

EVALUACIÓN DE UN CARBÓN SULFONADO COMO CATALIZADOR EN DESTILACIÓN REACTIVA

EVALUATION OF SULFONATED CARBON AS CATALYST IN REACTIVE DISTILLATION

Álvaro Orjuela*, Nicolás Civetta, Jairo Rivera, Alejandro Boyacá y Jesús Díaz**

Recibido: 13/10/04 – Aceptado: 02/12/04

RESUMEN

A partir de la sulfonación de un carbón antracítico de origen colombiano, se prepararon pastillas catalíticas con las cuales se empacó una columna de destilación semi-continua, a la cual se alimentaron ácido acético y etanol, con el fin de evaluar experimentalmente la factibilidad de la destilación reactiva para la producción de acetato de etilo. El empaque-catalizador se caracterizó mediante la determinación de la capacidad total de intercambio, titulación potenciométrica, área BET. Se realizaron ensayos con tres relaciones ácido/etanol para obtener los valores de conversión, concentración de destilado y fondos. El empaque de carbón sulfonado demostró capacidad tanto catalítica, con conversiones entre 29 y 45%, como de separación.

Palabras clave: Carbón sulfonado, destilación reactiva, esterificación, resina de intercambio.

ABSTRACT

A packed bed using sulfonated coal catalytic pellets was prepared using a colombian antracitic coal. Such pellets were introduced in a semibatch distillation column to which acetic acid and ethanol were fed in order to determine experimentally the feasibility of obtaining ethyl acetate by reactive distillation operation. The carbonaceous catalytic packing was characterized by total exchange capacity, potentiometric titration and BET area. Experimental tests were carried out using three acid/alcohol ratios. Results of such process are shown by reaction conversion and concentration in distillate and bottom products. The sulfonated coal showed catalytic activity in this esterification reaction, with conversions between 29-45%.

Key words: Sulfonated coal, reactive distillation, esterification, ion exchange resin.

* Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. Correo electrónico: aorjuelal@unal.edu.co

** Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

INTRODUCCIÓN

La destilación reactiva (DR), operación simultánea de reacción química y separación, se ha venido constituyendo en un recurso de gran potencial para algunos procesos, en los que se verifican reacciones en fase líquida con restricciones termodinámicas, ya sea por tratarse de reacciones en las que el equilibrio químico limita el avance de la reacción, o aquellas en las que los excesos de reactivos ocasionan la aparición de subproductos, u obligan a manejar volúmenes de material de recirculación considerablemente más altos, encareciendo el proceso (1).

Las columnas de destilación multi-etapas son los equipos más frecuentemente utilizados para esta aplicación, aunque su implementación requiere que el catalizador sea de tipo homogéneo, uniformemente distribuido en la fase líquida; o en el caso de catalizadores sólidos, se precisa de dispositivos especiales para su ubicación ya sea en los platos de separación o en el canal de descenso de los mismos. Sin embargo, las columnas empacadas constituyen una alternativa de primer nivel en el caso de reacciones promovidas con catalizadores heterogéneos, cuando éstos pueden disponerse en forma y tamaño adecuados para minimizar los problemas de caída de presión (2). El papel del reactor en este caso lo cumple el sistema empacado que hace las veces de reactor de lecho fijo compuesto por el catalizador el cual, debido a un perfil de temperaturas, produce una distribución de reactivos y productos a lo largo de la columna en virtud de su diferente volatilidad, con lo cual se propicia su separación. La simultaneidad de procesos de reacción y transferencia de masa (destilación, extracción,

perevaporación, etc.) puede conducir a resultados muy favorables para algunos procesos (3).

