

ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS DE ACETAL (1,1-DIETOXIETANO) A PARTIR DE DOS RUTAS DE REACCIÓN EMPLEANDO YA SEA CATALIZADORES BIFUNCIONALES O CATALIZADORES ÁCIDOS

MAYERLY JULIANA APARICIO QUIÑONEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS DE ACETAL (1,1-DIETOXIETANO) A PARTIR DE DOS RUTAS DE REACCIÓN EMPLEANDO YA SEA CATALIZADORES BIFUNCIONALES O CATALIZADORES ÁCIDOS

MAYERLY JULIANA APARICIO QUIÑONEZ

**Trabajo de grado como requisito para obtener el título de:
INGENIERO QUÍMICO**

Director

MICKAËL CAPRON, PhD

MARIA PAOLA MARADEI, PhD

Codirector

KAEW-ARPHA THAVORNPRASERT, PhD

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	11
1. METODOLOGÍA	19
1.1 SELECCIÓN DE LOS CATALIZADORES	19
1.1.1 Caracterización de los catalizadores	20
1.1.2 Activación de los catalizadores	21
1.2 ADAPTACIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN	21
1.3 PRUEBAS CATALÍTICAS USANDO CATALIZADORES BIFUNCIONALES	23
1.4 PRUEBAS CATALÍTICAS USANDO CATALIZADORES ÁCIDOS	23
1.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS	24
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	25
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	25
2.2.1 Efectos de la temperatura sobre la conversión directa de etanol al acetal DEE en presencia del catalizador $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ no activado	26
2.2.2 Efecto de la activación del catalizador $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ en la conversión de etanol al DEE	29
2.3 PRUEBAS CATALÍTICAS USANDO CATALIZADORES ÁCIDOS	31
3. CONCLUSIONES	36
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	37
ANEXOS	41

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Caminos de oxidación/deshidratación del etanol	14
Figura 2. Representación de la reacción oxidación/acetalización del Etanol	15
Figura 3. Descripción esquemática de la metodología	19
Figura 4. Representación del proceso	22
Figura 5. Efecto de la temperatura en la conversión de etanol y el rendimiento de DEE y acetaldehído	27
Figura 6. Energía de Gibbs de compuestos puros versus temperatura	29
Figura 7. Comparación de conversión etanol y rendimiento DEE y acetaldehído entre el catalizador activado y el no activado	30
Figura 8. Efecto de la acidez sobre la conversión de etanol a 80, 100, 120 y 140°C	32
Figura 9. Efecto de la acidez sobre la conversión de acetaldehído a 80, 100, 120 y 140°C	33
Figura 10. Efectos de los sitios ácidos sobre la conversión de etanol y rendimiento de DEE a 80 y 100 °C	34

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Características estructurales de los catalizadores	25
Tabla 2. Clasificación de los catalizadores según su acidez	26

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. SIMULACION EN ASPEN HYSYS	Pág. 42
------------------------------------	-------------------

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS DE ACETAL (1,1-DIETOXIETANO) A PARTIR DE DOS RUTAS DE REACCIÓN EMPLEANDO YA SEA CATALIZADORES BIFUNCIONALES O CATALIZADORES ÁCIDOS*

AUTOR: MAYERLY JULIANA APARICIO QUIÑONEZ**

PALABRAS CLAVES: 1,1-DIETOXIETANO, CATALIZADOR BIFUNCIONAL, ACETALIZACIÓN.

DESCRIPCIÓN

El uso de aditivos verdes como el 1,1-dietoxietano para la oxigenación diesel ofrece la posibilidad de reducir significativamente las emisiones, principalmente material particulado (PM), mejorando así el rendimiento de los motores. Adicionalmente, con el uso de compuestos oxigenados en los combustibles derivados del petróleo es posible introducir una fracción de compuestos renovable considerable. El objetivo de este trabajo es evaluar diferentes catalizadores como posibles candidatos para la síntesis del 1,1-dietoxietano (acetal) con y sin activación del catalizador. Se evaluó igualmente el efecto de la temperatura sobre la conversión y el rendimiento de la reacción. Para ello, se siguieron dos rutas de transformación en fase gaseosa: la primera consiste en la oxidación selectiva del etanol en catalizadores bifuncionales (ruta1) y la segunda corresponde a la oxidación del etanol en mezcla estequiométrica con acetaldehído sobre catalizadores ácidos (ruta 2). La reacción de oxidación selectiva de etanol empleando catalizadores bifuncionales debe ser efectuada a temperatura de operación entre 200 y 250°C, cuando el catalizador es activado se logra un aumento en el rendimiento al DEE pero no se logra un efecto sobre la conversión de etanol. En la reacción de acetalización de la mezcla etanol y acetaldehído se encontró que con el uso de catalizadores con valores bajos de acidez y operando en un rango de temperatura de 80 y 100°C, se beneficia la conversión de etanol y el rendimiento al DEE.

* Trabajo de grado

** Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, Director. Mickaël Capron y Paola Maradei. Codirector Kaew-arpha Thavornprasert

ABSTRACT

TITLE: EXPERIMENTAL STUDY FOR THE SYNTHESIS OF ACETAL (1,1-DIETHOXYETHANE) FROM TWO REACTION ROUTES USING EITHER BIFUNCTIONAL CATALYSTS OR ACID CATALYSTS*

AUTHOR: MAYERLY JULIANA APARICIO QUIÑONEZ**

KEYWORDS: 1,1-DIETHOXYETHANE, BIFUNCTIONAL CATALYST, ACETALIZATION.

DESCRIPCIÓN

The use of green additive as 1,1 - diethoxyethane for oxygenation diesel offers the possibility of significantly reducing the emissions, primarily particulate material (PM), thereby improving engine performance. Additionally, with the use of oxygenates in petroleum fuels is possible to introduce a substantial fraction renewable compounds. The aim of this work is to evaluate different catalysts as potential candidates for the synthesis of 1,1-diethoxyethane (acetal) with and without activation of the catalyst. Also evaluated the effect of temperature on the conversion and yield of the reaction. For this purpose, processing routes followed by two gas phase: the first involves the selective oxidation of ethanol bifunctional catalysts (route 1) and the second is the oxidation of ethanol to acetaldehyde in stoichiometric mixture of acid catalysts (route 2). The selective oxidation of ethanol using bifunctional catalysts must be made to operating temperature between 200 and 250 ° C, when the catalyst is activated is accomplished by an increase in the yield to DEE but not achieved an effect on the conversion of ethanol. Acetalization reaction in the mixture of ethanol and acetaldehyde was found that with the use of catalysts with low levels of acidity and operating at a temperature range of 80 to 100 ° C, benefits ethanol conversion and yield to DEE.

* Degree Work

** Industrial University of Santander. Physicochemical Engineering Faculty. School of Chemical Engineering, Director. MickaëlCapron and Paola Maradei. Kaew Co-alpha Thavornprasert

INTRODUCCIÓN

Con el incremento de la población mundial, la demanda energética también se ha incrementado. Esto ha llevado a la necesidad de buscar nuevas fuentes energéticas las cuales tienen que garantizar el bienestar y la calidad de vida de las sociedades modernas y reducir igualmente los inconvenientes causados por los combustibles tradicionales como son, la seguridad energética y el impacto ambiental.

A partir de la valorización de la biomasa se pueden obtener productos químicos que a su vez pueden ser transformados en productos de mayor valor agregado, siendo la catálisis una herramienta fundamental para lograr estas transformaciones¹. Los bioaditivos hacen parte de los combustibles alternativos, en su mayoría son compuestos oxigenados que han demostrado su utilidad en la disminución de las emisiones de partículas y en el aumento en la eficiencia de los combustibles durante su combustión en motores²⁻³⁻⁴. De hecho, según las características propias del aditivo, como punto de ebullición, estructura molecular y cantidad de oxígeno presente, se tendrán diferentes efectos sobre la disminución en la emisión de partículas⁵.

Aunque los motores diesel presentan mayor eficiencia, redimiendo y viabilidad económica comparados con los motores a gasolina, éstos registran mayor emisión

¹ K. Thavornprasert, B. de Ménorval, M. Capron, J. Gornay, L. Duhamel, X. Sécordel, S. Cristol, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, "Selective oxidation of ethanol towards a highly valuable product over industrial and model catalysts", *Biofuels* (2012), 25-34.

² McCormick, R. L. *et al.*, "Effect of several oxygenates on regulated emissions from heavy-duty diesel engines." *Environmental Science and Technology*, 31(4), 1144-1150, 1997.

³ Zannis, T. C. e Hountalas, D. T., "DI diesel engine performance and emissions from the oxygen enrichment of fuels with various aromatic content", *Energy and Fuels*, 659-666, 2004.

⁴ Ren, Y., Z. Huang, *et al.*, "Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends", *Fuel*, 2691-2697, 2008.

⁵ Delfort, B. *et al.*, "Oxygenated compounds and diesel engine pollutant emissions - Performances of new generation products", *Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition*, San Diego, California, SAE Technical Paper Series, 2002.

de material particulado y de NO_x. El 1,1-dietoxietano, también conocido como acetal, ha sido considerado como aditivo desde la década de los noventa⁶ teniendo una gran eficiencia, al ser adicionado al diesel, en la disminución de la emisión de material particulado durante la combustión en motores; como lo constatan varios estudios recientes^{7, 8}.

