. Catalizadores

Según el análisis anterior es necesario propender por un catalizador que tenga altas la actividad catalítica y la selectividad por debajo de $300^\circ C$. Debe tener una conductividad térmica efectiva alta, por consiguiente corresponde a un pellet pequeño, y poro grande. Esto asegura un tiempo de residencia corto antes que se dispare la reacción competitiva. Para la selección de soporte y del componente activo se siguió la metodología propuesta por Trimm⁵.

Soportes posibles Piedra pómez, asbestos, tierra diatomáceas, alúmina, óxido Férrico, Sílica.

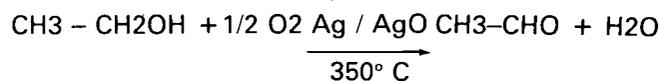
Material Activo: Metales: Cu, Ag, Rh.

Oxidos: Fe_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , ZnO . Los semiconductores tipo n, en su superficie se enriquecen en metal y empobrecen en O_2 , liberan O_2 , favorecen la oxidación Selectiva. Los semiconductores Tipo P empobrecen su superficie en metal y enriquecen en O_2 . Capturan O_2 , favorecen la oxidación total.

3. Procesos. A nivel Industrial existen dos procesos: Para obtener acetaldehído a partir de etanol;

I. $CH_3 - CH_2OH \xrightarrow[400^\circ C]{\text{Hr}} CH_3 - CHO + H_2$ (deshidrogenación) + Hr

II. $CH_3 - CH_2OH + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow[220^\circ C]{Fe_2 O_3 / MO O_3} CH_3 - CHO + H_2O$ (Oxidación) Hr. Selectiva



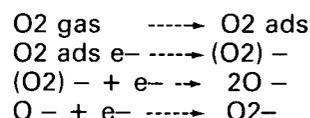
(Oxidación) Hr.

El proceso de deshidrogenación se escoge si se va a emplear el H_2 para hidrogenar o generar energía por su combustión. Es un proceso que tiene alto consumo de energía (es endotérmico).

El proceso de oxidación es el más usado. En las primeras plantas de oxidación de alcoholes se utilizó como catalizador Ag_2O / Cu . Actualmente en Colombia lo siguen empleando algunas industrias (Sucromiles, Borden). Las plantas modernas (Pizzano) emplean ferromolibdeno. La Montedison³ hace un estudio comparativo de los dos catalizadores y concluye que los catalizadores de Ferromolibdeno son mejores. Dan más alta productividad, más alta resistencia al envenenamiento, más larga vida al catalizador, menos costo en la producción del catalizador, menos peligro de explosión o fuego pues manejan concentraciones bajas del alcohol en la mezcla alcohol/aire. Dan mayor selectividad (98% frente a 50%), menos temperatura de operación ($220^\circ C$ frente a $320^\circ C$).

4. Mecanismo de reacción

A partir de la bibliografía se toman observaciones efectuadas por diversos autores^(1, 2, 3), sobre la actuación del ferromolibdeno. A 370 grados está totalmente deshidratado. El mecanismo de absorción de oxígeno es el siguiente:

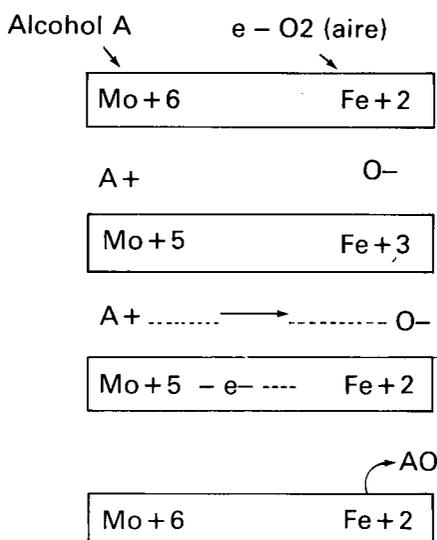


La forma $(O_2)^-$ es predominante en oxidación selectiva y el O^- en la oxidación total. En el catalizador hay exceso de Mo^{+6} y de $(O_2)^-$ pero también hay un buen porcentaje de $(O_2)^-$. El $(O_2)^-$ prima en estructura tetra valente pero no en octogonal. El cristal del catalizador es principalmente octaédrico. El agua inhibe la reacción. La velocidad de reacción aumenta con la presión del alcohol. La velocidad de reacción es la misma con alta o baja concentración de oxígeno. El etanol se absorbe como etóxido en primera etapa. La acidez superficial es fundamental en la oxidación selectiva, si el catalizador se trata con piridina se bloquea. Esta acidez (tipo Lewis) se produce por vacancias aniónicas causadas por deshidroxilación.