La DR aprovecha el desplazamiento del equilibrio causado por la transferencia de masa en presencia de la reacción química, para que junto con las características del catalizador, se obtenga en conjunto una eficiencia global superior a la que puede esperarse de los procesos convencionales, que en general comprometen el uso de reactores (conversión limitada por el equilibrio), seguida de operaciones de destilación (separación limitada por la existencia de puntos azeotrópicos). Las ventajas de combinar la destilación con la reacción química, así como su optimización energética, en la denominada destilación reactiva o catalítica han sido exploradas en los últimos años (4, 5, 6, 7, 8, 9), principalmente en la síntesis de éteres y ésteres, los cuales son productos que cuentan con una gran variedad de aplicaciones a nivel industrial.

Una de las reacciones de equilibrio más importantes, con potencial para la implementación en DR, es la esterificación del ácido acético con etanol (10). Industrialmente, el proceso consiste en la reacción del ácido y el alcohol (95% de exceso) en tanques agitados, promovida con ácido sulfúrico como catalizador (conversión al equilibrio del 66% molar), y acoplado a un sistema de destilación donde se introducen un inerte (xilol o tolueno) para obtener como producto rectificado un azeótropo heterogéneo. La fase orgánica enriquecida en alcohol, éster y xilol retorna al reactor, mientras que la acuosa se retira para recuperar el alcohol remanente y desechar el agua generada (11, 12).

En los últimos años se han realizado numerosos estudios sobre esta reacción (12, 13, 14, 15), evaluando la actividad de diferentes tipos de catalizadores, destacándose por la similitud de los materiales valorados en este trabajo los realizados con resinas de intercambio catiónico (RIC). Mazzotti et al. (16), estudiaron el equilibrio líquido-polímero para varias composiciones del sistema reactante considerado, mediante la teoría de Flory-Huggins acoplada con una expresión cinética. El Hadi et al. (17), sintetizaron y sulfonaron una resina de creosol-formaldehído, y la evaluaron como catalizador en diversas condiciones de reacción. También se encuentra documentado el uso de las resinas de intercambio como catalizadores para la reacción, en equipos de reacción-separación simultáneas (18, 19).

Al igual que las RIC, los catalizadores preparados a partir de la sulfonación de carbón como los estudiados en este trabajo tienen la ventajosa característica de la acidez vinculada químicamente con la estructura de la red de carbono, de manera que se puede minimizar la pérdida de acidez durante la reacción de esterificación por efecto de la lixiviación; esta característica constituye una diferencia con los catalizadores soportados físicamente, susceptibles de desactivación por pérdida de sitios activos. En una etapa previa del estudio (20, 21) se sulfonaron cuatro carbones colombianos de diferentes rangos, desde sub-bituminoso hasta antracítico. Estos materiales se caracterizaron como intercambiadores catiónicos y fueron evaluados satisfactoriamente como catalizadores en la esterificación de ácido acético y etanol, en un reactor discontinuo a nivel de laboratorio. En este trabajo se presenta la preparación, el uso y la eva-

luación de pastillas a partir de un carbón antracítico, modificado por sulfonación, como empaque de separación y catalizador para la síntesis de acetato de etilo, en una columna de DR, en condiciones de operación semicontinua.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las etapas desarrolladas en el estudio cubrieron la caracterización del material de carbón original, el proceso de sulfonación, la aglomeración y las pruebas de reacción de esterificación en una columna en la escala de banco. Se seleccionó un carbón antracítico colombiano proveniente de la zona de Páramo de Guerrero, Cundinamarca, Colombia, en razón de su buen desempeño como catalizador de esterificación en la evaluación a escala de laboratorio, la presencia de acidez fuerte y la mayor estabilidad estructural de las partículas en condiciones de operación. Las principales características obtenidas para el carbón fueron: carbono fijo 93,34%, materia volátil 6,65%, cenizas 10,09% y azufre 0,43%. El material sulfonado presentó las siguientes propiedades: densidad, 1,3 g/cc; capacidad total de intercambio, 3,52 meq NaOH/g.; área BET, 2,41 m²/g. La evaluación en reacción de esterificación fue adelantada en un reactor batch (balón de vidrio de 2 L) a 80 °C, relación equimolar entre ácido acético y etanol, y registró un avance de 44% en presencia de 1%p de catalizador, en un tiempo de 4 h.