El acetal presenta características favorables como viscosidad, temperatura de autoignición y proporción de O/C, que lo hacen atractivo para el uso como aditivo pues mejora la eficiencia de los combustibles y la reducción de sus emisiones contaminantes, poco favorables para el medio ambiente.

El 1,1-dietoxietano puede ser usado como materia prima en la elaboración de perfumes y en la aromatización de bebidas alcohólicas⁹. También tiene un amplio uso como producto intermedio para la síntesis de diversos productos químicos industriales utilizados para la agricultura y los productos farmacéuticos (vitaminas y analgésicos). Particularmente, el acetal se utiliza como disolvente e intermediario en procesos donde se necesita la protección de los grupos carboxílicos de los aldehídos^{10 11}.

En la actualidad el proceso de producción de acetal se hace empleado catálisis homogénea con la cual se presenta un costo elevado de producción debido a la separación y neutralización que se debe realizar después de efectuada la

⁶ James .McMillan.“Bioethanol production: Status and Prospects”. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado. Elsevier Science. Vol. 10, No. 213, pp. 295-302, 1997.

⁷ AlyaLimayema,b, Steven C. Ricke. “Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects” Department of Food Science and Center for Food Safety, University of Arkansas, Fayetteville, USA. Progress in Energy and Combustion Science 38 (2012), 449-467.

⁸ R Fernandes G, Viviana M. Tenedório, Alírio E. Rodrigues. “Síntese de aditivos verdes para combustíveis” Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico, Universidade do Porto, Portugal. Julho de 2009.

⁹ Mookherjee BD, Trenkle RW, Patel SM, Brown SM, US5321006 (1994).

¹⁰ Ibid.

¹¹ Kaufhold M, Del-Chabawi M. US5527969 (1996).

reacción. Los catalizadores que allí se utilizan son convencionalmente ácidos minerales y carboxílicos. Por el contrario, el uso de la catálisis heterogénea permite solucionar este tipo de problemas pues se pueden separar más fácilmente los productos del catalizador.

Para muchos autores, el acetal hace parte de sus subproductos^{12,13,14,15} mientras que para otros el acetal es un producto principal^{16, 17, 18, 19}. La maximización del rendimiento de acetal esta asociado con las características del catalizador y la influencia de los sitios activos del mismo sobre la reacción, ya que los sitios de tipo redox favorecen las reacciones de oxidación mientras que los sitios ácidos las de deshidratación^{20, 21, 22, 23, 24, 25} (ver Figura 1).

¹² Santacesaria E, Sorrentino A, Tesser R, Di Serio M, Ruggiero A. Oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on V₂O₅/TiO₂-SiO₂ catalysts obtained by grafting vanadium and titanium alkoxides on silica. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 204–205, 617–627 (2003).

¹³ Zhang Z, Ma X, Zhang J, He F, Wang S. Effect of crystal structure of copper species on the rate and selectivity in oxidative carbonylation of ethanol for diethyl carbonate synthesis. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 227, 141–146 (2005).

¹⁴ Gucbilmez Y, Dogu T, Balci S. Ethylene and acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol using mesoporous V-MCM-41 catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3496–3502 (2006).

¹⁵ Bae JW, Jang EJ, Jo DH, Lee JS, Lee KH. Liquid-phase hydrodechlorination of CCl₄ in a medium of ethanol with co-production of acetal and diethyl carbonate. *J. Mol. Catal. A Chem.* 206, 225–238 (2003).

¹⁶ K. Thavornprasert, B. de Ménorval, M. Capron, J. Gornay, L. Duhamel, X. Sécordel, S. Cristol, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, "Selective oxidation of ethanol towards a highly valuable product over industrial and model catalysts", *Biofuels* (2012), 25-34.

¹⁷ Bae JW, Jang EJ, Jo DH, Lee JS, Lee KH. Liquid-phase hydrodechlorination of CCl₄ in a medium of ethanol with co-production of acetal and diethyl carbonate. *J. Mol. Catal. A Chem.* 206, 225–238 (2003).

¹⁸ Liu H, Iglesia E. Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures. *J. Phys. Chem. B* 109(6), 2155–2163 (2005).

¹⁹ Bueno AC, Gonçalves JA, Gusevskaya EV. Palladium-catalyzed oxidation of primary alcohols: highly selective direct synthesis of acetals. *Appl. Catal. A General* 329, 1–6 (2007).

²⁰ K. Thavornprasert, B. de Ménorval, M. Capron, J. Gornay, L. Duhamel, X. Sécordel, S. Cristol, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, "Selective oxidation of ethanol towards a highly valuable product over industrial and model catalysts", *Biofuels* (2012), 25-34.

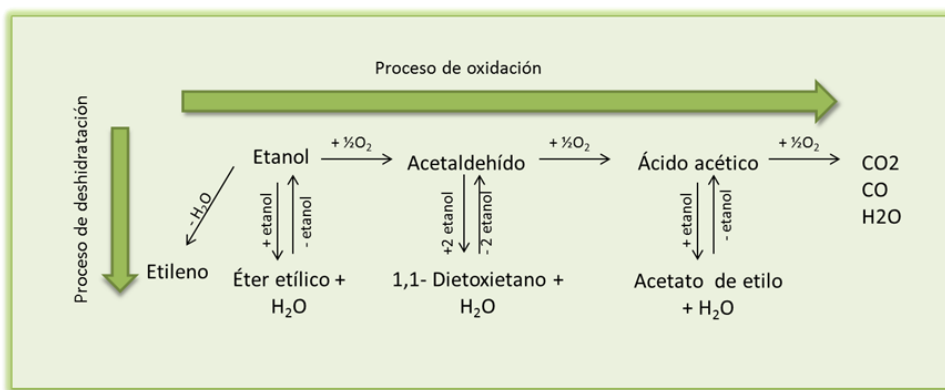
²¹ Gornay J, Sécordel X, Tesquet G *et al.* Direct conversion of methanol into 1,1-dimethoxymethane: remarkably high productivity over an FeMo catalyst placed under unusual conditions. *Green Chem.* 12, 1722–1725 (2010).

²² *Ibíd.*

²³ Nikonova OA, Capron M, Fang G *et al.* Novel approach to rhenium oxide catalysts for selective oxidation of methanol to DMM. *J. Catal.* 279(2), 310–318 (2011).

Los mecanismos de reacción para la producción de acetal son dos, el primero, corresponde la oxidación selectiva del etanol haciendo uso de catalizadores bifuncionales que permitan la producción de acetaldehído y, a su vez, de acetal. El segundo mecanismo de reacción consiste en la reacción de acetalización a partir de la mezcla estequiométrica de etanol y acetaldehído empleando catalizadores ácidos.

Figura 1. Caminos de oxidación/deshidratación del etanol



Fuente. K. Thavornprasert, B. de Ménorval, M. Capron, J. Gornay, L. Duhamel, X. Sécordel, S. Cristol, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, "Selective oxidation of ethanol towards a highly valuable product over industrial and model catalysts", *Biofuels* (2012), 25-34.

PRODUCCIÓN DE ACETAL A PARTIR DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE ETANOL

A escala industrial la síntesis del acetal se realiza en dos etapas, a dos temperaturas diferentes, en dos reactores y con dos catalizadores diferentes; un catalizador con sitios redox que garantiza la oxidación del alcohol en aldehído

²⁴ Hardcastle FD, Wachs IE, Horsley JA, Via GH. The structure of surface rhenium oxide on alumina from lasserraman spectroscopy and x-ray absorption near-edge spectroscopy. *J. Mol. Catal.* 46, 15–36 (1988).

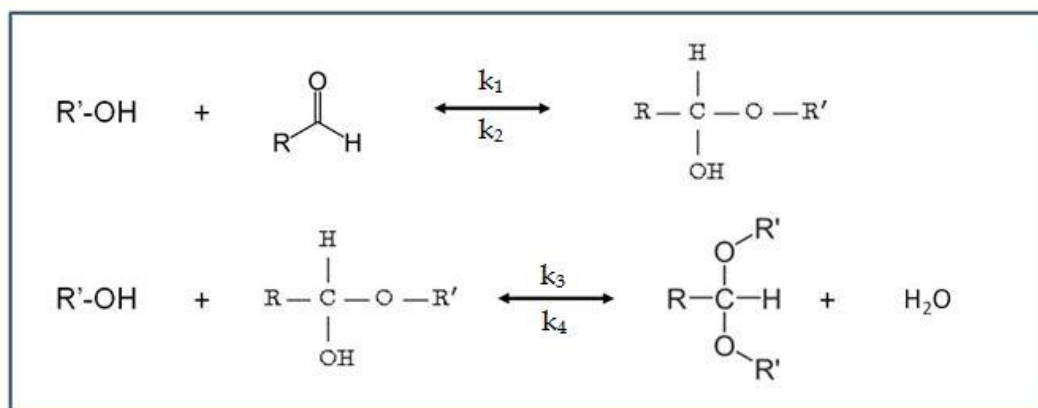
²⁵ Zhao H, Bennici S, Shen J, Auroux A. Nature of surface sites of V₂O₅-TiO₂/SO₄²⁻ catalysts and reactivity in selective oxidation of methanol to dimethoxymethane. *J. Catal.* 272(1), 176–189 (2010).

produciendo el hemiacetal, y otro con sitios altamente ácidos que aseguran la reacción de acetalización^{26, 27} (Ver Figura 2).

