



EMPLEO DE DOLOMITA PARA LA TRANSFORMACION CATALITICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCOHOL ETILICO

Ing. Quim. Juan Bussi, Quim. Farm. Susana Parodi, Ing. Quim. Teresita Corominas, Bruno Irigaray

Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies - Facultad de Química
Gral. Flores 2124 - Montevideo - Uruguay - E-mail: jbussi@bilbo.edu.uy

RESUMEN

Dolomita natural calcinada e impregnada con sales de metales de transición (hierro, zinc y níquel), cataliza la transformación del alcohol etílico en presencia de vapor de agua. Los ensayos a escala de laboratorio muestran que con todos los catalizadores impregnados se logra la conversión total del alcohol a temperaturas de reacción de 500°C. La cantidad relativa de los distintos productos de reacción es fuertemente influenciada por el metal de transición empleado y por el grado de descarbonatación de la dolomita. Los catalizadores impregnados con hierro y zinc conducen a la formación de acetona con muy elevadas selectividades (92 % y 82 % respectivamente). Un alto grado de descarbonatación de la dolomita favorece las reacciones de cracking de enlaces carbono - carbono, conduciendo a la formación de metano y dióxido de carbono como principales productos.

ABSTRACT

Natural dolomite calcined and impregnated with transition metal salts (iron, zinc and nickel), catalyzes the transformation of ethyl alcohol in the presence of water vapour. Laboratory scale experiments show that total alcohol conversion is achieved with all the impregnated catalysts under the reaction temperature of 500°C. The relative amount of the different reaction products is strongly affected by the kind of transition metal and the decarbonation degree of dolomite. Catalysts impregnated with iron and zinc lead to the formation of acetone with high selectivities (92 % and 82 % respectively). Highly decarbonated dolomite favours the cracking of carbon - carbon bonds, thus leading to the formation of methane and carbon dioxide as the main products.

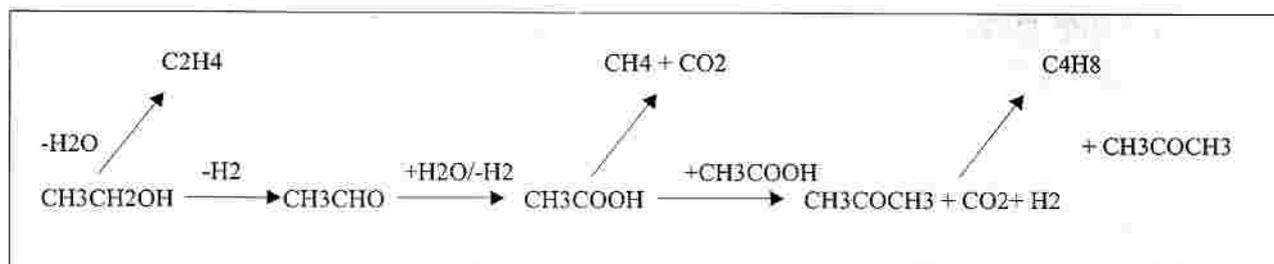
INTRODUCCION

La dolomita, un carbonato doble de calcio y magnesio $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, puede encontrarse con un alto grado de pureza en distintos yacimientos minerales. Su empleo como catalizador es conocido en la gasificación de biomasa [1,2] en donde ha demostrado tener excelentes propiedades para incrementar la velocidad de los procesos de cracking y reforming de los distintos compuestos derivados de la descomposición térmica de distintas estructuras ligno-celulósicas.

El tratamiento de la dolomita a

temperaturas suficientemente elevadas y en presencia de aire libera anhídrido carbónico como gas y da lugar a los óxidos de calcio y magnesio de amplio uso en fabricación de cementos y refractarios.

Por otra parte, estos óxidos poseen actividad catalítica y su intervención como tales en distintas reacciones químicas es reportado en la bibliografía [3,4]. Un ejemplo de ello es la obtención de acetona a partir de alcohol etílico en presencia de vapor de agua. En dicho proceso, el empleo de óxido de calcio en la formulación del catalizador permite la obtención de la acetona con un alto grado de selectividad [5,6]. El esquema 1



Esquema 1. Mecanismo de reacción para la transformación de soluciones acuosas de alcohol etílico.

ilustra las principales etapas del mecanismo de reacción en el que el catalizador interviene

En este trabajo se examina la utilización de dolomita calcinada como base de la preparación de catalizadores para la conversión selectiva de alcohol etílico en acetona.