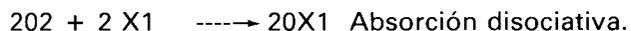
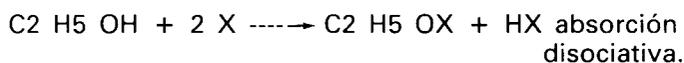
El $Mo O_3$ Solo, es muy selectivo pero poco activo. A su vez el $Fe_2 O_3$ es muy activo y poco selectivo, principalmente oxida a CO_2 . El $Mo + 6$ suministra los sitios para absorber el alcohol.

El $Fe + 3$ incrementa los sitios para absorber el alcohol y hace que la deshidroxilación de la superficie sea más fácil. Las sales ferrosas ($Fe + 2$) no dan catalizadores activos.

Un esquema de funcionamiento del catalizador puede ser el siguiente:



Con esta combinación de factores se propuso el siguiente mecanismo, con absorción en dos sitios diferentes.



5. Cinética

El anterior mecanismo conduce a una expresión cinética de la forma:

$$\frac{1}{-r_A} = \frac{B}{K_1 P_o} + \frac{1}{K_2 P_a}$$

para nuestro caso $T = 220^\circ C$; $P = 1 \text{ at}$
 $P_o =$ presión parcial del oxígeno.
 Se corroboró: $P_a =$ presión parcial del alcohol.

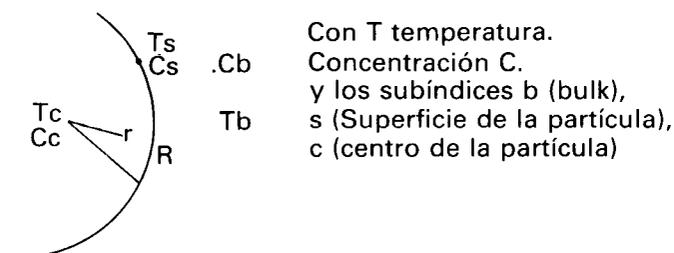
$$K_1 = 4 \times 10^{-5} \quad n = 1$$

$$k_2 = 9.7 \times 10^{-5} \quad m = 0.5$$

$$B = 0.5$$

6. Fenómenos intra y extra partícula.

Tomando el esquema para una partícula de Catalizador



Aplicando las ecuaciones diferenciales a los fenómenos de transporte de masa y calor, se encontró que los fenómenos difusionales extra e intra partícula no son significativos.

Se halló un módulo de Thiele = $0.96 \approx 1.0$ y se calculó:

$$T_b - T_s = 3.79^\circ C; \quad T_c - T_s = 2.75^\circ C.$$

$$C_b - C_s = 5.7 \times 10^{-6} \text{ mol/l}; \quad C_c - C_s = 1.45 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Lo que lleva a concluir que la velocidad global de reacción es la misma velocidad intrínseca.

Parte Experimental

1. Cromatografía

Se empleó un cromatógrafo Intersmat Instruments ICR - IB columna porapak-Q a $150^\circ C$, con Helio a 40 ml/min.

2. Reactor

Se empleó un reactor diferencial como el que se muestra en el esquema, conectado en línea a un cromatógrafo. El flujo de aire se regulaba con un regulador electrónico de caudal ($P = 1 \text{ At}$; $T = 20^\circ C$). El alcohol se inyectó continuamente por medio de una microbomba peristáltica. (Figura 1,2,3).

3. Catalizadores

Se empleó tamaño de partícula 0.3 mm.

El Catalizador de Ferromolibdeno ($Fe/Mo = 1.5$) se preparó acomplejando con ácido cítrico². Se secó en estufa a $100^\circ C$, por 18 hr.; se colocó a $300^\circ C$, 18 hr; se activó a $400^\circ C$, 18 hr; se peletizó y se tamizó. Reactivos: HNO_3 ; $Fe_2(NO_3)_6 \cdot 9H_2O$; $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$; Acido Cítrico.

5. Ensayos

Se efectuaron corridas para el catalizador de Ferromolibdeno entre $150^\circ C$ y $400^\circ C$ (Figura 4,5,6). W/F entre 50 y 400 (gr cat hr/mol) (Figuras 7,8,9,10). Se emplearon diferentes relaciones iniciales etanol/oxígeno entre 0 y 5 (Figuras 11,12,13). Se estudió el efecto del tiempo de reacción sobre la conversión y la selectividad (Figura 14). También se estudió el efecto de la concentración inicial del etanol (mol/L) sobre la productividad (Figura 15).

6. Cálculos

Emplearon las siguientes definiciones:

$$\text{Conversión } X = \frac{\text{Moles etanol que reaccionó}}{\text{moles etanol que entró}}$$

$$\text{Productividad } P = \frac{\text{moles de acetaldehído obtenido}}{\text{mol de etanol que entró}}$$

$$\text{Selectividad } S = \frac{\text{moles de acetaldehído obtenido}}{\text{mol etanol que reaccionó}} = \frac{P}{X}$$

La Energía de activación se halló a partir de la ecuación de Arrhenius. (Figura 16).