Para tratar de disminuir los costos en la obtención de acetal se han implementado procedimientos de una sola etapa, basados en el desarrollo de catalizadores selectivos para la oxidación parcial de etanol, los trabajos realizados al respecto son en su mayoría en fase líquida.

*Liu et al.*²⁸ trabajaron en la oxidación selectiva de metanol y etanol en acetales en presencia de catalizadores de RuO₂ soportados en SnO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, y SiO₂ en un rango de temperatura de 300 – 400 K. De las pruebas con etanol se encontró que el que presenta valores más altos de selectividad, 81% al DEE, es la combinación RuO₂-SnO₂ bajo presión atmosférica y a 393 K. La conversión de etanol en esas condiciones fue de aproximadamente 10-15 %mol con presión de 9 kPa de O₂, 1 kPa de N₂ y 40 kPa de etanol.

Figura 2. Representación de la reacción oxidación/acetalización del Etanol



Fuente: Mookherjee BD, Trenkle RW, Patel SM, Brown SM, US5321006 (1994).

²⁶ Mookherjee BD, Trenkle RW, Patel SM, Brown SM, US5321006 (1994).

²⁷ Kauffhold M, Del-Chabawi M. US5527969 (1996).

²⁸ Liu H, Iglesia E. Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures. *J. Phys. Chem. B* 109(6), 2155–2163 (2005).

Bueno *et al.* ²⁹ presentaron la síntesis selectiva directa de acetales a través de la oxidación-acetalización de alcoholes primarios en presencia de O₂, utilizando sistema libre de cloruro de Pd(OAc)₂/Cu(OAc)₂/p-TsOH como un catalizador bifuncional eficaz. Las reacciones se llevaron a cabo sin el uso de disolventes bajo condiciones de temperatura de 320 - 350 K y presión de 1-10 atm. Los resultados fueron 92% de selectividad al DEE con conversión de etanol de 30% mol.

Liu *et al.* y Bueno *et al.* ^{30, 31} presentan valores bajos de productividad pues los dos operan en modo batch, mientras que Thavornprasert *et al.* ³², no sólo dan soluciones a la reacción de oxidación/deshidratación de etanol en una sola etapa sino también, realizan la síntesis en modo continuo favoreciendo a su vez la productividad de acetal.

Thavornprasert *et al.* ³³ trabajaron en el desarrollo de catalizadores bifuncionales para la oxidación selectiva del etanol, en fase gaseosa, en acetal. Los catalizadores fueron escogidos a partir de los resultados obtenidos de la oxidación con metanol y asumiendo una similitud con el comportamiento de los dos alcoholes. Se realizaron ensayos con cuatro catalizadores: Renio (Re) soportados sobre TiO₂ y Al₂O₃, y catalizadores industriales (amorfo Mo₁₂V₃W_{1.2}Cu_{1.2}Sb_{0.5}O_x y cristalino MoO₃-Fe₂(MoO₄)₃).

El mejor rendimiento se observó utilizando la GHSV de 26 Nmlh⁻¹g⁻¹ y con una alimentación de 30,8%mol de etanol, 7%mol de oxígeno en helio y con el

²⁹ Bueno AC, Gonçalves JA, Gusevskaya EV. Palladium-catalyzed oxidation of primary alcohols: highly selective direct synthesis of acetals. *Appl. Catal.A General* 329, 1–6 (2007).

³⁰ Liu H, Iglesia E. Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures. *J. Phys. Chem. B* 109(6), 2155–2163 (2005).

³¹ Bueno AC, Gonçalves JA, Gusevskaya EV. Palladium-catalyzed oxidation of primary alcohols: highly selective direct synthesis of acetals. *Appl. Catal.A General* 329, 1–6 (2007).

³² K. Thavornprasert, B. de Ménorval, M. Capron, J. Gornay, L. Duhamel, X. SécordeL, S. Cristol, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, "Selective oxidation of ethanol towards a highly valuable product over industrial and model catalysts", *Biofuels* (2012), 25-34.

³³ *Ibid.*

catalizador amorfo de Mo. La conversión de etanol fue de 21,1 %mol y selectividad al DEE de 47,6 % para un rendimiento de DEE de 10,0 %mol.

PRODUCCIÓN DE ACETAL A PARTIR DE LA MEZCLA ETANOL-ACETALDEHÍDO BAJO CATÁLISIS ÁCIDA

La reacción de oxidación/deshidratación de etanol en una sola etapa para producir acetal se ve limitada por la reacción intermedia que produce acetaldehído debido a la competición entre reacciones irreversibles. Se busca dar las condiciones estequiométricas para favorecer al equilibrio hacia la producción de acetal.

La mayor parte de las investigaciones realizadas para en la mezcla etanol acetaldehído son en fase líquida^{34, 35, 36, 37} y en modo batch. Tienen en común que los tres autores^{38, 39, 40} utilizaron como catalizador resinas ácidas: Amberlyst® 18 (A18) y Amberlyst® 15 (A15), bajo condiciones de temperatura de aproximadamente 0-20°C y de presión aproximadamente de 1-6atm.

El propósito de este proyecto de investigación es evaluar diferentes catalizadores como posibles candidatos para la síntesis del 1,1-dietoxietano (acetal) con y sin

³⁴ Gomez M, Arru A.L, AbelloMa.C. Synthesis of 1,1-diethoxyethane using a continuous flow reactor: catalyst deactivation and effect of feed purity and of solvent addition. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.79:391–396 (2004).

³⁵ Silva M. Viviana, Rodrigues E. Alirio. Synthesis of diethylacetal: thermodynamic and kinetic studies. . Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal. *Chemical Engineering Science* 56: 1255-1263 (2001).

³⁶ Ibid.

³⁷ Capeletti M.R, Balzamo L, Puente de la G, Laborde M. Synthesis of acetal (1,1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts. *Applied Catalysis A: General* 198 (2000).

³⁸ Gomez M, Arru A.L, AbelloMa.C. Synthesis of 1,1-diethoxyethane using a continuous flow reactor: catalyst deactivation and effect of feed purity and of solvent addition. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.79:391–396 (2004).

³⁹ Silva M. Viviana, Rodrigues E. Alirio. Novel Process for Diethylacetal Synthesis. Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal. Published online July 21, 2005 in Wiley InterScience.

⁴⁰ Ibid.

activación del catalizador. Se evaluó igualmente el efecto de la temperatura sobre la conversión y el rendimiento de la reacción. Para ello, se siguieron dos rutas de transformación en fase gaseosa: la primera consiste en la oxidación selectiva del etanol en catalizadores bifuncionales (ruta1) y la segunda corresponde a la oxidación del etanol en mezcla estequiométrica con acetaldehído sobre catalizadores ácidos (ruta 2).

1. METODOLOGÍA

Figura 3. Descripción esquemática de la metodología.



1.1 SELECCIÓN DE LOS CATALIZADORES

Para el estudio de la síntesis de acetal se utilizaron catalizadores comerciales con tamaño entre 250-500 μm .

En la oxidación selectiva de etanol (ruta 1) se utilizó el catalizador $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, el cual es un catalizador convencional para sintetizar formaldehído a partir de metanol porque presenta sitios ácidos y redox ⁴¹.

Para la segunda ruta de reacción (oxidación del etanol presente en mezcla con acetaldehído) se emplearon 7 catalizadores comerciales los cuales difieren en sus valores de acidez permitiendo identificar la relación entre actividad catalítica y la

⁴¹ K. Thavornprasert, B. de Ménorval, M. Capron, J. Gornay, L. Duhamel, X. Sécordel, S. Cristol, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, "Selective oxidation of ethanol towards a highly valuable product over industrial and model catalysts", *Biofuels* (2012), 25-34.

cantidad de acidez por área de acuerdo con lo observado por *Capecetti et al.*⁴² en fase líquida. Se trata de:

- 20 wt. % ZrO₂ / SBA-15, calcinado a 650°C
- WO₃/TiO₂ (15/11.42 %)
- H₄SiW₁₂O₄₀ en ZrO₂ / SBA-15
- β-Zeolite
- H-Mordenite
- MAM2
- KDC6

1.1.1 Caracterización de los catalizadores. A los catalizadores se les analizaron sus propiedades estructurales en un Micromeritics ASAP 2000 con el que se determinó la superficie específica, distribución del tamaño de poro y volumen de poro usando experimentos adsorción-desorción N₂.

El área de superficie específica, S_{BET}, se calculó usando la parte lineal de la gráfica de BET.

⁴² Capecetti M.R, Balzamo L, Puente de la G, Laborde M. Synthesis of acetal (1,1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts. *Applied Catalysis A: General* 198 (2000).

La acidez de los catalizadores se determinó por desorción a temperatura programada de amoniaco usando un Micromeritics AutoChem II 2920 conectado a un espectrómetro de masas (VARIAN).

1.1.2 Activación de los catalizadores. Los catalizadores empleados para la oxidación directa del etanol (ruta 1) fueron activado durante 15h con un flujo de 60 mL/min de O₂ diluido en He (20/80 % mol) a una temperatura de 340 °C; método establecido por trabajos anteriores ^{43, 44, 45, 46}.

1.2 ADAPTACIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN

Los ensayos catalíticos se realizaron en una unidad piloto de laboratorio el cual consta de: una sección de alimentación, una sección de reacción y una sección de caracterización de productos. En la Figura 4 se muestra el diagrama de flujo del sistema.