Con base en los resultados mencionados se efectuó la sulfonación del carbón seleccionado, en cantidad suficiente (8 kg aprox.) para cargar la columna disponible para la corrida de destilación reactiva,

bajo las condiciones descritas por (20, 21, 22, 23). En razón de la mayor cantidad de material trabajado y las consecuentes restricciones para el contacto de los reactantes, el carbón sulfonado producido en este paso tuvo una capacidad total de intercambio inferior (2,00 meq/g) a pesar de haber duplicado el tiempo de reacción original.

La preparación de las pastillas catalíticas fue desarrollada por compactación del carbón sulfonado en una prensa manual. Con el fin de lograr una consistencia adecuada se usó una resina fenol-formaldehído como aglutinante. Las características geométricas promedio de las pastillas, obtenidas por los métodos utilizados para evaluar catalizadores y empaques de columna (24), fueron: diámetro 1,47 cm; altura 0,58 cm; densidad 1,015 g/cm³; densidad de empaque 0,506 g/cm³; área específica 6,16 cm²/g y fracción vacía 0,50.

Para las pruebas de destilación reactiva en operación semicontinua se dispuso una columna de vidrio de 1 m de altura y 0,0445 m de diámetro interno, a la que se adaptó un rehervidor consistente en un balón de vidrio con capacidad de 10 L, calentado por manto eléctrico y regulado por medio de un controlador de temperatura. La columna contaba con un sistema de condensación de destilado, tanques acumuladores para alimentación y producto de cima. El flujo de alimentación a la columna se introdujo a temperatura ambiente. El seguimiento de la reacción se realizó por medio de caracterización cromatográfica de las muestras en un equipo HP 5890 (columna porapak Q, 3 m x 1/8 plg., TCD, He 45 ml/min, T. inyección 140 °C, T. columna 160 °C, T. detector 160 °C). La ubicación del catali-

zador en el interior de la columna se describe en la Tabla 1, y las características de las materias primas utilizadas para las corridas se resumen en la Tabla 2.

Tabla 1. Distribución de catalizador en la columna de destilación reactiva

Característica	Valor
Peso total de catalizador en la columna	740 g
Altura de cada sección empacada	14,6 cm
Número de secciones empacadas	6
Altura total del empaque	87,6 cm

Tabla 2. Características de las materias primas usadas en destilación reactiva

Materia prima	Densidad g/ml	Concentración (%p)
Ácido acético	1,0524	99,69
Etanol	0,8093	96,7

En el sistema experimental utilizado, la alimentación de etanol se realizó cargando al rehervidor la cantidad correspondiente, y la corriente de ácido acético se introdujo continuamente durante el tiempo de la corrida, a una altura conveniente dentro de la columna. Se evaluó la incidencia de la relación de reactantes alimentados a la columna, en valores de 0,5; 0,75 y 1 expresadas como mol de ácido acético/mol de etanol, manteniendo en todos los ensayos una relación de reflujo de 1,75.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En razón a la similitud en el desempeño y las características mostradas para las di-

ferentes pruebas experimentales, se considera suficiente la presentación de las curvas correspondientes a una de las corridas experimentales. Las curvas que muestran la variación de temperatura del tope y fondo de la columna durante la primera corrida, se presentan en la Figura 1. El descenso en el perfil de temperatura de la cima, tan pronto inicia la corrida, es el resultado de la introducción de la alimentación de ácido, corriente que por limitación de la columna ingresa a temperatura ambiente. Este efecto se va recuperando con el avance del ensayo, debido a la producción de componentes más volátiles, que al proveer su calor latente disminuyen el efecto de enfriamiento de la corriente de alimentación. En la tendencia de la curva se observa el acercamiento hacia los puntos de ebullición del acetato y del alcohol. Por el contrario, la temperatura de los fondos es bastante más estable, con una suave tendencia a aumentar por la acumulación de ácido en el rehervidor. La ausencia de la perturbación inicial, como reflejo de la presentada en la cima, puede significar que el sistema de reacción-separación va amortiguando la perturbación y que parte significativa del áci-

do reacciona durante el trayecto por contacto con el empaque.