Se ensayó una cinética de ley de potencias (Figura 17). Para el cálculo de cinética se empleó el método integral de análisis de datos. (Figuras 18, 19). Se planteó también una ecuación cinética empírica (Figura 20).

7. Resultados – Conclusiones

El mejor catalizador ensayado fue el Ferromolibdeno Fe/Mo 1.5.; $T = 220^{\circ}\text{C}$; $W/F = 300$; $(\text{net}/\text{nO}_2)_0 = 0.2$

El mecanismo de reacción y la expresión cinética hallados pueden verse antes en la parte cinética. (Pág. 5). Se corrobora con la experimentación.

La Energía de reacción y energía de activación halladas fueron: $\Delta H_r = 45123 \text{ Kcal/mol}$; $E_a = 6.73 \text{ Kcal/mol}$.

Para un tamaño de partícula hasta de 5mm. los fenómenos de transferencia de calor y masa no son significativos.

El etanol y oxígeno se absorben en sitios diferentes sobre este catalizador.

El mejor método de preparación de catalizador de ferromolibdeno fue el de acomplejante con ácido cítrico.

El tiempo de inducción para este catalizador es de 6 horas.

La mejor concentración de etanol en el aire es de 17% en peso dando una buena productividad.

El catalizador de Ferromolibdeno puede oxidar Selectivamente otros alcoholes (metanol, propanol).

Se plantea una ecuación cinética empírica, que también cumple los datos experimentales hasta 80% de conversión.

BIBLIOGRAFIA

1. SANCHEZ, F. Estudio de Catalizadores y cinética para la oxidación selectiva de etanol a acetaldehído tesis Msc. Ing. Química U.N. Bogotá 1989.
2. COURTY, P. Ajour. Preparations de Molybdate de Fer et Oxides pour L'oxidation catalytique des Alcoholes en Aldehydes., Inst. Franc. de Pétróle. pr N. 1823101-30 Dec. 1 1968.
3. PERNICONE., Catalyst for methanol Oxidation Montedison. S.P.A. Research. Inst. Navarra Italy, Mayo 31 de 1973.
4. SMITH, J.M. Chemical Engineering Kinetics. McGraw-Hill -book Co. 2a. Ed. New York 1970.
5. TRIMM, A. Design of Industrial Catalysts. Elsevier Scientific publishing Co. Amsterdam 1980.