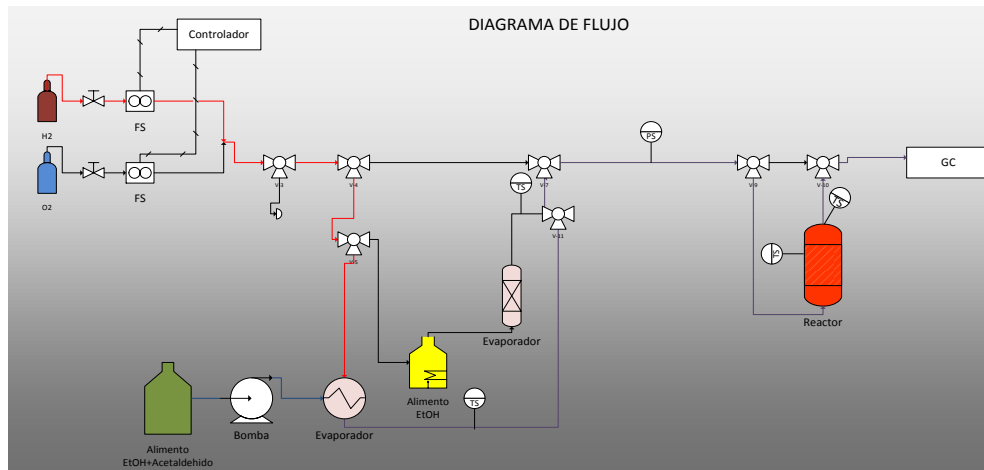
⁴³ Gornay J, Sécordel X, Tesquet G *et al.* Direct conversion of methanol into 1,1-dimethoxymethane: remarkably high productivity over an FeMo catalyst placed under unusual conditions. *Green Chem.* 12, 1722–1725 (2010).

⁴⁴ *Ibid.*

⁴⁵ Nikonova OA, Capron M, Fang G *et al.* Novel approach to rhenium oxide catalysts for selective oxidation of methanol to DMM. *J. Catal.* 279(2), 310–318 (2011).

⁴⁶ Hardcastle FD, Wachs IE, Horsley JA, Via GH. The structure of surface rhenium oxide on alumina from lasserraman spectroscopy and x-ray absorption near-edge spectroscopy. *J. Mol. Catal.* 46, 15–36 (1988).

Figura 4.Representación del proceso.



La *sección de alimentación* fue modificada dependiendo de la reacción que se deseaba llevar a cabo: para la primera ruta de reacción el etanol proviene de un hervidor y para la segunda ruta, la mezcla etanol y acetaldehído proviene de una bomba dosificadora (Agilent 1260 Infinity Quaternary Pump VL) que permitía ajustar el flujo micrométricamente. Esta sección cuenta además con dos controladores de flujo mássico de gases (Marca Brooks) que permiten establecer los flujos de hidrógeno y oxígeno, un evaporador y un sistema de control de temperaturas.

La *sección de reacción* cuenta con un reactor a lecho fijo en cuarzo de 50cm de largo y 1cm de diámetro, calentado por un horno eléctrico de 40cm. La temperatura del lecho es controlada con un termocupla ajusta al reactor sobre la pared al nivel medio de la altura del lecho catalítico. El lecho catalítico contiene 150mg de catalizador y 600mg de carburadum (carburo de silicio) del mismo tamaño de partícula que del catalizador 250-500 μ m. Con este compuesto inerte se busca regular la temperatura, evacuando el calor producido por la reacción exotérmica de oxidación de alcohol.

La *sección de caracterización* de los gases en la salida del reactor cuenta con un cromatógrafo de gases (THERMO GC ULTRA) con dos columnas y acoplado a

dos detectores; un TCD para moléculas de talla pequeña (CH₄, CO, N₂, CO₂) y un FID para los compuestos hidrocarbonados. Las columnas utilizadas son HaysepQ (80-100 mesh) y PS255 (30m-0,32mm-filme 5micron).

1.3 PRUEBAS CATALÍTICAS USANDO CATALIZADORES BIFUNCIONALES

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a temperaturas de 200, 225 y 250°C y una presión relativa de 1,35 bar. Se utilizó etanol analítico marca Merk a 98%vol.

Se procedió de la siguiente manera: después de activado el catalizador se realizó un análisis preliminar de los flujos gaseosos con la ayuda del GC conectado en línea. Los flujos buscados eran, respectivamente, etanol/O₂/He = 30,8/7/62,2 %mol, cuantificados cada 30min durante 2h. Pasado este tiempo y una vez alcanzado el estado estable se da inicio a la reacción accionando las válvulas y permitiendo el ingreso de los gases al reactor. La reacción es mantenida durante otras 2h, tiempo en el cual se realizan análisis de los gases cada 30 min. Finalizado este tiempo se cambia la temperatura y se procede de la misma manera.

1.4 PRUEBAS CATALÍTICAS USANDO CATALIZADORES ÁCIDOS

Los ensayos catalíticos se realizaron en temperaturas entre 80, 100, 120 y 140°C, según lo permitía el catalizador, y a una presión relativa de 1,35 bar. Se empleó etanol (Merk 98%vol) y acetaldehído (Aldrich 99%vol).

Los ensayos catalíticos se realizaron de la siguiente manera: se analizó preliminarmente los flujos gaseosos con la ayuda del GC conectado en línea. Los flujos buscados eran, respectivamente, etanol/acetaldehído/He= 26/13/61%mol, cuantificados cada 30min. Pasado este tiempo y una vez alcanzado el estado estable se da inicio a la reacción. Durante la reacción las temperaturas son modificadas cada 2h, se realiza análisis a los gases producidos cada 30min.

1.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para lograr el objetivo de conocer cual de las dos rutas de reacción presenta mayor beneficios en la producción de acetal, y teniendo en cuenta a su vez las variables estudiadas (tipos de catalizador y efecto de la temperatura), se decide realizar el análisis a partir de valores de conversión de reactivos (etanol y acetaldehído) y rendimiento de acetal (DEE) haciendo uso de las ecuaciones que se presentan a continuación.

$$\text{Conversión } X(\%) = \frac{\text{moles de EtOH que reaccionaron}}{\text{moles de EtOH que se alimentaron}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento } o_{DEE}(\%) = \frac{\text{moles de DEE producidos}}{\text{moles de EtOH que reaccionaron}} \times 100$$

Otras de las ecuaciones que se emplearon en el desarrollo del trabajo es la estimación de los sitios ácidos en el catalizador, pues se desea conocer el efecto acidez sobre la reacción^{47, 48, 49, 50}

$$\text{Estimación de número de sitios ácidos} = \frac{\text{Adsorción de } NH_3 \left[\frac{mmol}{g} \right]}{BET \left[\frac{m^2}{g} \right]}$$

⁴⁷ Gomez M, Arru A.L, AbelloMa.C. Synthesis of 1,1-diethoxyethane using a continuous flow reactor: catalyst deactivation and effect of feed purity and of solvent addition. Journal of Chemical Technology and Biotechnology.79:391–396 (2004).

⁴⁸ Silva M. Viviana, Rodrigues E. Alirio. Synthesis of diethylacetal: thermodynamic and kinetic studies. . Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal. Chemical Engineering Science 56: 1255-1263 (2001).

⁴⁹ Ibid.

⁵⁰ Capeletti M.R, Balzamo L, Puente de la G, Laborde M. Synthesis of acetal (1,1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts. Applied Catalysis A: General 198 (2000).

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Para lograr el objetivo del proyecto es fundamental conocer las características estructurales de los catalizadores y determinar la influencia sobre la conversión de etanol y acetaldehído, así como en el rendimiento de Acetal. Del análisis estructural se determinó que la distribución de tamaño es mesoporosos.

Tabla 1. Características estructurales de los catalizadores

Catalizador	BET [m ² /g]	Adsorción NH ₃ [mmol/g]
1. 20 wt.% ZrO ₂ / SBA-15, calcinado a 650°C	465	0,18
2. WO ₃ /TiO ₂ (15/11.42 %)	55	0,12
3. H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ in ZrO ₂ / SBA-15	378	0,44
4. β-Zeolite	540	1,84
5. H-Mordenite	379	-
6. MAM2	116	0,98
7. KDC6	350	0,54
8. CPM-8	41	0,21

La información de la Tabla 1 fue utilizada para realizar el cálculo de números de sitios ácidos en los diferentes catalizadores, con los valores que se obtiene se realiza la clasificación de los catalizadores en orden descendente de número de sitios ácidos. En la Tabla 2 se muestra la clasificación la cual será utilizada para determinar la relación del número de sitios ácidos y su efecto sobre la reacción de acetalización.