Las curvas de concentración producidas en el ensayo 1 se muestran en las Figuras 2 y 3. Respecto de las concentraciones del destilado, se observa que el acetato de etilo producto de la reacción presenta desde el inicio una alta concentración en la corriente de cima. La operación inicia con una concentración del 70% (las concentraciones se refieren siempre en porcentaje molar) y sostenidamente asciende hasta finalizar en 83%. La forma de la curva se va haciendo más uniforme hacia el final del ensayo en correspondencia con la progresiva estabilización térmica. La concentración de etanol, luego de un ligero incremento, va disminuyendo en forma uniforme. La tendencia inicial a aumentar se puede atribuir al resultado de la extracción del agua que ingresa con el etanol, por parte del ácido, y que comienza su ingreso en razón de su solubilidad en la fase líquida; el posterior descenso obedece al consumo por la reacción y adicionalmente por el tipo de operación en la que no hay reposición externa. La curva correspondiente al agua se presenta con tendencia a mantenerse constante, pues en compensación a la extracción y arrastre con la corriente descendente del ácido, la reacción la va produciendo y, debido a su punto de ebullición intermedio, se trata de un componente distribuido a lo largo de la columna. Respecto de la curva de concentración de ácido se nota que, no obstante su elevado punto de ebullición, aparece en el producto destilado aunque en bajas concentraciones. A pesar de que el ingreso del ácido se realiza en la parte superior de la columna (zona de rectificación) como líquido subenfriado (no hay precalenta-

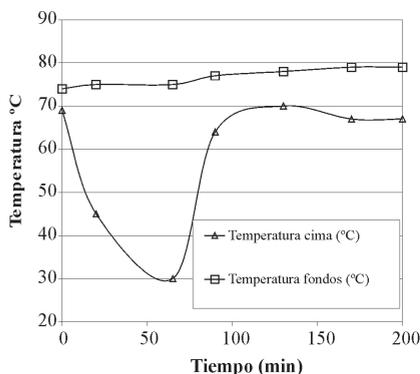


Figura 1. Variación de Temperaturas en cima y fondos de la columna para la corrida 1.

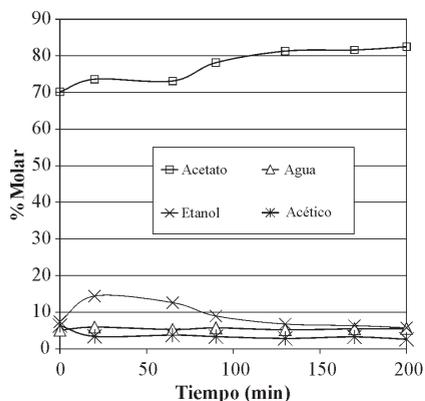


Figura 2. Perfil de concentraciones para el destilado de la corrida 1.

miento de esta corriente a las condiciones de temperatura del tope de la columna), tiene lugar su arrastre junto con los vapores que ascienden al condensador.

Con relación a las concentraciones en el calderín se observa cómo el etanol va disminuyendo a causa de la reacción, hacia un valor final cercano al 40% mol, mientras el ácido se va acumulando continuamente y al final de la corrida su concentración tiende a estabilizarse. La primera tendencia puede atribuirse a que la condición térmica del ácido provoca un enfriamiento de la columna con lo cual disminuye la velocidad de la reacción, y en la medida que la columna recupera sus niveles normales de temperatura la cinética de la reacción aumenta, potenciada por la alta concentración de reac-