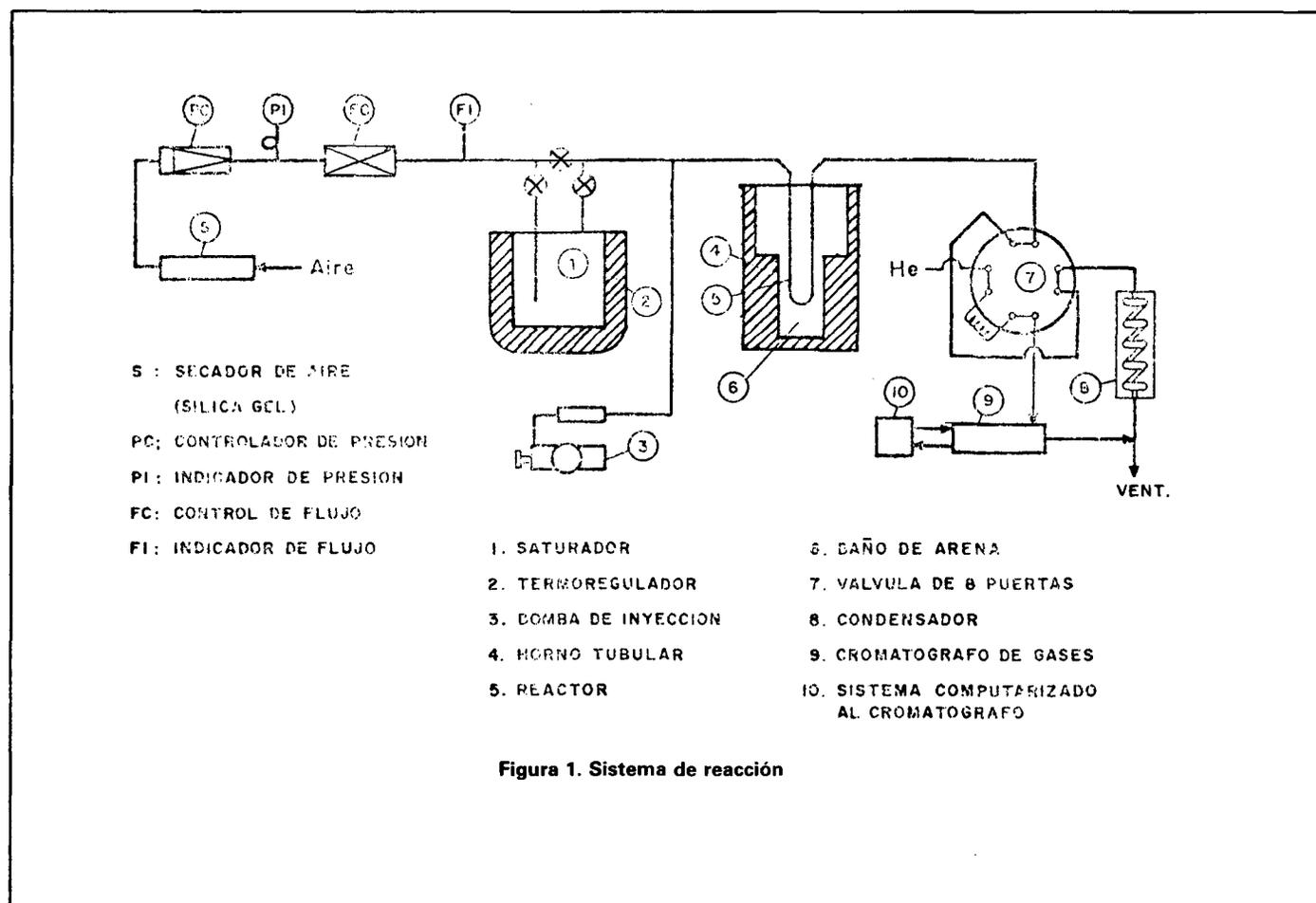


Figura 1. Sistema de reacción

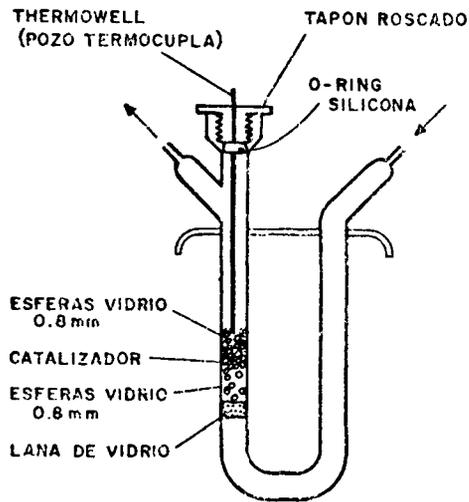


Figura 2. Reactor

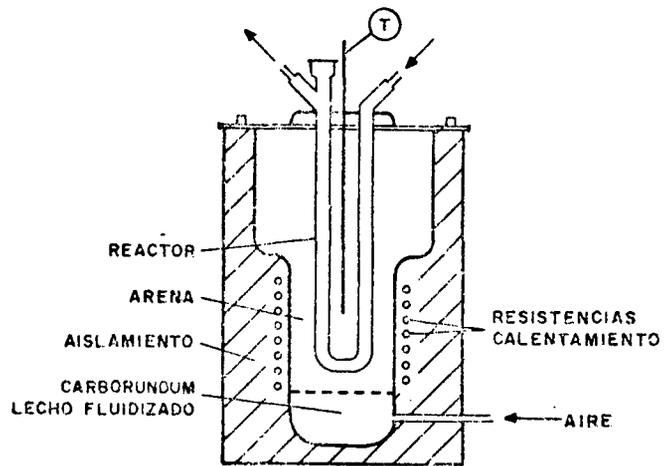


Figura 3. Horno del reactor

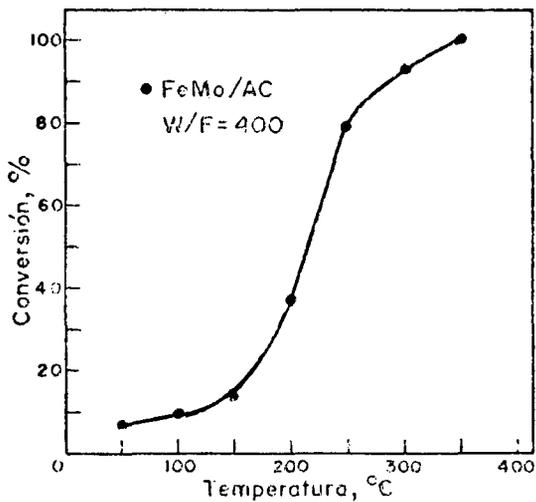


Figura 4. Conversión vs. Temperatura.

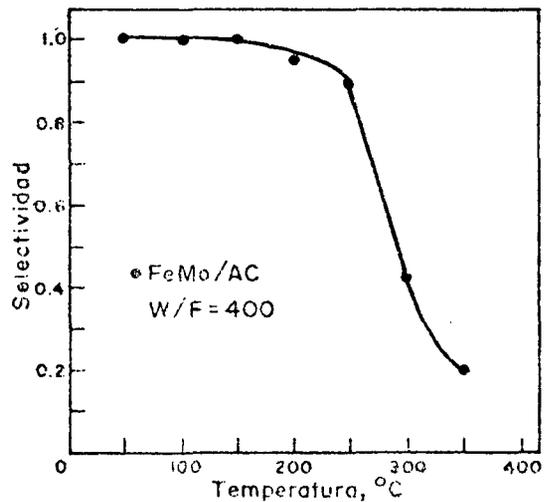


Figura 5. Selectividad vs. Temperatura.

