



OBTENCIÓN DE BIOBUTADIENO A PARTIR DE BIOMASA REGIONAL

María Palud

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica FIQ-UNL
Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalítica*

Directora: Padró, Cristina
Codirector: Trasarti, Andrés

Área: Ingeniería

Palabras Claves: Butadieno, Catálisis, Bioetanol.

INTRODUCCIÓN

El butadieno (BD) es un importante intermediario industrial que se utiliza para la fabricación de cauchos sintéticos ampliamente empleados en la síntesis de neumáticos, selladores, artículos de goma, adhesivos, etc. Actualmente, este insumo no se fabrica en el país y por lo tanto debe ser importado incrementando en gran manera los costos de los productos relacionados. A nivel mundial se obtiene principalmente como subproducto del craqueo de petróleo para la obtención de etileno. Sin embargo, una mayor disponibilidad de etano proveniente del gas natural no convencional o gas de esquisto, han afectado tanto el suministro como el precio del BD y han incentivado la búsqueda de nuevas alternativas. En este marco se considera la producción de BD a partir del etanol ya sea en una o dos etapas (Procesos Levedev u Ostromislensky). Esto cuenta con la ventaja de partir de materia prima renovable ya que el bioetanol se obtiene directamente de la fermentación de materia orgánica rica en carbohidratos tal como caña de azúcar o maíz. En consecuencia, en este trabajo se plantea la obtención de BD a partir de bio-etanol mediante la utilización de catalizadores sólidos.

OBJETIVOS

- Obtener butadieno a partir de bioetanol.
- Diseñar, sintetizar y caracterizar catalizadores sólidos para utilizar en la reacción estudiada analizando su desempeño.

Título del proyecto: OBTENCIÓN DE BUTADIENO A PARTIR DE BIOETANOL
Instrumento: IO
Año de convocatoria: 2018
Organismo financiador: Agencia Santafesina de Ciencia, Tecnología e Innovación
Director: Trasarti, Andrés



METODOLOGÍA

Se seleccionaron y sintetizaron catalizadores de diferente naturaleza con el fin de estudiar su desempeño en la reacción de interés, los mismos fueron: MgO-SiO₂, dos catalizadores basados en Ni y Cu incorporados en un óxido mixto de Mg y Al y el óxido mixto de Mg y Al (Ni-Mg-Al, Cu-Mg-Al, Mg-Al). El primero de ellos fue preparado mediante dispersión de hidróxido de magnesio en una solución de tetraetoxisilano en éter etílico, mientras que para los demás se aplicó una técnica de coprecipitación. Finalmente, los mismos fueron tratados térmicamente en aire a 400°C durante 12 horas.

Los catalizadores se caracterizaron mediante desorción a temperatura programada (TPD) de CO₂ y NH₃ con el fin de conocer las características ácidas y básicas de cada uno, determinando la cantidad de sitios presentes y su fuerza relativa.

Los reactivos y productos fueron identificados mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Agilent Technologies 6850 y los respectivos compuestos puros. La reacción se llevó a cabo en fase gas utilizando alcohol etílico absoluto (BioPack) en un sistema compuesto por: líneas de alimentación de gases, saturador, horno con controlador de temperatura, reactor de cuarzo, mantas calefactoras y conexión en línea al cromatógrafo. Los catalizadores preparados fueron evaluados a diferentes temperaturas, se alimentó etanol diluido en una corriente de N₂ con un caudal total de 73.8 cm³/min y una fracción molar de etanol de 0.042. La conversión y selectividad fueron calculadas a partir del análisis de los productos a la salida del reactor.

RESULTADOS

Del análisis bibliográfico se encontró que el proceso en una etapa (Lebedev) involucra reacciones de condensación aldólica, deshidrataciones y deshidrogenaciones como se observa en la figura 1, con la formación de acetaldehído, 3-hidroxiбутanal y 3-buten-1-ol. Además, por reacciones paralelas de deshidratación se forma etileno a partir del etanol.

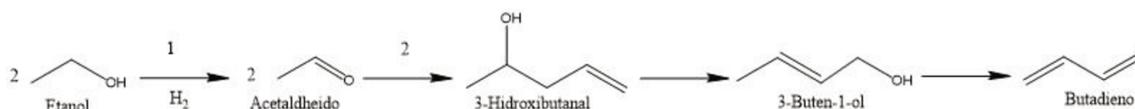


Figura 1: Obtención de BD a partir de Etanol (Proceso Lebedev).

En el proceso de una etapa, se han empleado catalizadores de alúmina y magnesia-sílica dopados con metales alcalinos, también sólidos como ZnO o ZrO₂ soportadas en SiO₂ con una combinación de sitios ácidos y básicos que favorezcan la condensación aldólica (Pomalaza, G. et al, 2016). La etapa de deshidrogenación puede ser promovida con el agregado de metales como Ni, Cu y Zn.

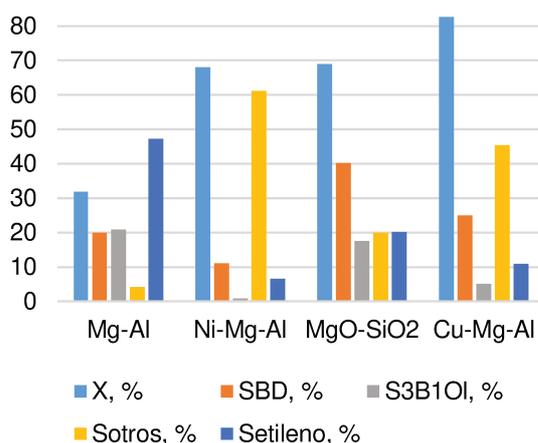


Figura 2: Conversión (X, %) y selectividades (S_i , %) de todos los catalizadores. [$P_T = 1$ atm, $P_{EtOH} = 0.042$ atm $W_{cat} = 0.25$ g (para Mg-Al $W_{cat} = 0.5$ g)].