PARTE EXPERIMENTAL

La dolomita utilizada procede de yacimientos del Departamento de Minas. Su análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica da una relación atómica Mg/Ca = 0.96 y contenidos de sodio y potasio de 25 y 75 ppm respectivamente. El residuo insoluble en ácido (sílice) fue inferior al 0.1% del total. La dolomita fue empleada en la preparación de catalizadores mediante su impregnación con soluciones acuosas de sales de metales de transición (hierro y zinc). A tales efectos el mineral fue reducido por molienda a granos de tamaño correspondiente al intervalo entre 25 y 45 mesh. Para aumentar la superficie específica del sólido, se realizaron 2 tipos de tratamiento térmico: a) 600°C, en aire durante 1 hora; b) 700°C, en aire durante 3 horas, obteniéndose 1.5 m²/g y 20 m²/g respectivamente. La impregnación del mineral tratado térmicamente se realizó con soluciones acuosas de los nitratos de hierro y zinc. Los sólidos resultantes luego de la evaporación son secados, calentados a 600°C, 1 hora y conservados en desecador a vacío hasta su utilización. Los catalizadores así obtenidos son designados de acuerdo al porcentaje en peso del

metal de transición y a la temperatura de calcinación de la dolomita empleada en su preparación. Por ejemplo: un catalizador 10%Fe/D700 fue preparado con una dolomita calcinada a 700°C, 3 horas y a la que posteriormente se le agregó un 10% de hierro por impregnación. Las áreas específicas de los catalizadores fueron determinadas antes y después de reacción por el método BET mediante adsorción de nitrógeno a 77K en un equipo volumétrico. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.

Áreas específicas de catalizadores obtenidos por impregnación de dolomita calcinada.

	0.8Ni/D600	2Fe/D600	10Fe/D700	10Zn/D700	10Fe/D800 (*)
Nuevo	1.7	1.8	10	11	22
Usado	1.3	1.3	6.1	4.2	5.0

(*) obtenido por calcinación a 800°C, 24 horas luego de la impregnación

Los ensayos termogravimétricos de los catalizadores se realizaron con un equipo Shimadzu TGA-50 donado por el gobierno del Japón.



Ensayos catalíticos.

Fueron realizados en un reactor tubular de cuarzo (diámetro 10 mm) usando nitrógeno como gas de arrastre. En todos los ensayos se empleó 1.5 gramos de catalizador, un flujo de nitrógeno de 20 ml.min⁻¹, alimentación de la mezcla etanol-agua) mediante una bomba de infusión (flujo = 5.8 x 10⁻⁴ moles.min⁻¹ y fracción molar del alcohol = 0.1) y recolección de productos en una trampa fría a -70°C. Los productos de reacción recogidos en la trampa son analizados cada 90 minutos. Los productos no condensados en la trampa (metano, etileno, etano, propileno, isobuteno y cantidades menores de productos oxigenados) son analizados a intervalos de 20 minutos. Los análisis son realizados por cromatografía gaseosa empleando una columna porapac Q y detectores de ionización de llama y conductividad térmica.

En los resultados reportados, la conversión del alcohol es expresada en porcentaje molar. La selectividad para un producto dado es expresada como porcentaje molar de alcohol convertido en dicho producto con respecto al total de alcohol transformado. El rendimiento de un producto está expresado como porcentaje molar de alcohol convertido en dicho producto con respecto al total de alcohol alimentado. En todos los casos el alcohol transformado en un producto dado se halla de acuerdo con el mecanismo de reacción que se muestra en el esquema 1 (por ejemplo: para la formación de un mol de acetona se consideran 2 moles de etanol).

RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 1 muestra resultados obtenidos con distintos catalizadores de dolomita. Para la dolomita calcinada a 600°C se observa una apreciable conversión del alcohol (45%) y

formación de acetona (33%). Los catalizadores obtenidos por agregado de metales de transición tales como el hierro permiten mejorar la actividad de estos catalizadores y también el rendimiento de acetona. Para el catalizador con 10% de hierro se obtiene el máximo de conversión (100%) y de rendimiento de acetona (92%). Otros productos obtenidos en forma apreciable son acetaldehído y distintos hidrocarburos: metano (CH₄), etileno (C₂), propileno (C₃) (ver Tabla 2). El etileno, como principal producto de deshidratación del alcohol, se encuentra siempre en cantidades muy reducidas (<3%), lo cual pone en evidencia el carácter predominantemente básico del catalizador. El anhídrido carbónico e hidrógeno son también formados en cantidad considerable y en cantidades próximas a las predichas por el mecanismo de reacción.