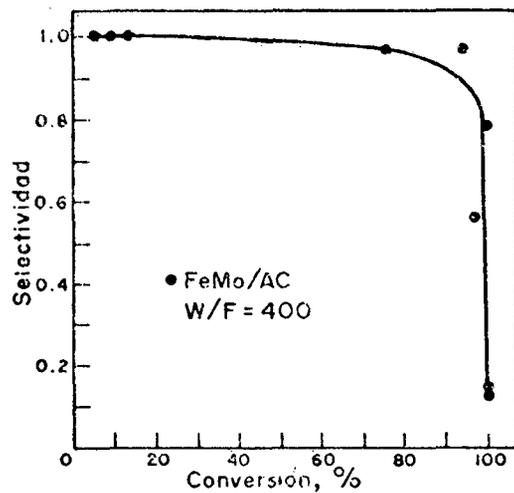


Figura 6. Selectividad vs. Conversión.

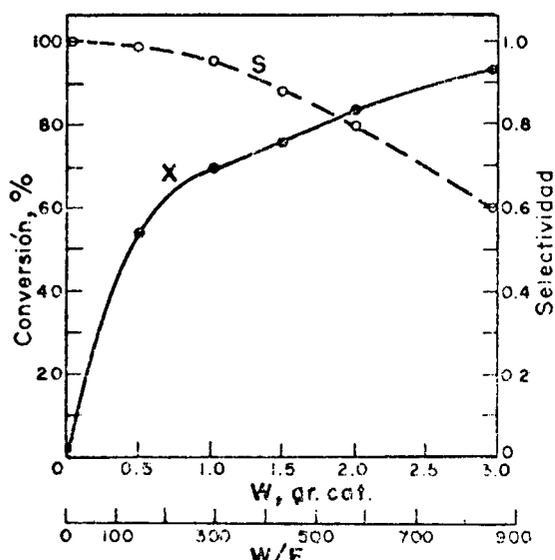


Figura 7. Experimento cinético
Conversion, Selectividad vs. W/F.

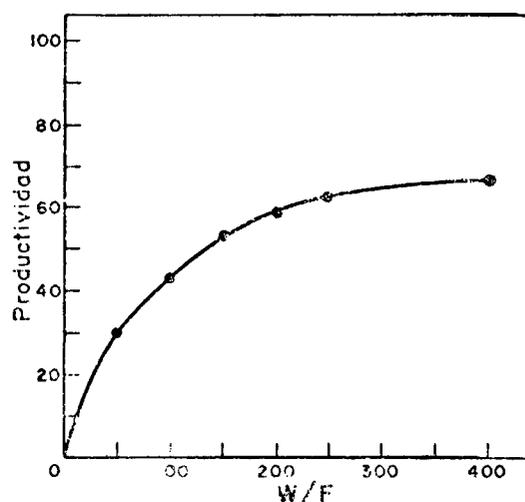


Figura 8. Experimento cinético:
Productividad vs W/F.