Tabla 2. Clasificación de los catalizadores según su acidez

Catalizador	Estimación de número de sitios ácidos [mmol NH ₃ /m ²]	Clasificación de acidez (número de sitios ácidos)
1. MAM2	0,0084	1
2. CPM-8	0,0051	2
3. β-Zeolite	0,0034	3
4. WO ₃ /TiO ₂ (15/11.42 %)	0,0022	4
5. KDC6	0,0015	5
6. H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ in ZrO ₂ / SBA-15	0,0012	6
7. 20 wt.% ZrO ₂ / SBA-15, calcinado a 650°C	0,0004	7
8. H-Mordenite	-	8

2.2 PRUEBAS CATALÍTICAS USANDO CATALIZADORES BIFUNCIONALES

2.2.1 Efectos de la temperatura sobre la conversión directa de etanol al acetal DEE en presencia del catalizador MoO₃ –Fe₂(MoO₄)₃ no activado. A partir de estudios preliminares realizados por el equipo de trabajo se sabe como es el comportamiento en la reacción de oxidación de metanol para la producción de acetal^{51, 52, 53}. Por consiguiente, y debido a la similitud del comportamiento del metanol y del etanol en la reacción, se seleccionaron las condiciones de operación para la reacción con este último. En consecuencia el rango de temperatura utilizado fue de 473 a 523 K.

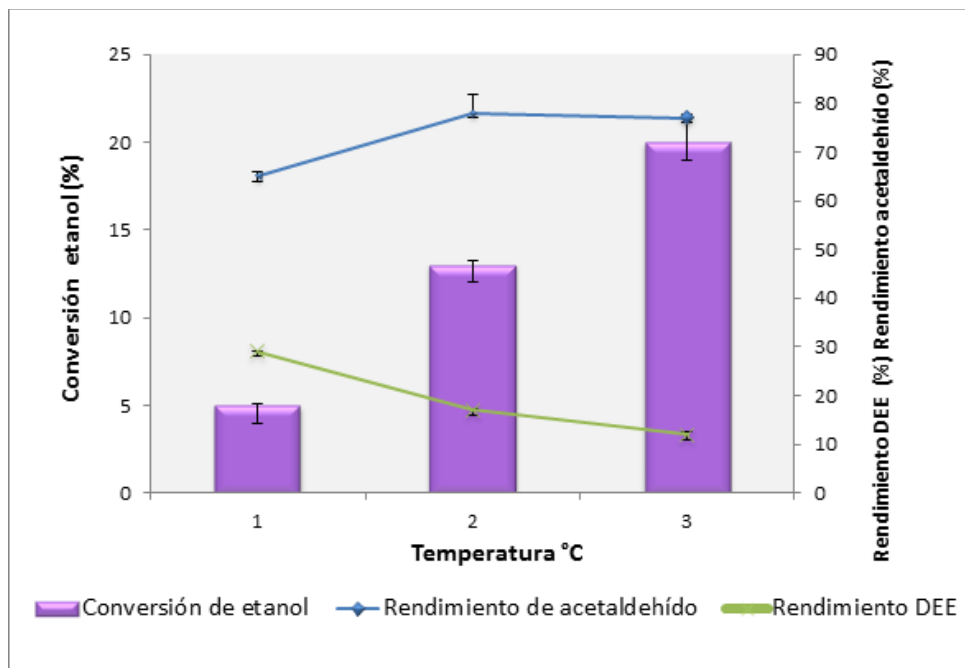
⁵¹ Liu H, Iglesia E. Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures. *J. Phys. Chem. B* 109(6), 2155–2163 (2005).

⁵²Gornay J, Sécordel X, Tesquet G *et al.* Direct conversion of methanol into 1,1-dimethoxymethane: remarkably high productivity over an FeMo catalyst placed under unusual conditions. *Green Chem.* 12, 1722–1725 (2010).

⁵³Ibid.

La Figura 5 presenta la conversión de etanol y el rendimiento en acetal (DEE) en función de la temperatura de operación en presencia del catalizador $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Se puede observar que el aumento de la temperatura desfavorece el rendimiento de acetal pero si favorece el rendimiento del acetaldehído y la conversión de etanol. De acuerdo con la Figura 2, el acetaldehído es producido en una primera reacción de oxidación del etanol mientras que el acetal es producido de una segunda reacción, consecutiva a la primera, en donde el acetaldehído formado reacciona con etanol presente en la mezcla.

Figura 5. Efecto de la temperatura en la conversión de etanol y el rendimiento de DEE y acetaldehído



De acuerdo con la Figura 2 y teniendo presente los resultados de la Figura 5 podemos pensar que la reacción de producción de acetaldehído (primera reacción) es favorecida por el aumento en la temperatura mientras que la que segunda reacción, que es la producción de acetal, no se favorece. Esto conlleva a suponer que puede existir limitaciones termodinámicas en el proceso de

oxidación/acetilación en donde a cierta temperatura se logra desplazar el equilibrio termodinámico de la segunda reacción hacia la producción de acetaldehído y no de acetal como se desea.

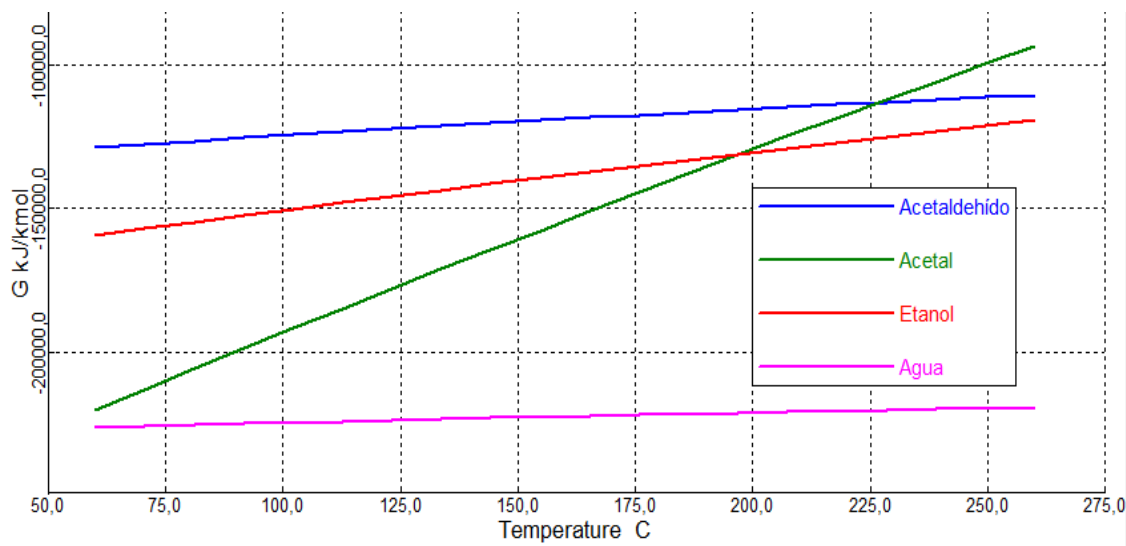
Para corroborar esta hipótesis se realizó la simulación del proceso usando el programa ASPEN HYSYS usando el reactor de energía de minimización de Gibbs (RGibbs) disponible en el software y que permite el cálculo de equilibrios de reacción mediante la metodología de la minimización de la energía de Gibbs del sistema. Para los cálculos realizados se utilizó como ecuación de estado Peng Robinsons recomendada para procesos petroquímicos, y aplicable a una amplia gama de condiciones de operación.

Para las condiciones de operación estudiadas, la simulación realizada mostró que en el equilibrio termodinámico la producción de acetal es muy baja. Por otra parte, se empleó el reactor de equilibrio, incluido dentro del software ASPEN HYSYS, para determinar los valores de la constante de equilibrio (K_{eq}) en las condiciones de estudio. Para la primera reacción, que es la producción de acetaldehído a partir de la oxidación de etanol, se obtuvo un valor elevado de K_{eq} , lo que implica que la reacción se ve favorecida en dirección de los productos mientras que en la segunda reacción, que corresponde a la acetalización del etanol con el acetaldehído, la K_{eq} es muy baja manifestando que la reacción es favorecida en dirección de los reactivos (ver Figura 2).

Los resultados obtenidos por las simulaciones pueden ser confirmados por simple análisis de las energías de Gibbs de los componentes puros a las condiciones de presión de operación como se muestra en la Figura 5. De acuerdo con las leyes de la termodinámica, una transformación química va orientada de forma espontánea hacia la formación del compuesto más estable (más baja energía de Gibbs). Por tanto, según la Figura 6 para las condiciones de temperatura estudiadas (200 – 250°C) se puede deducir que la reacción de acetalización

(transformación del acetaldehído en acetal) está limitada termodinámicamente, favoreciéndose con la disminución de la temperatura y a valores inferiores a 225°C. Temperaturas más altas que ésta implican un desplazamiento del equilibrio hacia la formación de acetaldehído a partir de acetal.