Los distintos balances de masa realizados muestran en todos los casos que con los productos de reacción identificados se recupera más del 90% del etanol transformado.

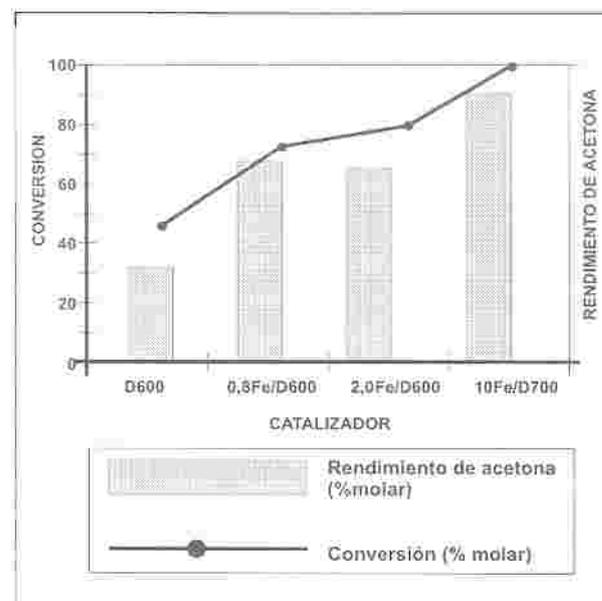


Figura 1. Transformación de soluciones acuosas de alcohol etílico en presencia de catalizadores a base de dolomita (Temp. de reacción = 500°C).



Ensayos con otros metales de transición muestran en todos los casos un crecimiento de actividad catalítica pero comportamientos distintos en cuanto a selectividad. Así un catalizador de níquel/dolomita (0.8Ni/D600) muestra que la transformación de alcohol se traduce en la producción preferencial de metano (75%) en lugar de acetona. Por el contrario, un catalizador de óxido de zinc/dolomita (10Zn/D700) tiene comportamiento similar al de hierro dando acetona (82%) como producto principal.

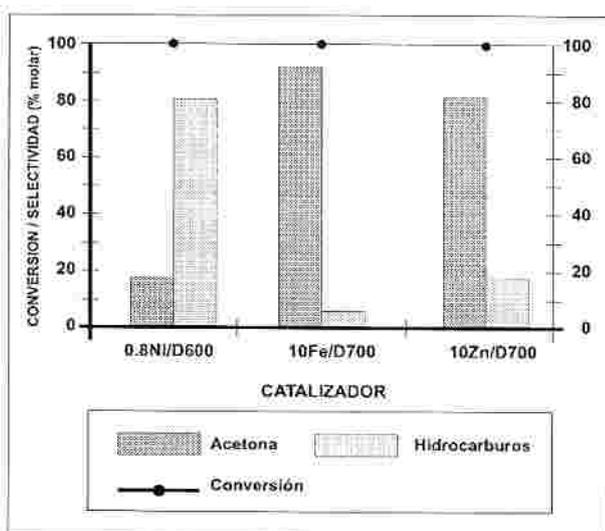


Figura 2. Transformación de soluciones acuosas de alcohol etílico en presencia de dolomita impregnada con distintos metales de transición (Temp. de reacción = 500°C).

Ensayos más prolongados de estos catalizadores permiten apreciar la pérdidas de actividad de los catalizadores. Ello se ilustra en la Figura 3 a través de la disminución progresiva de conversión del alcohol sobre un catalizador de hierro. La conversión inicial es recuperada luego de un simple calentamiento en presencia de vapor de agua a 600°C durante 1 hora. Esta pérdida de actividad es acompañada por pequeños cambios en la selectividad fundamentalmente en el aumento progresivo de acetaldehído (ver Tabla 2). En la misma Figura 3 se observa como con el catalizador de zinc tiene lugar una desactivación mucho más lenta, prácticamente inapreciable, en el mismo periodo de funcionamiento de 6 horas.

La diferencia de comportamiento del catalizador de zinc/dolomita con respecto al de hierro/dolomita debe explicarse por diferencias entre los metales de transición, en particular un mayor envenenamiento de los sitios activos del hierro por formación de residuos carbonosos (coque) que no son rápidamente eliminados.