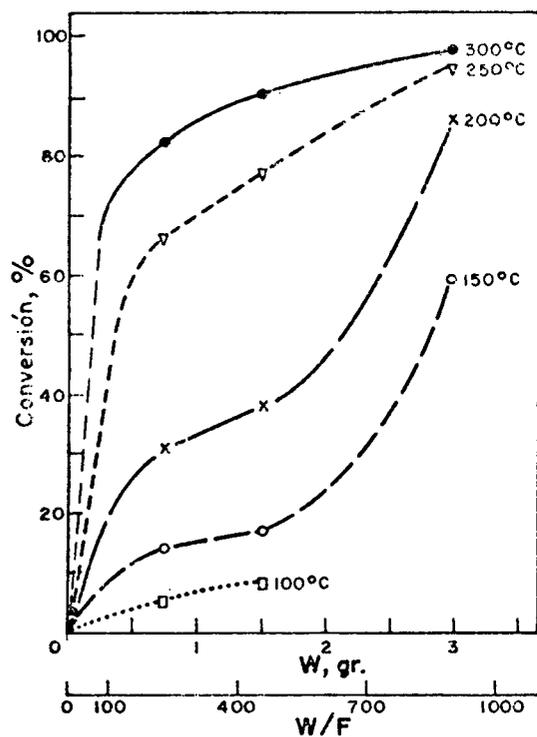


Figura 9. Efecto de W/F sobre la
Conversion

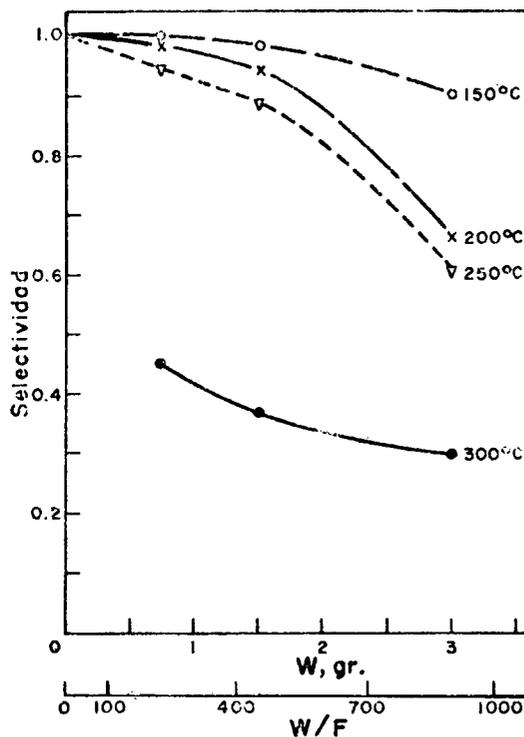


Figura 10. Efecto de W/F sobre la
Selectividad

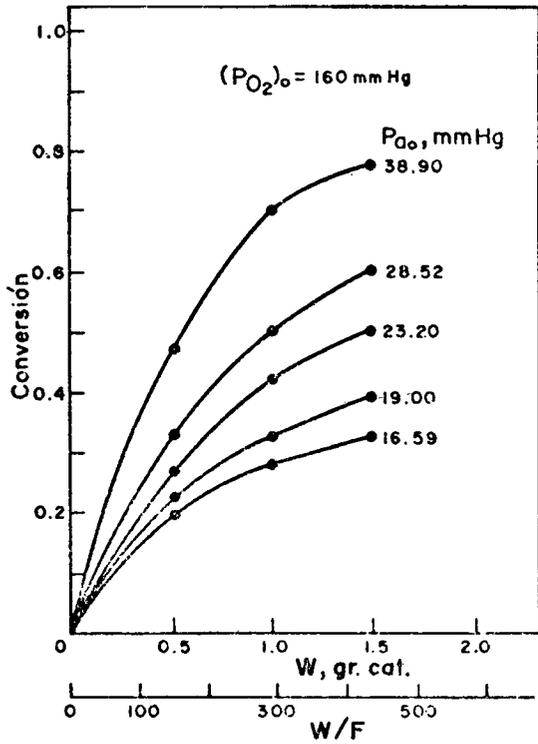


Figura 11. Conversión vs. W/F para diferentes presiones iniciales de etanol ($P_{0,0}$).

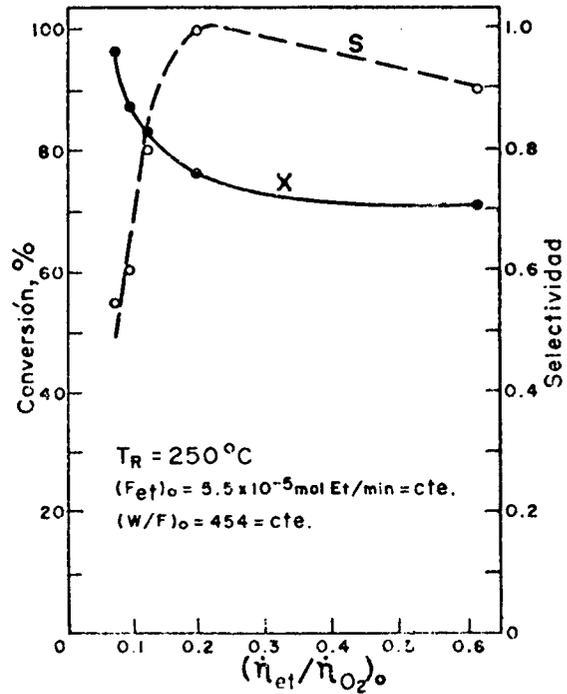


Figura 12. Efecto de $(\eta_{et}/\eta_{O_2})_0$ sobre Conversión y Selectividad en proporciones bajas.

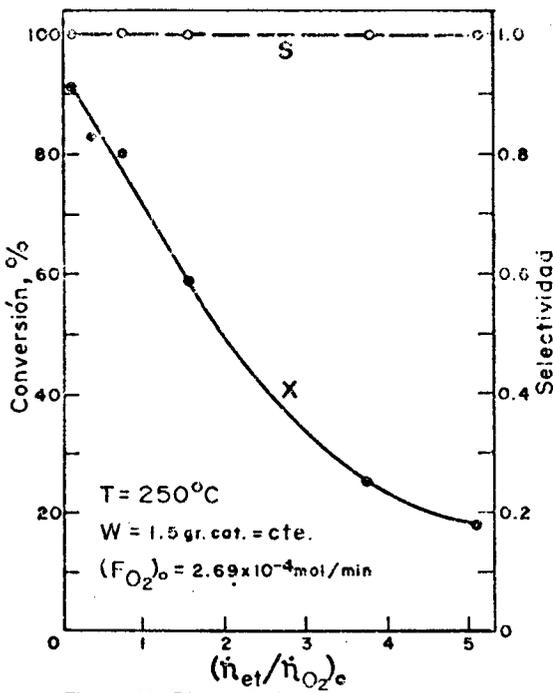


Figura 13. Efecto de $(\eta_{et}/\eta_{O_2})_0$ sobre Conversión y Selectividad en proporciones altas