Figura 6. Energía de Gibbs de compuestos puros versus temperatura



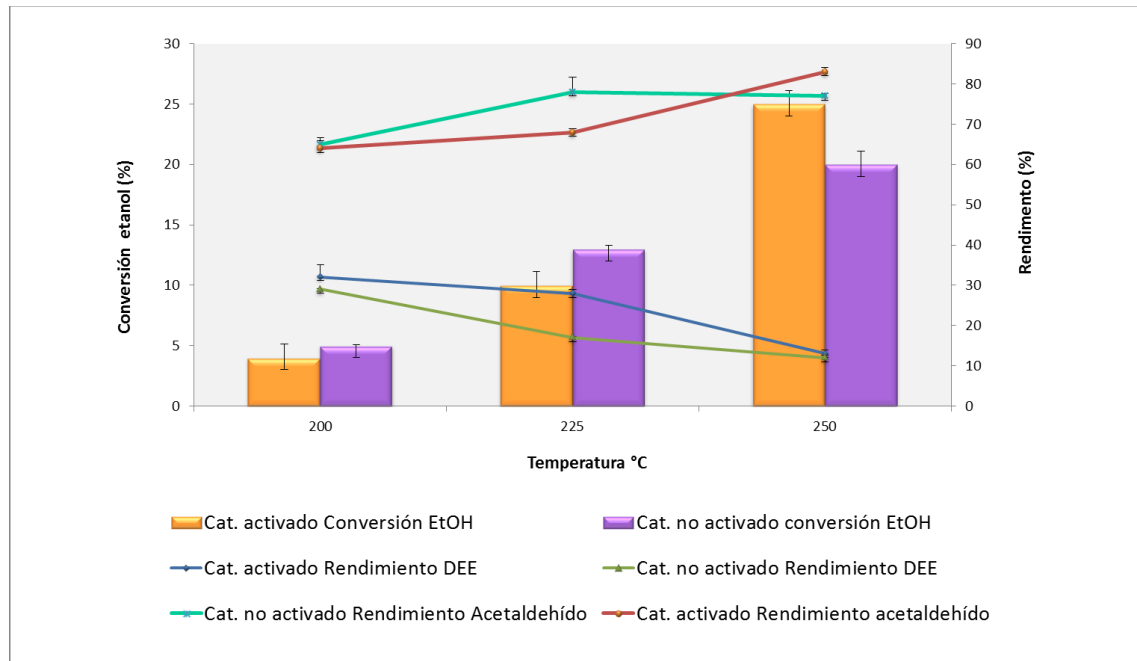
2.2.2 Efecto de la activación del catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ en la conversión de etanol al DEE. Para el estudio de la ruta de oxidación selectiva de etanol al DEE se trabaja con catalizadores bifuncionales que presenta sitios ácidos y de redox^{54, 55, 56}. En esta parte de la investigación se somete al catalizador a un proceso de activación de sus sitios para tratar de mejorar el rendimiento de acetal. En la Figura 7 se muestra la comparación entre los valores obtenidos cuando el catalizador no fue activado con los del catalizador activado.

⁵⁴K. Thavornprasert, B. de Ménorval, M. Capron, J. Gornay, L. Duhamel, X. Sécordel, S. Cristol, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, "Selective oxidation of ethanol towards a highly valuable product over industrial and model catalysts", *Biofuels* (2012), 25-34.

⁵⁵ Liu H, Iglesia E. Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures. *J. Phys. Chem. B* 109(6), 2155–2163 (2005).

⁵⁶ Bueno AC, Gonçalves JA, Gusevskaya EV. Palladium-catalyzed oxidation of primary alcohols: highly selective direct synthesis of acetals. *Appl. Catal.A General* 329, 1–6 (2007).

Figura 7. Comparación de conversión etanol y rendimiento DEE y acetaldehído entre el catalizador activado y el no activado.



Según los resultados presentados en la Figura 7, la activación del catalizador parece mejorar la conversión del etanol; sobretodo a la temperatura más alta estudiada. Sin embargo, los errores experimentales observados no permiten concluir sobre el punto más bajo de temperatura donde aparentemente la activación del catalizador no la favorece.

Por otro lado, el rendimiento en acetal presentado en la Figura 7, sugiere que existe una activación de los sitios ácidos del catalizador (sitios Fe) ya que éste es superior cuando se opera con catalizador activado a diferencia del que no lo es. Este aumento del rendimiento de acetal por la activación del catalizador es más importante a bajas temperaturas sugiriendo que la reacción de acetalización opera mejor en estas condiciones (como fue confirmado con el cálculo termodinámico presentado anteriormente).

A su vez, la Figura 7 también presenta la influencia de la temperatura sobre el rendimiento de acetaldehído en el catalizador activado. De acuerdo con la figura, la activación de los sitios de Mo, son responsables de la producción de acetaldehído, pues favorece la producción de este último sobretudo a la temperatura más alta estudiada. Por otra parte, a condiciones de temperatura baja, los errores experimentales observados no permiten suponer que la producción de acetaldehído mejore por el aumento de la temperatura.

2.3 PRUEBAS CATALÍTICAS USANDO CATALIZADORES ÁCIDOS

De la literatura existente que hace referencia a la reacción de acetalización entre etanol y acetaldehído para la producción de acetal, la acidez de los catalizadores tiene un papel importante^{57, 58, 59, 60}. Dicho de forma más precisa por Bueno *et al*⁶¹; “la acidez de Brönsted de los catalizadores juega un papel muy importante en la reacción de la síntesis de 1,1-dietoxietano”.

El cálculo de la estimación del número de sitios ácidos presentes en el catalizador, necesario poder observar como la acidez influye en la reacción de acetalización, es presentado en la Tabla 2.

Los ensayos catalíticos se realizaron con cada uno de los catalizadores comerciales seleccionados, con los resultados obtenidos se puede determinar el

⁵⁷ Gomez M, Arru A.L, AbelloMa.C. Synthesis of 1,1-diethoxyethane using a continuous flow reactor: catalyst deactivation and effect of feed purity and of solvent addition. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.79:391–396 (2004).

⁵⁸ Silva M. Viviana, Rodrigues E. Alirio. Synthesis of diethylacetal: thermodynamic and kinetic studies. *Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal. Chemical Engineering Science* 56: 1255-1263 (2001).

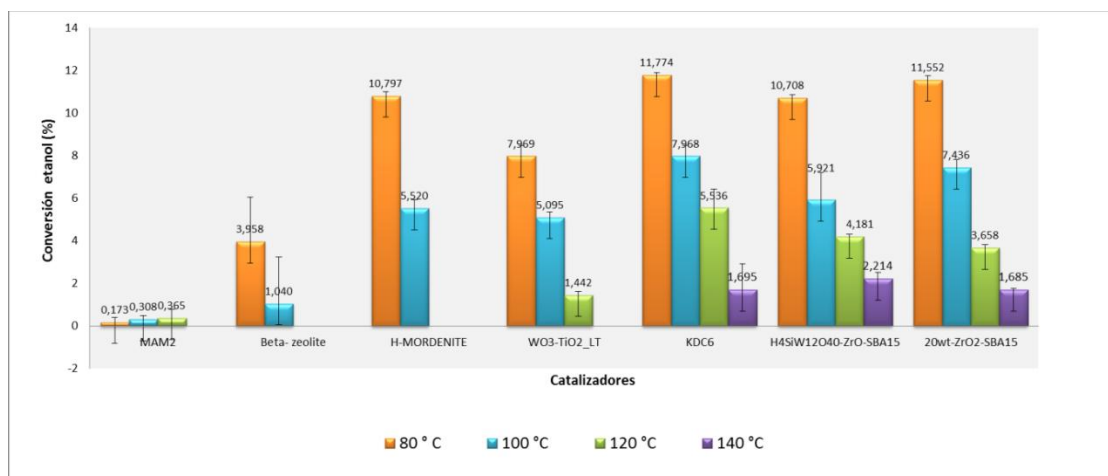
⁵⁹ *Ibid.*

⁶⁰ Capeletti M.R, Balzamo L, Puente de la G, Laborde M. Synthesis of acetal (1,1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts. *Applied Catalysis A: General* 198 (2000).

⁶¹ Bueno AC, Gonçalves JA, Gusevskaya EV. Palladium-catalyzed oxidation of primary alcohols: highly selective direct synthesis of acetals. *Appl. Catal.A General* 329, 1–6 (2007).

rango de temperatura de operación para cada catalizador dependiendo de los valores de acidez. De la Figura 7 se puede analizar que para los catalizadores con mayor número de sitios ácidos (Ver Tabla 2), como es el caso del MAM2, β -zeolita y H-Mordenite, la reacción de acetalización solo se puede dar en el rango de temperaturas entre 80 y 100°C. Para los catalizadores con valores intermedios y bajos de acidez se observa que los rangos de operación son más grandes y van de 80°C hasta 140°C.

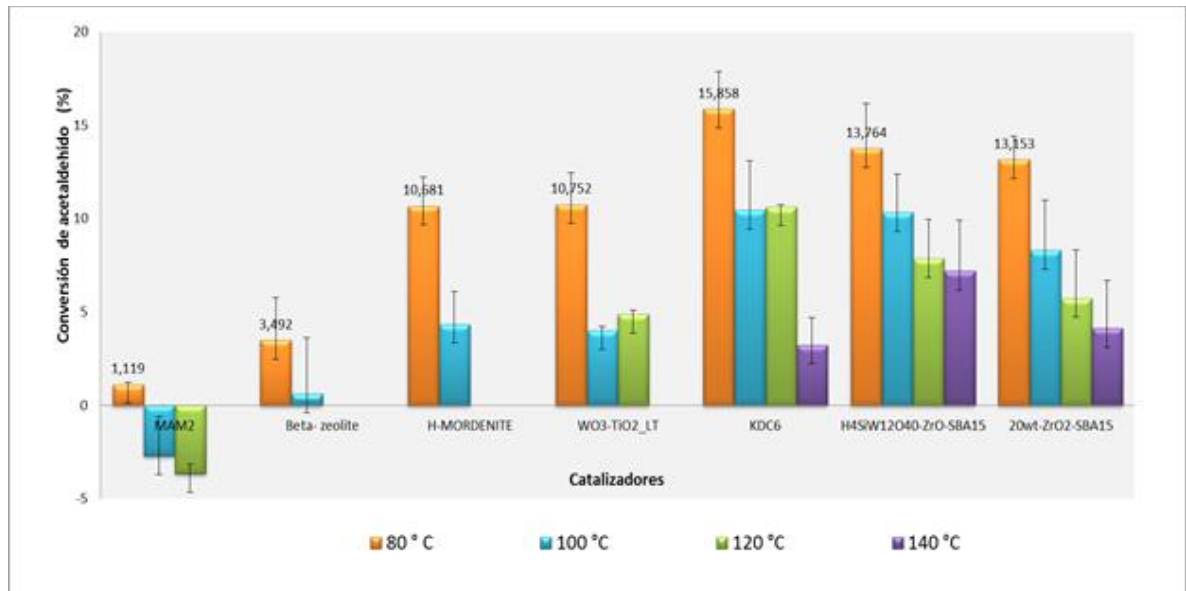
Figura 8. Efecto de la acidez sobre la conversión de etanol a 80, 100, 120 y 140°C.



