

Producción de “Etileno Verde” Por Deshidratación de Etanol en Fase Gas

Wilmer Licona, Student PhD¹, Fernando Mariño, PhD¹

¹Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles – ITHES (UBA/CONICET), Argentina, wlicona.ext@fi.uba.ar, fmario@fi.uba

Resumen– El etileno generado a partir de bioetanol ha ganado gran importancia debido a las grandes cantidades de biomasa que poseen algunos países, por lo que en este trabajo se ha estudiado el comportamiento catalítico de dos γ -Al₂O₃ (Sasol y Rhône-Poulenc) en la deshidratación de etanol en fase gas. Los ensayos catalíticos fueron realizados en un reactor de lecho fijo, variando la masa de catalizador, flujo de alimentación de etanol ya sea puro o en mezcla con agua, todo esto en un amplio rango de temperatura de reacción de 200-400°C y con valores de velocidad espacial WSHV de 9.5-37.9 g_{EtOH}(g_{Cat} h)⁻¹.

Los ensayos catalíticos arrojaron que la conversión de etanol es completa para todos los ensayos a partir de una temperatura de 350°C, excepto para la alúmina Rhône-Poulenc (68%). Además, la alúmina es altamente selectiva a etileno a temperaturas altas (>325°C) y se puede sugerir que la ruta de reacción seguida por γ -Al₂O₃ se da en forma paralelo-consecutiva, en donde el etileno se obtiene directamente del etanol y en dos pasos, siendo el dietiléter el intermediario. Por último, se confirmó experimentalmente que a este tamaño de partícula (177-297µm) pueden determinarse correctamente parámetros cinéticos, sin interferencia de las limitaciones difusivas.

Palabras claves: Bioetanol, Bioetileno, deshidratación, Alúmina

I. INTRODUCCIÓN

Debido a la problemática económico-ambiental generada por la explotación y agotamiento de los combustibles, se han planteado diferentes alternativas para mitigarla; entre estas, se pueden mencionar las energías alternativas y el uso de recursos renovables como materia prima. A modo de ejemplo, se han logrado destacables desarrollos industriales en producción de biocombustibles a partir de biomasa. El bioetanol sido uno de los recursos donde el grado de avance fue mayor, especialmente en países con grandes cantidades de biomasa que han volcado parte de su economía entorno a estos recursos, como por ejemplo Brasil y Estados Unidos, sus principales productores [1-2].

Esto ha traído consigo un aumento en las investigaciones encaminadas en la obtención de otros productos a partir de esta materia prima, entre los que destaca el etileno que es el compuesto orgánico mas producido a nivel mundial y la materia prima principal de la industria de los plásticos. Actualmente éste se obtiene por craqueo térmico de combustibles fósiles [3-

4], pero se ha empezado a producir a nivel industrial por deshidratación catalítica en fase gas del bioetanol, siendo Brasil quien lidera esta producción [5].

El catalizador comercial más usado en la deshidratación de etanol en fase gas es la γ -Al₂O₃, con rendimientos bastante buenos, pero con la desventaja de tener que ser regenerado con frecuencia, debido a la desactivación por coque en su superficie, efecto asociado al carácter ácido de la alúmina [6]. Las investigaciones se han enfocado en modificar la superficie de la alúmina con metales de transición, el uso de zeolitas y algunos óxidos mixtos. [7]

El objetivo de este trabajo está enfocado en llevar a cabo un estudio preliminar del comportamiento de la alúmina bajo diversas condiciones de reacción para posteriormente llevar esta reacción con nuevos sistemas catalíticos que puedan proporcionar mejores características, como la disminución de la temperatura de reacción, el aumento de la capacidad de adsorción de reactivos o el aumento de la estabilidad. Todo esto, poniendo el foco en optimizar su actividad y su selectividad hacia la producción de etileno.

II. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento catalítico de dos γ -Al₂O₃ comerciales (Sasol y Rhône-Poulenc) en la deshidratación de etanol en fase gas, en un amplio rango de temperatura de (200-400°C). Se ensayaron diferentes masas de catalizador (50-100mg), además de diferentes cargas de alimentación en fase líquida, etanol en fase líquida (1.2-2.4ml/h) y mezcla equimolar de etanol agua (2.4 ml/h). La nomenclatura de las condiciones probadas fueron las siguientes.

Tabla 1. Nomenclatura de condiciones de reacción.

Condiciones/ Nomenclatura	m.Cata (mg)	F (ml/h)	Tipo de γ -Al ₂ O ₃	X _{EtOH} (mol/mol)
50mg-1.2-SS	50	1.2	Sasol	1
50mg-2.4-SS	50	2.4	Sasol	1
100mg-1.2-SS	100	1.2	Sasol	1
100mg-2.4-SS	100	2.4	Sasol	1
100mg-2.4-50%- SS	100	2.4	Sasol	0.5
100mg-2,4-RP	100	2.4	Rhône- Poulenc	1

Digital Object Identifier: (only for full papers, inserted by LACCEI).

ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).

DO NOT REMOVE

Los ensayos catalíticos fueron realizados en un reactor de lecho fijo en fase gas, en donde un flujo de gas inerte (Ar) de 51 ml/min, se mezcla con una corriente gaseosa de nitrógeno y etanol proveniente de un evaporador; el flujo de nitrógeno utilizado es 17 ml/min, esta mezcla es alimentada al reactor que posee una carga de catalizador diluida en inerte cerámico, siendo la masa total de la carga igual a 1 g.

Posteriormente la corriente de salida del reactor es alimentada a un cromatógrafo de gases (HP 6890) en donde se analizan los productos de la reacción.

Condiciones de alimentación:

Tabla 2. Condiciones de alimentación al reactor

	100mg -1,2-SS	100mg -2,4-SS	50mg- 1,2-SS	50mg- 2,4-SS	100mg -2,4- RP	100mg -2,4- 50%- SS
X_{N_2} (%)	22,02	19,74	22,02	19,74	19,99	18,11
X_{Ar} (%)	67,05	60,66	67,05	60,66	60,35	54,67
X_{H_2O} (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,61
X_{EtOH} (%)	10,93	19,60	10,93	19,60	19,66	13,61
WSHV $\left[\frac{g_{EtOH}}{g_{cat} h}\right]$	9,47	18,94	18,94	37,87	18,94	14,47
WSHV $\left[\frac{g_{MIX}}{g_{cat} h}\right]$	71,60	81,52	143,19	163,03	81,19	82,38

Las alúminas comerciales que poseen propiedades texturales mostradas en la tabla 3 fueron trituradas hasta obtener un tamaño de partícula entre 297 μm y 177 μm , posteriormente fueron tratadas térmicamente en una mufla para retirar impurezas a una temperatura de 500°C durante 4 horas, con rampa de calentamiento de 10°C/min y dejados enfriar a temperatura ambiente naturalmente.

Tabla 3. Propiedades texturales de alúminas comerciales, medidas en fisisorción de nitrógeno

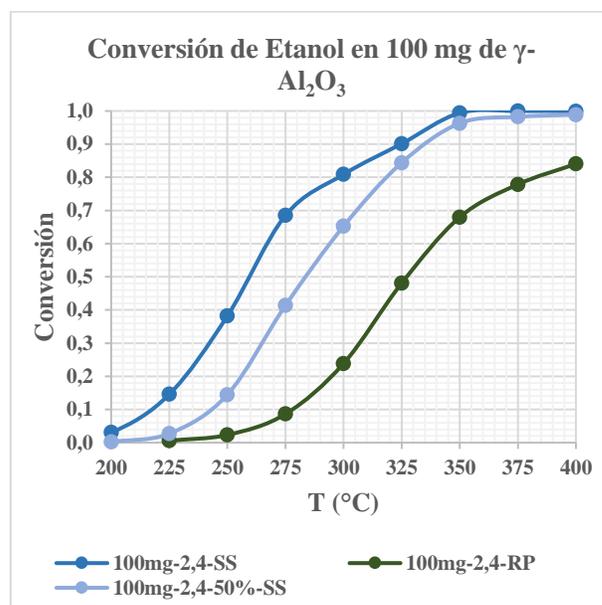
Soporte	Área superficial (m ² /g)	Volumen Poral (cm ³ /g)
Rhone P.	247,8	0,421
Sasol	269,5	0,366