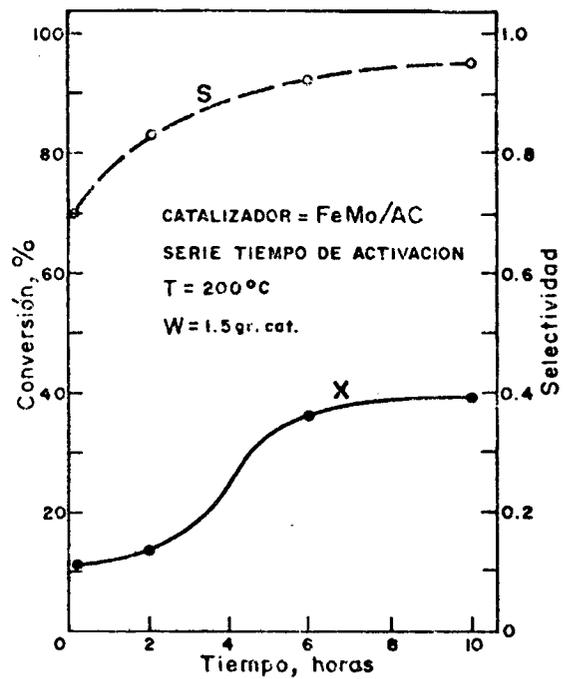


Figura 14. Efecto del tiempo de reacción sobre la Conversión y Selectividad.

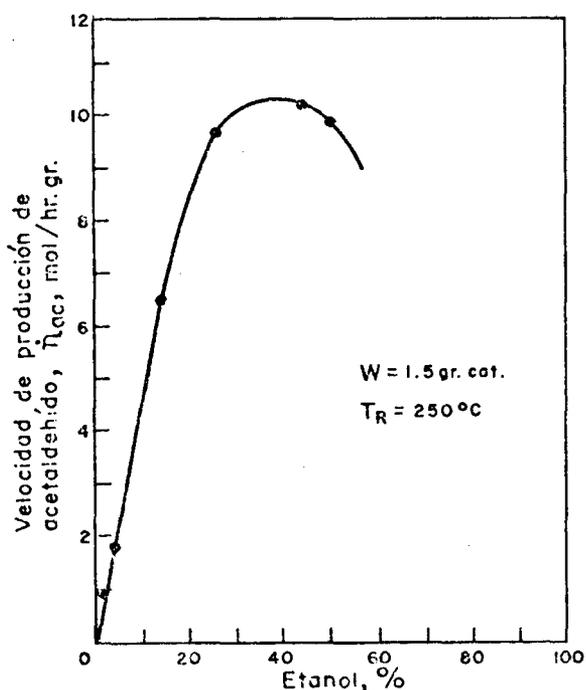


Figura 15. Influencia del porcentaje de Et inicial sobre la velocidad de producción de acetaldehído.

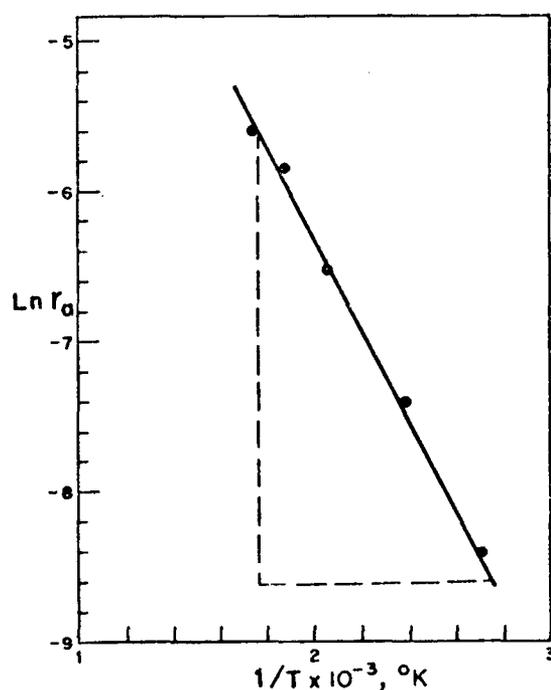


Figura 16. $\text{Ln } r_0$ vs. $1/T$: Arrhenius.