También se observa en la figura que a valores más altos de acidez existe menor conversión de etanol por tal razón, los catalizadores con menor número de sitios ácidos presentan, a bajas temperaturas, valores de conversión de etanol mayores. Cabe aclarar que al catalizador H-Mordenite no se le atribuyó ningún lugar dentro de la clasificación de la Tabla 2, sin embargo, se asocia a los catalizadores con mayor número de sitios ácidos ya que su comportamiento químico corresponde a los que tiene dicha característica.

Conversión mientras que los catalizadores con baja acidez y operando a bajas temperaturas presentan valores de conversión altos.

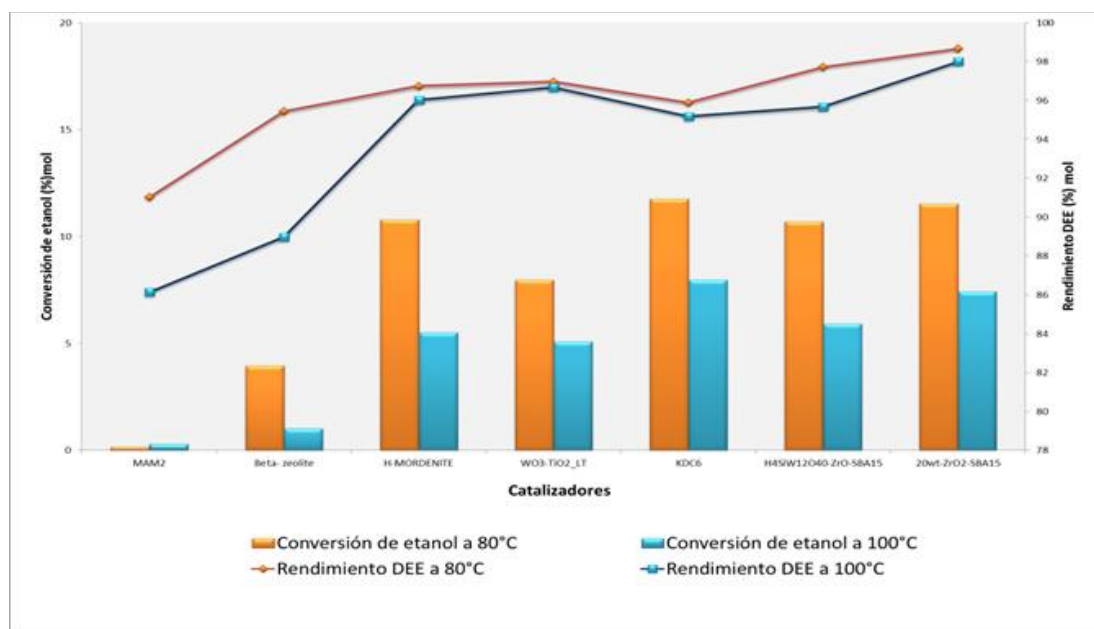
Figura 9. Efecto de la acidez sobre la conversión de acetaldehído a 80, 100, 120 y 140°C.



Aparentemente a mayor cantidad de sitios ácidos el equilibrio de la reacción de acetalización entre el etanol y acetaldehído se desplaza hacia la producción de acetaldehído y esta conversión resulta ser más importante a temperaturas más bajas. Esto parece ir de la mano con lo observado en los cálculos termodinámicos realizados en este trabajo y presentados anteriormente. En efecto, de acuerdo con la Figura 5, la reacción de acetalización entre el etanol y el acetaldehído para producir acetal se ve favorecida termodinámicamente con la disminución de la temperatura y para valores inferiores a 200°C.

De los resultados obtenidos en las Figuras 8 y 9 se determina que la temperatura de reacción para la producción de acetal empleando catálisis ácida en fase gaseosa esta en el rango entre 80 a 100°C, pues es a la temperatura a la cual todos los catalizadores presentan actividad química.

Figura 10. Efectos de los sitios ácidos sobre la conversión de etanol y rendimiento de DEE a 80 y 100 °C.



De la Figura 10 se observa que a mayor número de sitios ácidos no sólo se presenta baja conversión de etanol (Ver Figura 8 y 9) sino también bajo rendimiento de DEE. El mejor resultado se presenta con catalizadores que tienen menor número de sitios ácidos como el KDC6, $H_4SiW_{12}O_{40}$ en $ZrO_2 / SBA-15$ y 20 wt. % $ZrO_2 / SBA-15$ (Ver Tabla 2).

De la segunda ruta de reacción se puede observar que los catalizadores con valores elevados de acidez no favorecen la conversión de los reactivos etanol y acetaldehído como se muestra en la Figura 8 y 9. Cabe resaltar que en comparación con la literatura, aunque los valores obtenidos de conversión no son altos pues se encuentran entre 10 y 13 (%/mol) de conversión de etanol, frente a lo mostrado por *Bueno et al.*⁶² que presenta el valor más elevado de conversión de etanol con un 30%/mol, se puede mostrar como usando catálisis ácida en la

⁶² Bueno AC, Gonçalves JA, Gusevskaya EV. Palladium-catalyzed oxidation of primary alcohols: highly selective direct synthesis of acetals. *Appl. Catal.A General* 329, 1–6 (2007).

segunda ruta de reacción, el rendimiento al DEE es mejor pues se obtienen valores que van desde 93 a 96%mol mientras que para Thavornprasert *et al.*⁶³ el rendimiento al DEE solo alcanza el 47,6%.

⁶³ K. Thavornprasert, B. de Ménorval, M. Capron, J. Gornay, L. Duhamel, X. Sécordel, S. Cristol, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, "Selective oxidation of ethanol towards a highly valuable product over industrial and model catalysts", *Biofuels* (2012), 25-34.

3. CONCLUSIONES

La presencia de catalizadores bifuncionales activos en la reacción oxidación selectiva de etanol hacia la producción de acetal (ruta 1), resulta favorable para la conversión de etanol y producción de acetaldehído a temperaturas altas, mientras que para la producción de acetal a partir de acetaldehído los mejores rendimientos se obtienen en presencia de catalizadores bifuncionales activados pero a bajas temperaturas.

En la reacción de acetalización de la mezcla etanol y acetaldehído (ruta 2), la conversión de los reactivos y el rendimiento al DEE se favorece cuando se realizan en presencia de catalizadores con acidez baja y a temperaturas de 80 a 100°C como se logro corroborar con el análisis de las energías de Gibbs y la simulación de equilibrio termodinámico.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

AlyLimayema,b, Steven C. Ricke. "Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects" Department of Food Science and Center for Food Safety, University of Arkansas, Fayetteville, USA. *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012), 449-467.

Bae JW, Jang EJ, Jo DH, Lee JS, Lee KH. Liquid-phase hydrodechlorination of CCl₄ in a medium of ethanol with co-production of acetal and diethyl carbonate. *J. Mol. Catal. A Chem.* 206, 225–238 (2003).

Bae JW, Jang EJ, Jo DH, Lee JS, Lee KH. Liquid-phase hydrodechlorination of CCl₄ in a medium of ethanol with co-production of acetal and diethyl carbonate. *J. Mol. Catal. A Chem.* 206, 225–238 (2003).

Boennhoff, K. e Obenaus, F., "1,1-Diethoxyethane as diesel fuel", CA1141544A1, 1980.

Bueno AC, Gonçalves JA, Gusevskaya EV. Palladium-catalyzed oxidation of primary alcohols: highly selective direct synthesis of acetals. *Appl. Catal. A General* 329, 1–6 (2007).

Capeletti M.R, Balzamo L, Puente de la G, Laborde M. Synthesis of acetal (1,1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts. *Applied Catalysis A: General* 198 (2000).

Delfort, B. *et al.*, "Oxygenated compounds and diesel engine pollutant emissions - Performances of new generation products", Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition, San Diego, California, SAE Technical Paper Series, 2002.

Frusteri, F. *et al.*, "Oxygenated additives production for diesel engine emission improvement", *Chemical Engineering Journal*, 239-245, 2007.

Gomez M, Arru A.L, AbelloMa.C. Synthesis of 1,1-diethoxyethane using a continuous flow reactor: catalyst deactivation and effect of feed purity and of solvent addition. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.79:391–396 (2004).

Gornay J, Sécordel X, Capron M *et al.* Direct synthesis of 1,1-dimethoxymethane from methanol by minor modification of the formaldehyde production process over FeMo catalysts. *Oil & Gas Science and Technology* 65(5), 751–762 (2010).