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ensayos hechos con 100 mg de ambas $\gamma-Al_2O_3$ nos arrojaron que la actividad de la alúmina Rhône Poulenc es bastante menor a la Sasol bajo las mismas condiciones de reacción. Estudios hechos por S. Srinivasan et al., asocian que la cantidad de sodio afecta la actividad en la deshidratación y la capacidad de absorción del isopropanol en la alúmina, contenidos de Na por encima de 400 ppm reducen la reactividad de la alúmina en la deshidratación del isopropanol en un 75%

[8]. En consecuencia, la diferencia de actividad entre las alúminas podríamos asociarlo al contenido de sodio, ya que poseen valores similares en las propiedades texturales, pero el contenido de sodio de la alúmina Sasol es 20 ppm [9]; mientras que la alúmina Rhône Poulenc posee 450 ppm [8].

la presencia de agua en la alimentación no fue favorable en la reacción; a pesar de reducir la carga de moléculas de etanol que interactúan con la superficie del catalizador. Esto se debe a que el agua compite por los sitios de adsorción con el alcohol e inhibe la reacción de deshidratación del alcohol [10] Para la alúmina Sasol la conversión es completa a temperaturas superiores a las 350°C, mientras que para la Rhône Poulenc la conversión máxima obtenida en este intervalo de temperatura es 84% a 400°C y 68% a 350°C, y para la condición donde se alimenta una mezcla de agua etanol la conversión máxima fue 98.9% a partir de temperaturas superiores a los 375°C.

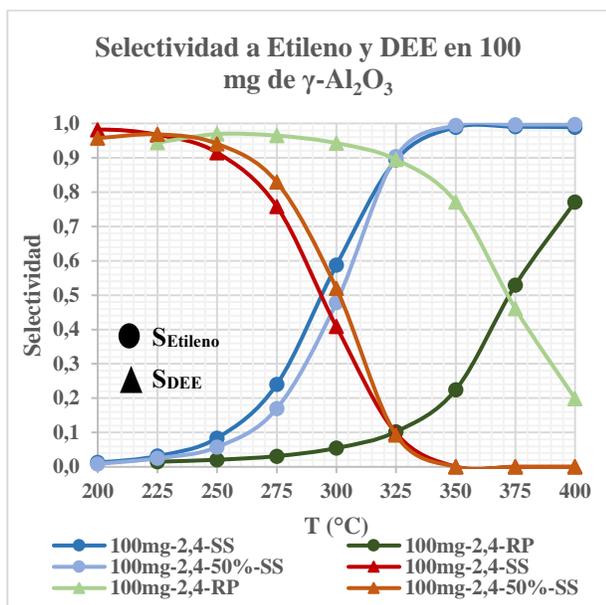


Gráfica 1. Conversión de etanol usando 100 mg de catalizador con diferentes $\gamma-Al_2O_3$ y alimentación líquida de etanol-agua.

Los productos formados por todos los catalizadores fueron los mismos: etileno, dietiléter y acetaldehído; siendo este último obtenido en proporciones menores al 2% a todas las condiciones de reacción estudiadas, por lo que la ruta de reacción a acetaldehído es despreciable y no se reporta en los gráficos de selectividad presentados en este trabajo.