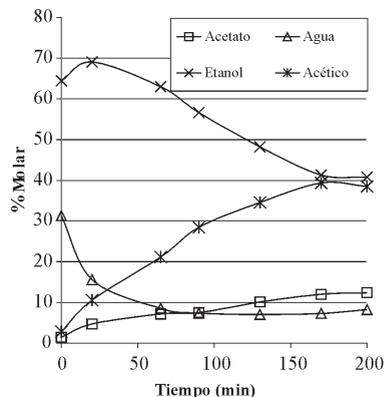


Figura 3. Perfil de concentraciones para el fondo de la corrida 1.

tantes. Los dos productos de reacción presentan comportamientos contrarios, así el agua, que tiene el mayor punto de ebullición entre los dos, disminuye desde alrededor del 30% mol y rápidamente se va estabilizando por debajo de 10%; en cambio la concentración de acetato muestra un aumento lento, a pesar de ser mucho más volátil. La presencia de considerables cantidades de un producto así de volátil es indicativa de reacción en toda la columna.

Aparte de las curvas de concentración presentadas, otros resultados significativos para las relaciones de reactantes ensayadas, tales como la conversión de la reacción, la concentración de los productos acumulados y el grado de recuperación se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de corridas experimentales

Relación molar de reactantes alcohol/ácido	Conversión (%)	Concentración de acetato en el destilado acumulado(% mol)	Recuperación de acetato en el destilado(%)
0,45	45,40	78,92	46,97
0,66	40,90	83,17	43,31
1	29,68	82,24	31,16

La conversión final alcanzada en todos los ensayos se considera satisfactoria, sobre todo si se advierte la modesta altura de la columna. Como es usual en este tipo de reacciones, la desproporción entre los reactantes favorece el avance de la reacción, de forma que para la reacción estequiométrica se obtiene la conversión más baja. Las concentraciones de acetato de etilo en el destilado acumulado se muestran poco afectadas por el desbalance estequiométrico de los reactantes; éstas concentraciones se encuentran entre una diferencia inferior al 4%. A medida que se incrementa ese desbalance disminuye la concentración de acetato en el destilado. Con el fin de apreciar la operación respecto de la separación producida, expresada como la relación entre el acetato de etilo obtenido en el destilado y el acetato producido en la reacción, se encuentra que mientras la relación de ácido/etanol se acerca a 1 disminuye el grado de recuperación de acetato en el destilado. Lo anterior puede deberse a que al aumentar la cantidad de ácido que desciende por la columna éste ejerce un efecto solubilizante sobre el acetato llevándolo a la fase líquida.

Al final del ciclo de corridas experimentales, inmediatamente se examinaron las pastillas de empaque encontrándose una retención de líquido del 13% p, además algunas pastillas evidenciaron alteración de forma sin obedecer a alguna localización determinada dentro de la columna. Esto último se atribuye esto último a la utilización de prensa manual para la producción de las pastillas.

CONCLUSIONES

Los resultados se consideran satisfactorios pues se demostró la factibilidad de obten-

ción de materiales con acidez suficiente para catalizar la reacción de esterificación a partir de carbón, además de la posibilidad de su utilización como catalizador en una columna de destilación reactiva.

Las conversiones obtenidas en la reacción de esterificación oscilan entre el 30 y el 45% para diferentes condiciones de operación, siendo un resultado satisfactorio y promisorio debido a que la columna no contaba con zonas de rectificación y despojamiento. Las concentraciones de acetato de etilo obtenidas en el destilado fueron superiores al 78% mol, pero el grado de recuperación relativamente bajo (entre el 30 y el 46%) refleja la ausencia de tales secciones.