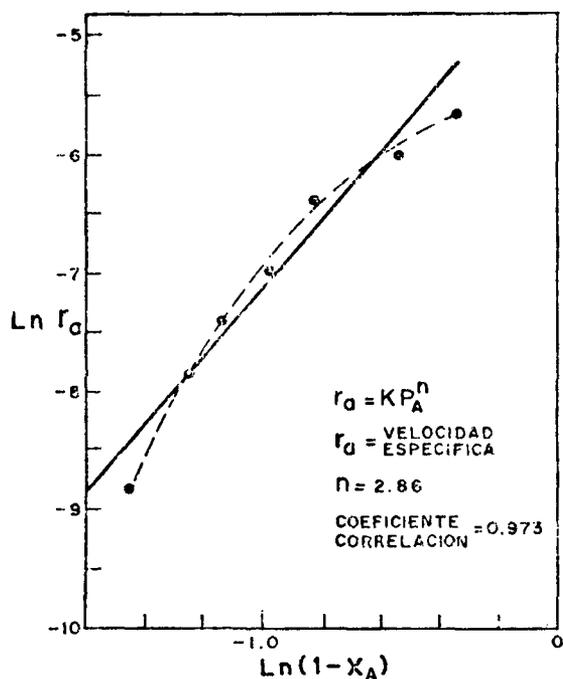


Figura 17. Cínético Ley de potencias.

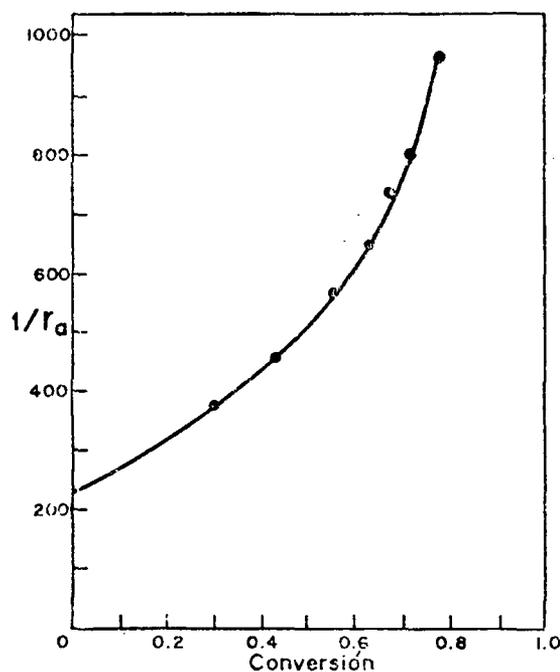


Figura 18. $(1/r_0)_{\text{calc.}}$ vs. Conversión.

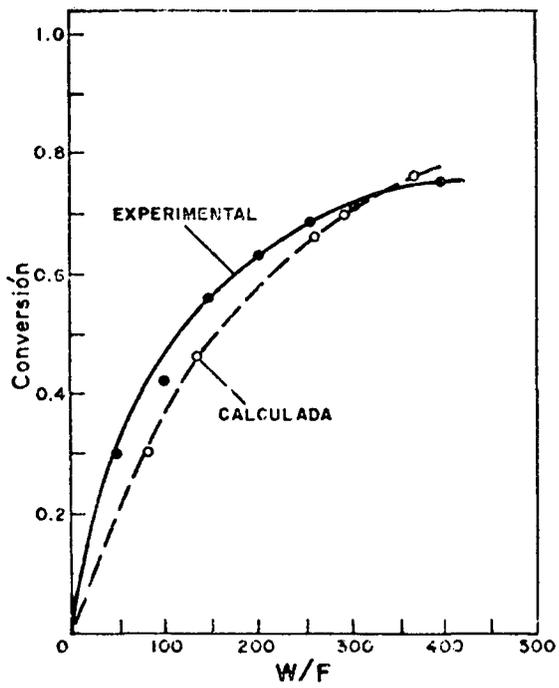


Figura 19. Conversión vs. W/F

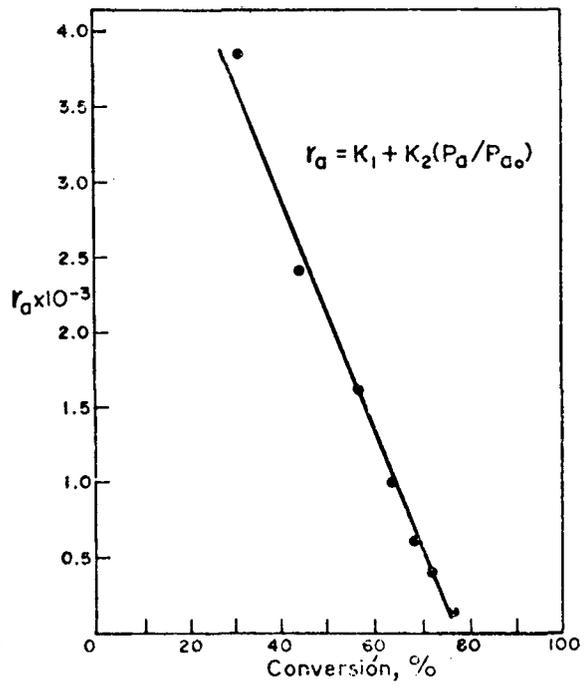


Figura 20. r_a vs. Conversión (exp.).