Tiempo (Min.)	Conversión (% molar)	Selectividades de productos (% molar)					
		CH ₄	C ₂	C ₃	CH ₃ CHO	(CH ₃) ₂ CO	Otros
90	97	4.1	2.1	1.7	0.1	91	1.3
180	93	5.3	2.2	1.8	0.3	89	1.3
270	91	2.9	2.2	2.0	0.4	91	1.3

Tabla 2. Selectividad de un catalizador 10Fe/D700 en la transformación de soluciones acuosas de alcohol etílico a 500°C.

SIREX URUGUAYA

REPRESENTANTE EXCLUSIVO DE:

SPECTRONIC Instruments - VANKEL Industries
 NICOLET Instruments - BROOKFIELD Eng. Labs.
 HOTPACK Corp. - THERMO Separations
 RADIOMETER Analytical - GBS Scientific
 NEW BRUNSWICK Sc. - THERMOQUEST Corp.
 TEKMAR DOHRMANN

- Estandares de pH y conductividad a N.I.S.T.
- Validación de espectrofotómetros con standard N.I.S.T.
- Calibración de viscosímetros con standard N.I.S.T.

Tacuarembó 1442 - Esc. 619/6220
 Tels.: (598-2) 400 3854 - Fax: (598-2) 401 8300
 Montevideo - Uruguay

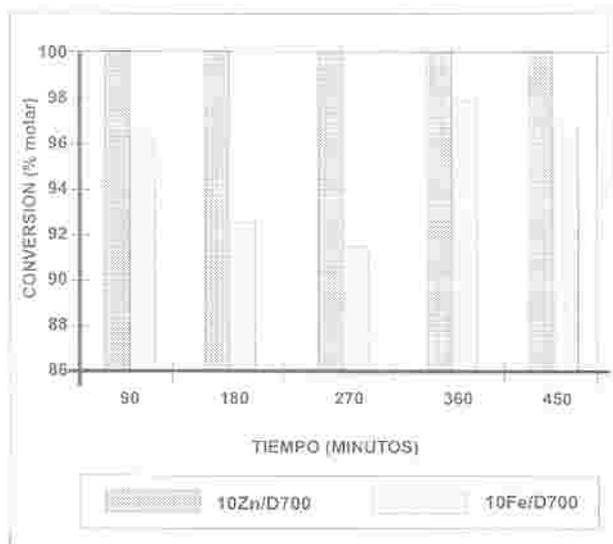


Figura 3. Estabilidad de catalizadores de dolomita impregnada con metales de transición. (Temp. de reacción = 500°C).

La Figura 4 muestra el análisis termogravimétrico de un catalizador 10Fe/D700 usado en la reacción. La pérdida de peso que se observa a partir de 600°C corresponde a la descarbonatación de los componentes, fundamentalmente el magnesio y el calcio. En efecto el perfil de pérdida de peso de estos catalizadores es similar al de un mineral de dolomita puro [7].

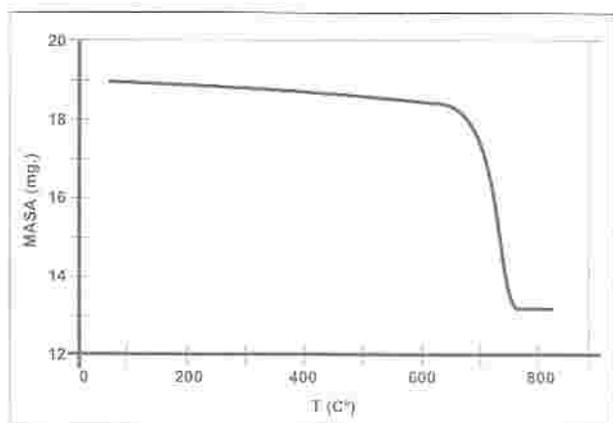


Figura 4. TGA en corriente de nitrógeno de un catalizador 10Fe/D700 usado en la reacción a 500°C.

A los efectos de conocer mejor el papel que juega la dolomita se realizaron experiencias en las que se partió de catalizadores

completamente descarbonatados mediante calcinación a 800°C, 12 horas (10Fe/D800). Los resultados de la Figura 5 muestran cambios de selectividad apreciables a medida que transcurre el tiempo de reacción. Al principio se observa una elevada cantidad de metano. Luego, a medida que desciende el porcentaje de metano aumenta el de acetona, llegándose a valores similares a los de los catalizadores calcinados a menor temperatura (10Fe/D700).