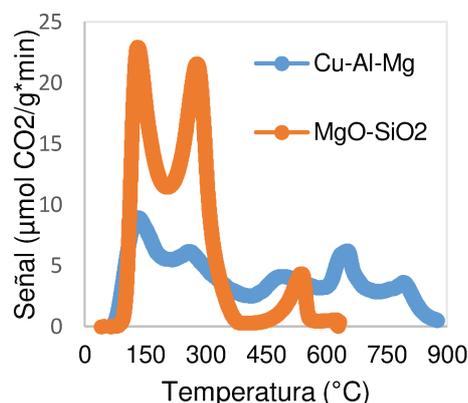


Figura 3: Gráfica de Desorción a Temperatura Programada.

A partir de ensayos catalíticos preliminares utilizando como catalizador $MgO-SiO_2$ se seleccionó una temperatura de $425^\circ C$ para la comparación de los catalizadores ya que se obtiene un correcto balance entre conversión y selectividad hacia nuestro producto de interés.

En la Figura 2 se comparan las conversiones (X, %) y selectividades (S_i , %) de los catalizadores evaluados a $425^\circ C$. Puede observarse que sobre los catalizadores Ni-Mg-Al y Mg-Al se obtuvo baja selectividad hacia butadieno (S_{BD} , %). Sobre este último además, la conversión lograda fue baja aún utilizando el doble de tiempo de contacto. Los productos mayoritarios sobre estos sólidos provinieron de la deshidratación (etileno) en el caso del Mg-Al, mientras que sobre el Ni-Mg-Al se formaron productos pesados que no fueron identificados. Por el contrario, $MgO-SiO_2$ y Cu-Mg-Al presentaron el mejor desempeño. El primero de ellos permitió obtener la mayor selectividad hacia butadieno (40%) mientras que sobre el segundo se obtuvo un valor de conversión de 83% con una selectividad al producto deseado de 25% bajo las condiciones de temperatura mencionadas. Debido a los resultados

Tabla 1: Conversión y selectividad a butadieno a diferentes temperaturas.

Catalizador	Cu-Mg-Al		MgO-SiO ₂	
	X, %	S _{BD} , %	X, %	S _{BD} , %
350°C	54,1	67,7	8,5	18,2
400°C	59,3	36,8	12,9	29,1
425°C	82,7	25,0	68,9	40,3

Condiciones de reacción: $P_T = 1$ atm, $P_{EtOH} = 0.042$ atm $W_{cat} = 0.25$ g

promisorios sobre ambos catalizadores se realizaron ensayos catalíticos variando la temperatura y en la Tabla 1 se comparan los resultados obtenidos. Si bien la conversión (X , %) se incrementa con la temperatura sobre ambos sólidos, $MgO-SiO_2$ es activo recién a temperaturas superiores a $400^\circ C$, mientras que la conversión de $Cu-Mg-Al$ fue elevada ya a $350^\circ C$. Además, a esa temperatura se logró un elevado valor de selectividad al producto deseado (S_{BD} , %) sobre este sólido.

Para explicar el comportamiento de ambos catalizadores en la reacción se realizaron experiencias de TPD- CO_2 . La figura 3 refleja la presencia de similar cantidad de sitios básicos; $MgO-SiO_2$ presenta $377 \mu mol/g$ mientras que $Cu-Mg-Al$ contiene $338 \mu mol/g$, dichos resultados son un tanto superiores a los hallados por otros autores en bibliografía (Zhu, Q. et al, 2017). En ambos sólidos los tres primeros picos de desorción son de similar fuerza pero $Cu-Mg-Al$ contiene sitios adicionales de una mayor fuerza básica (mayor temperatura de desorción).

Por deconvolución e integración de los perfiles de TPD de CO_2 se obtuvieron los resultados incluidos en la tabla 2 donde puede demostrarse que la proporción de los dos primeros picos es mayor en $MgO-SiO_2$; en contraste, en $Cu-Mg-Al$ la proporción de sitios de mayor fuerza es también importante.

Tabla 2: Resultados obtenidos a partir de TPD- CO_2

Catalizador	Temperatura de desorción ($^\circ C$)	Proporción (%)	Catalizador	Temperatura de desorción ($^\circ C$)	Proporción (%)
Cu-Al-Mg	128,4	9,8	MgO-SiO ₂	144,0	37,6
	245,3	34,8		264,7	56,0
	512,5	27,0		527,9	6,4
	646,6	4,2			
	772,3	24,2			

A modo de conclusiones parciales, se puede afirmar que el sistema requiere una combinación de sitios ácidos y básicos equilibrada, además la promoción metálica para favorecer la deshidrogenación permite hacer selectivo el proceso frente a una distribución de productos originados en reacciones paralelas indeseables.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Pomalaza, G., Capron, M., Ordonsky, V., Dumeignil, F., 2016. Recent Breakthroughs in the Conversion of Ethanol to Butadiene. *Catalysts*, 2016, 6, 203.

Zhu, Q., Wang, B., Tan, T., 2017. Conversion of Ethanol and Acetaldehyde to Butadiene over $MgO-SiO_2$ Catalysts: Effect of Reaction Parameters and Interaction between MgO and SiO_2 on Catalytic Performance. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, 722-733.