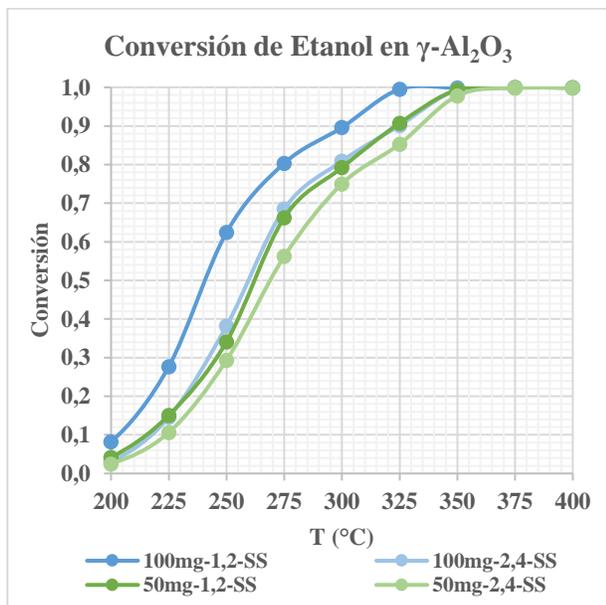
En cuanto a la selectividad vemos que en todos los casos se verifica la misma tendencia, en donde el dietiléter es el producto que se forma principalmente a temperaturas bajas para ir desapareciendo a medida que aumenta la temperatura; el etileno, en cambio posee el comportamiento contrario al dietiléter. Con lo que podemos concluir al igual que otros autores, que la reacción de deshidratación de etanol a etileno en fase gas catalizada por alúmina se da en un esquema paralelo-consecutivo, en donde el etileno se obtiene directamente del etanol y en dos pasos, siendo el dietiléter el intermediario [11]. Además, el comportamiento de las dos alúminas en conversión y selectividad es bastante similar solo que la alúmina Rhône

Poulenc necesita de mayor temperatura para alcanzar la actividad de la alúmina Sasol.



Gráfica 2. Selectividad de etanol y dietiléter usando 100 mg de catalizador con diferentes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y alimentación líquida de etanol-agua.

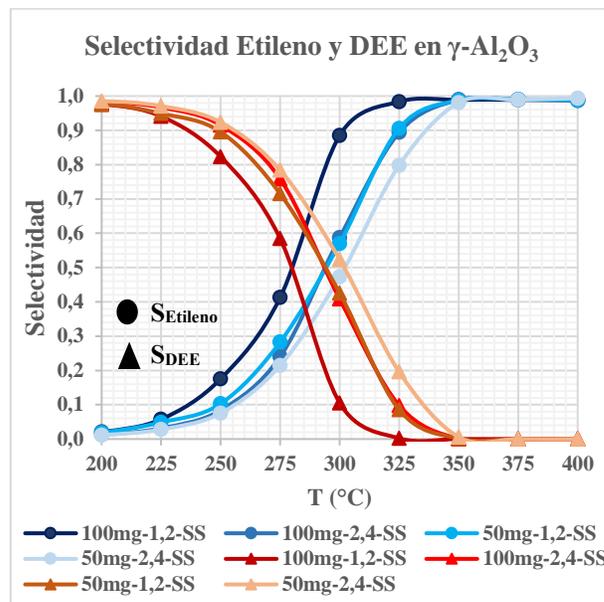
Los catalizadores de alúmina son altamente selectivos a etileno, con selectividad superiores a 90% a 325°C, con un máximo de 99% a partir de los 350°C, para el caso de la alúmina de mejor comportamiento (Sasol).



Gráfica 3. Conversión de etanol con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Sasol a diferentes velocidades espaciales.

Para la alúmina Sasol el efecto de cambiar la velocidad espacial másica en etanol WSHV $\left[\frac{g_{EtOH}}{g_{cat} h}\right]$ obtenemos que cuando el WSHV es 9.5 (100mg-1.2-SS), la conversión fue casi completa (99.5%) a 325°C, mientras que para los casos de WSHV de 18.9 (100mg-2.4-SS y 50mg-1.2-SS) y 37.9 (50-2.4-

SS), la conversión a 350°C fue 99.4% y 97.8% respectivamente. La selectividad de estas series sigue el mismo comportamiento mostrado en la conversión y el mecanismo de reacción expuesto anteriormente.