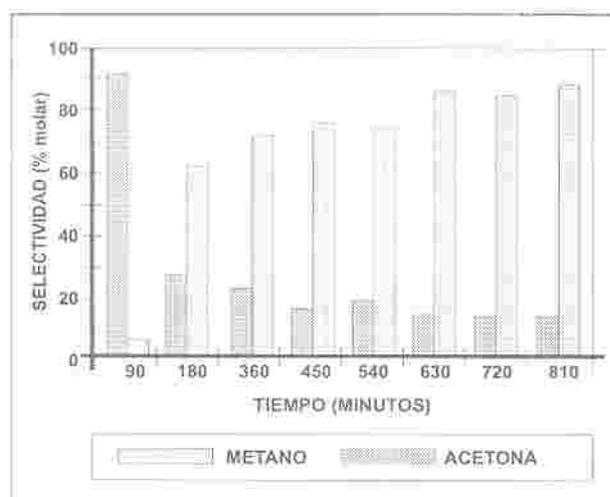


Figura 5. Cambios de selectividad en un catalizador de dolomita completamente descarbonatado (Temp. de reacción = 500°C)

Un comportamiento similar se observó con un catalizador de níquel calcinado a 800°C (0.8Ni/D800). Estos cambios de selectividad se asocian con cambios en la estructura del catalizador. Al comienzo están presente únicamente los óxidos de calcio y magnesio, que luego a la temperatura de la reacción de 500°C son sujetos a procesos de recarbonatación en presencia del anhídrido carbónico desprendido en la reacción. Los enlaces metal-oxígeno de estos óxidos tienen carácter altamente iónico, lo cual lleva a fuertes interacciones con las especies derivadas de la transformación del alcohol y la consiguiente ruptura de enlaces carbono-carbono que conducen a la formación de metano. La carbonatación de los óxidos genera un cambio en las propiedades superficiales de los óxidos lo cual

lleva a los cambios de selectividad mencionados (disminución de metano y aumento de acetona).

Los distintos productos de reacción están de acuerdo con el mecanismo de reacción del Esquema 1. La ausencia del ácido acético entre los productos de reacción, no está sin embargo en desacuerdo con dicho esquema. En efecto, determinaciones de especies fuertemente quimisorbidas sobre la superficie de los catalizadores [8], muestran la existencia de especies acetato. Así, sobre los catalizadores 10Fe/D700 y 10Zn/D700 estas especies acetato fueron encontradas en cantidades de 1.7×10^{-5} moles.gcat-1 y 5.2×10^{-5} moles. gcat-1 respectivamente. La formación de propileno estaría asociada a la formación de acetona a través de un mismo precursor que se forma sobre la superficie del catalizador. Ello queda evidenciado en estudios por Desorción Térmica Programada que se describen en otros trabajos [9].

CONCLUSIONES

La dolomita presenta propiedades básicas que la hacen útiles en su empleo como soporte para la preparación de catalizadores. La impregnación con óxidos de metales de transición confieren a la dolomita un actividad deshidrogenante considerable. Su empleo en la transformación de soluciones acuosas de alcohol etílico permite obtener elevadas conversiones así como elevados rendimientos de acetona. Los mecanismos de reacción que conducen a un elevado rendimiento de acetona son favorecidos por una carbonatación parcial de la dolomita.

AGRADECIMIENTOS

- Programa de desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA)
- Programa CONICYT-BID
- Gobierno de Japón

BIBLIOGRAFIA

- 1) J. Corella, M.P. Aznar, J. Delgado, M.P. Martinez, J.L. Aragues; "Catalyst Deactivation", C.H. Bartholomew and J.B. Butt (Editores), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991, p. 249-252
- 2) W. Diano, J. Bussi, J. Castiglioni, A. Capote, A. Spinelli; aceptado para publicación en la revista Información Tecnológica
- 3) H. Hattori; Chemical Reviews, Vol. 95(3) (1995) p. 537-558
- 4) K. Tanabe; "Catalysis by Acids and Bases", B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit, J.C. Vedrine (editores), Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, 1985, p. 1-15
- 5) T. Nakajima, K. Tanabe, T. Yamaguchi, I. Matsuzaki, S. Mishima; App. Catal. 52 (1989) p. 237-248
- 6) R. Sreerama Murthy, P. Patnaik, P. Sidheswaran, M. Jayamani; J. Catal. 109 (1988) p. 298-302
- 7) H.G. Wiedemann, G. Bayer, Thermochemica Acta, 121, (1987) p. 479
- 8) A. Kiennemann, R. Kieffer, J. Bussi, C. Nkanza; Analisis, 11 (1983) p. 452-456
- 9) J. Bussi, R. Kieffer, S. Parodi, B. Irigaray; aceptado para publicación en la revista Applied Catalysis A: General