Se comprobó que la relación de alimentación de los reactantes a la columna de destilación reactiva es determinante respecto del avance de la reacción y afecta el grado de separación.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue desarrollado gracias al apoyo del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

1. Taylor, R.; Krishna, R. (2000). Modelling Reactive Distillation (Review). *Chem. Eng. Sci.* **53**, 5183-5229.
2. Ellenberger, J.; Krishna, R. (1999). Counter-current operation of structured catalytically packed distillation columns: pressure drop, hold up and

- mixing. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 1339-1345.
3. Krishna, R. (2002). Reactive separations: more ways to skin a cat. *Chem. Eng. Sci.* **57**, 1491-1504.
 4. Bravo J. L.; Pyhalahiti A. (1994). Investigations in a Catalytic Distillation Pilot Plant: Vapor/Liquid, Equilibrium, Kinetics, and Mass Transfer Issues. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 2220-2225.
 5. Barbosa D.; Doherty M. F. (1998). The influence of equilibrium chemical reactions on vapor and liquid phase diagrams. *Chem. Eng. Sci.* **43**, 529-540.
 6. Barbosa, D.; Doherty, M. (1998). The simple distillation of homogeneous reactive mixtures. *Chem. Eng. Sci.* **43** (3): 541-550.
 7. Doherty M.; Malone, M. (2001). *Conceptual Design of Distillation Systems*. 1^a edition. McGraw Hill: USA.
 8. Stichlmair, J.; Frey, T. (1999). Reactive Distillation Processes. *Chem. Eng. Tech.* **22**, 95-103.
 9. Sundmacher, K.; Kienle, A. (eds.). (2003). *Reactive Distillation*. Ed. Wiley-VCH: Germany.
 10. Von Scala, C. (2001). Acetate Technology Using Reactive Distillation. *Sulzer Technical Review*. **3**, 12-15.
 11. Kirk, R.; Othmer, D. (1998). *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4^a ed. John Wiley & Sons Inc.
 12. Sánchez, F.; Rodríguez, G. (1996). Esterificación. *Ingeniería e Investigación*. Publicación Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. **9**, 87-94.
 13. González, L. (1997). Evaluación de catalizadores sólidos para esterificación de ácido acético y alcohol etílico en fase líquida. Tesis de Grado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
 14. Lin, T. et al. (1999). Ethyl Acetate Production from Water-Containing Ethanol Catalyzed by Supported Pd Catalysts: Advantages and Disadvantages of Hydrophobic Supports. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1271-1276.
 15. Ma, Y. et al. (1996). Zeolite-catalyzed esterification I. Synthesis of acetates, benzoates and phthalates. *Applied Catalysis A: General*. **139**, 51-57.
 16. Mazzotti, M.; Neri, B.; Gelosa, D.; Krugolov, A.; Morbidelli, M. (1997). Kinetics of Liquid Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 3-10.
 17. El-Hadi, M. F. (1981). Esterification of Acetic and Isobutyric Acid with Etanol Catalysed by Synthetic Cation Exchange Resin. *Indian Technology*. **19**, 187-191.
 18. Neumann R.; Sasson Y. (1984). Recovery of Dilute Acetic Acid by Esterification in a Packed Chemorectification Column. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **23**, 654-659.

19. Kenig, E. et al. (2001). Investigation of ethyl acetate reactive distillation process. *Chem. Eng. Sci.* **56**, 6185-6193.
20. Civetta, D. N.; Orjuela, L. A.; Rivera, R. J.; Boyacá, A.; Díaz, J. (2000). Preparación de intercambiadores catiónicos a partir de carbón. *Revista Colombiana de Química*, **29** (2): 53-59.
21. Civetta, D. N.; Orjuela, L. A.; Rivera, R. J. (1999). Preparación y evaluación de un catalizador de carbón acidificado en destilación reactiva. Tesis de grado, ingeniería química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
22. Bravo, J.; Soto, L. (1997). Optimización del proceso de sulfonación de un carbón de Montelíbano mediante un diseño estadístico. Trabajo de grado, ingeniería química, Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia.
23. Cornelius, R. L.; Sarkar, S. (1980). Cation Exchange Resin from Coal. *Indian Chemical Manufacturer*, Indian Institute of Technology, Bombay, p. 17.
24. McCabe, W. et al. (1991). *Operaciones básicas en ingeniería química*, 4^a ed., McGraw Hill: Madrid.