Gráfica 4. Conversión de etanol con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Sasol a diferentes velocidades espaciales.

Las series tratadas al mismo WSHV (18.9) dan casi el mismo resultado de actividad y selectividad en todo el rango de temperatura por lo que podemos concluir que a estas condiciones de tamaño de partícula (177-297 μm), medimos exclusivamente la reacción química y podemos ignorar los efectos de difusión en el catalizador, condición necesaria para un buen estudio cinético.

IV. CONCLUSIONES

Como resultado de este estudio se escogió la alúmina Sasol como el sistema catalítico a comparar con los futuros catalizadores a preparar. Debido a su bajo contenido de impurezas como el sodio, que afectan la adsorción del etanol. Además de, tener buena reproducibilidad con los datos encontrados en la literatura.

Entre los posibles futuros sistemas catalíticos a estudiar están las modificaciones de alúmina con metales como el Ce y La, que han proporcionados mejoras en cuanto a la deposición de carbono y aumento en la dispersión de los sitios ácidos lo cual aumentaría la producción de etileno [12-14], otros posibles sistemas católicos son los ácidos mixtos de Ce-Zr-Al [15].

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Serrano-Jiménez, A.R. de la Osa, A. Rodríguez-Gómez et al. Jour of Enviro. Chem. Engi. 11 (3), 2023, 109703.
- [2] Mónica G. López-Ortega, Yatzil Guadalajara, Tassia L. Junqueira et al., Energy, 232, 2021, 121056.
- [3] Pérez, V., Pascual, A., Rodrigo, A., et al. Waste Bio., Integ. Bio. Waste Val. 2020, 41-80.

- [4] IEA-ETSAP and IRENA: Technology Brief I13, 2013, [fecha de consulta:28/2023], Disponible en: <https://irena.org/publications/2013/Jan/Bioethylene>.
- [5] Frosi M., Tripodi A., Conte F., Ramis G., Mahinpey N., Rossetti I., Jour. Indus. Eng. Chem. 104, 2021, 272-285.
- [6] Morschbacker, A. Polymer Rev. 49 (2), 2009, 79-84.
- [7] Sun, J., & Wang, Y.. ACS Catalysis, 4(4), 2014, 1078–1090.
- [8] S. Srinivasan, C.R. Narayanan, A. Biaglow, R. Gorte, A.K. Datye, Applied Catalysis A: General, 132(2), 1995, 271-287.
- [9] Young-eun Kim, Unho Jung, Dahye Song. Fuel. 281, 2020, 118791
- [10] Jaekyoung Lee, János Szanyi, Ja Hun Kwak. Molecular Catalysis 434, 2017, 39-48.
- [11] A.P. Kagyrmanova, V.A. Chumachenko, V.N. Korotkikh, V.N. Kashkin, A.S. Noskov, Chem Eng Journal. 176-177, 2011, 188-194
- [12] Garbarino, G., Prasath Parameswari Vijayakumar, R., Riani, P., Finocchio, E., Busca, G. Appl. Catal. B: Environm. 236, 2018, 490-500.
- [13] Kang, S., Lee, D., Kwon, S. Aerosp. Sci. Technol. 46, 2015, 197–203.
- [14] Garbarino, G., Wang, C., Valsamakis, I., Chitsazan, S., Riani, P., Finocchio, E., Flytzani-Stephanopoulos, M., Busca, G. Appl. Catal. B: Environm. 200, 2017, 458- 468.
- [15] Chuklina, S.G., Maslenkova, S.A., Pylinina, A.I., Podzorova, L.I., Ilyicheva, A.A. IOPConference Series: Mater. Sci. Eng. 175 (1), 2017, 012031.