Gornay J, Sécordel X, Tesquet G *et al.* Direct conversion of methanol into 1,1-dimethoxymethane: remarkably high productivity over an FeMo catalyst placed under unusual conditions. *Green Chem.* 12, 1722–1725 (2010).

Gucbilmez Y, Dogu T, Balci S. Ethylene and acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol using mesoporous V-MCM-41 catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3496–3502 (2006).

Hardcastle FD, Wachs IE, Horsley JA, Via GH. The structure of surface rhenium oxide on alumina from lasserraman spectroscopy and x-ray absorption near-edge spectroscopy. *J. Mol. Catal.* 46, 15–36 (1988).

James .McMillan.“Bioethanol production: Status and Prospects”. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado. Elsevier Science. Vol. 10, No. 213, pp. 295-302, 1997.

K. Thavornprasert, B. de Ménorval, M. Capron, J. Gornay, L. Duhamel, X. Sécordel, S. Cristol, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, "Selective oxidation of ethanol

towards a highly valuable product over industrial and model catalysts", *Biofuels* (2012), 25-34.

Kaufhold M, Del-Chabawi M. US5527969 (1996).

Liu H, Iglesia E. Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures. *J. Phys. Chem. B* 109(6), 2155–2163 (2005).

McCormick, R. L. *et al.*, "Effect of several oxygenates on regulated emissions from heavy-duty diesel engines." *Environmental Science and Technology*, 31(4), 1144-1150, 1997.

Mookherjee BD, Trenkle RW, Patel SM, Brown SM, US5321006 (1994).

Nikonova OA, Capron M, Fang G *et al.* Novel approach to rhenium oxide catalysts for selective oxidation of methanol to DMM. *J. Catal.* 279(2), 310–318 (2011).

Nord, K. e Haupt, D., "Reducing the Emission of Particles from a Diesel Engine by Adding an Oxygenate to the Fuel", *Environmental Science and Technology*, 6260-6265, 2005.

R Fernandes G, Viviana M. Tenedório, Alírio E. Rodrigues. "Síntese de aditivos verdes para combustíveis" Projecto de Desenvolvimentoem Ambiente Académico, Universidade do Porto, Portugal. Julho de 2009.

Ren, Y., Z. Huang, *et al.*, "Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends", *Fuel*, 2691-2697, 2008.

Santacesaria E, Sorrentino A, Tesser R, Di Serio M, Ruggiero A. Oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on V₂O₅/TiO₂-SiO₂ catalysts obtained by grafting vanadium and titanium alkoxides on silica. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 204–205, 617–627 (2003).

Silva M. Viviana, Rodrigues E. Alirio. Synthesis of diethylacetal: thermodynamic and kinetic studies. . Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal. *Chemical Engineering Science* 56: 1255-1263 (2001)

Silva M. Viviana, Rodrigues E. Alirio. Novel Process for Diethylacetal Synthesis. Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal. Published online July 21, 2005 in Wiley InterScience.

Silva VMTM, Rodrigues AE. "Novel process of diethylacetal synthesis". *AIChE J.* 51, 2752–2768 (2005).

Zannis, T. C. e Hountalas, D. T., "DI diesel engine performance and emissions from the oxygen enrichment of fuels with various aromatic content", *Energy and Fuels*, 659-666, 2004.

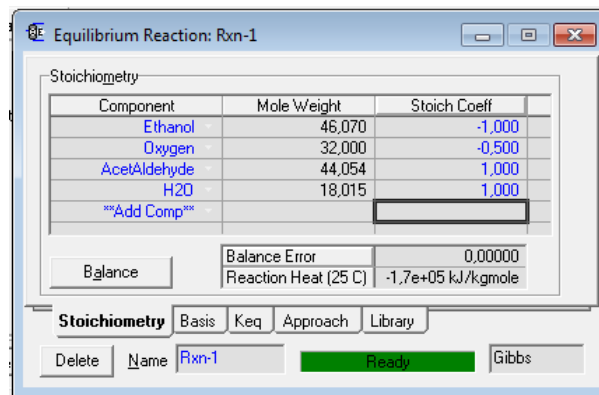
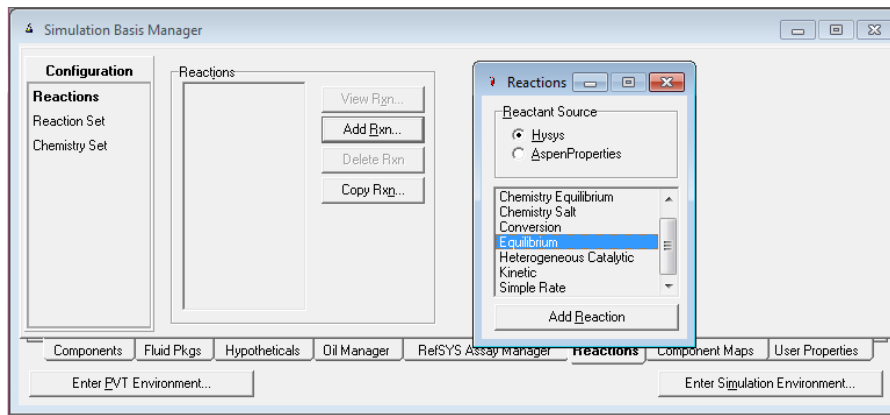
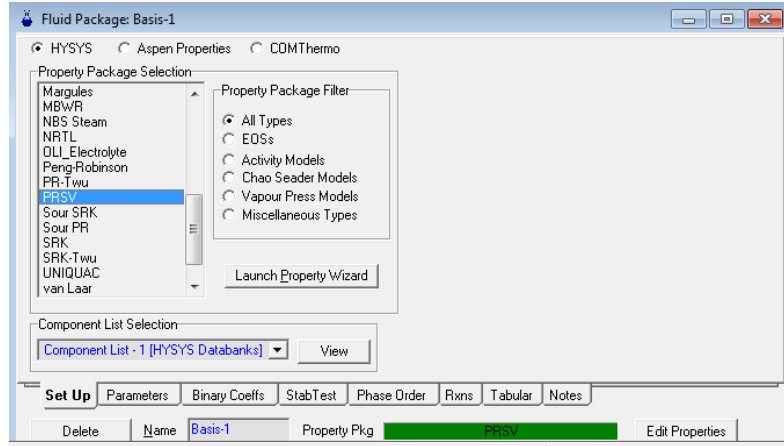
Zhang Z, Ma X, Zhang J, He F, Wang S. Effect of crystal structure of copper species on the rate and selectivity in oxidative carbonylation of ethanol for diethyl carbonate synthesis. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 227, 141–146 (2005).

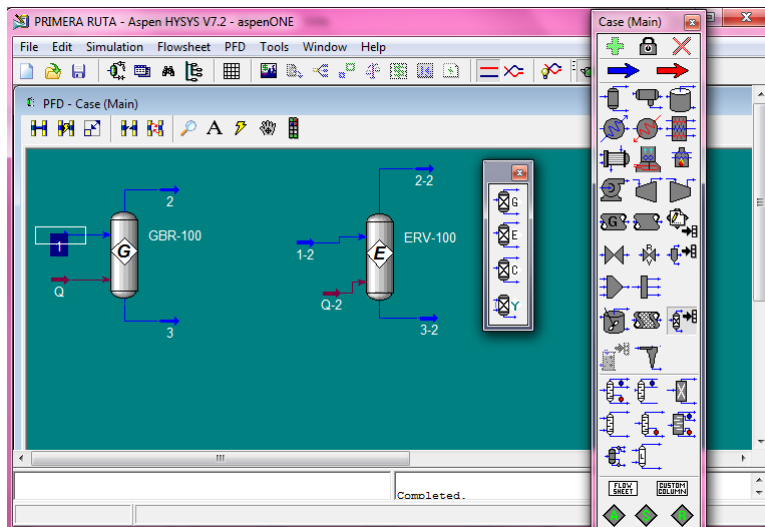
Zhao H, Bennici S, Shen J, Auroux A. Nature of surface sites of V₂O₅-TiO₂/SO₄²⁻ catalysts and reactivity in selective oxidation of methanol to dimethoxymethane. *J. Catal.* 272(1), 176–189 (2010).

ANEXOS

ANEXO A. SIMULACION EN ASPEN HYSYS

Secuencia de simulación





Gibbs Reactor: GBR-100 Dynamics Mode

Worksheet	Name	1	3	2
Conditions	Vapour	1,0000	0,0000	1,0000
	Temperature [C]	105,0	200,0	200,0
Properties	Pressure [kPa]	135,0	135,0	135,0
	Molar Flow [kgmole/h]	9,031e-002	0,0000	9,663e-002
Composition	Mass Flow [kg/h]	1,709	0,0000	1,709
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	3,600e-003	0,0000	3,635e-003
PF Specs	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-6,944e+004	-8,353e+004	-8,353e+004
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	112,6	127,6	127,6
	Heat Flow [kJ/h]	-6271	0,0000	-8071

Equilibrium Reactor: ERV-100 - Global Rxn Set-1

Reaction Balance

Reaction Extents Reaction Balance

	Act. % Conv.	Base Comp	Eqm Const.	Rxn Extent
Rxn-1	45,45	Ethanol	43222359	1,264e-002
Rxn-2		AcetAldehy	0,0000	5,367e-012