

Síntesis de etil ter-butil éter como oxigenante de gasolinas a partir de isobuteno y bioetanol con una resina de intercambio iónico

Synthesis of ethyl tertbutyl ether as oxygenating compound of gasolines from isobutene and bioethanol with an ion exchange resin

Moraiza Casado*, Alexander Contreras, Dany Prado, Karolly Saavedra

Laboratorio de Combustibles, Gerencia de Calidad de Productos, PDVSA-Intevep, Los Teques, Venezuela. E-mail: casadom@pdvsa.com

Recibido 24/10/2019

Aceptado para publicación 05/11/2019

Resumen

Se sintetizó etil ter-butil éter (ETBE) a partir de una corriente de isobuteno y bioetanol, obteniéndose dos mezclas de oxigenados que contenían: ter-butanol, metil ter-butil éter (MTBE), bioetanol y en mayor proporción ETBE. Una síntesis se realizó empleando catalizador fresco y la otra catalizador usado. Los reactantes y los productos de la síntesis fueron caracterizados por cromatografía de gases - espectrometría de masas y espectrometría infrarroja, confirmándose la formación de ETBE.

Palabras Claves: ETBE, etanol, aditivos oxigenados para combustibles

Abstract

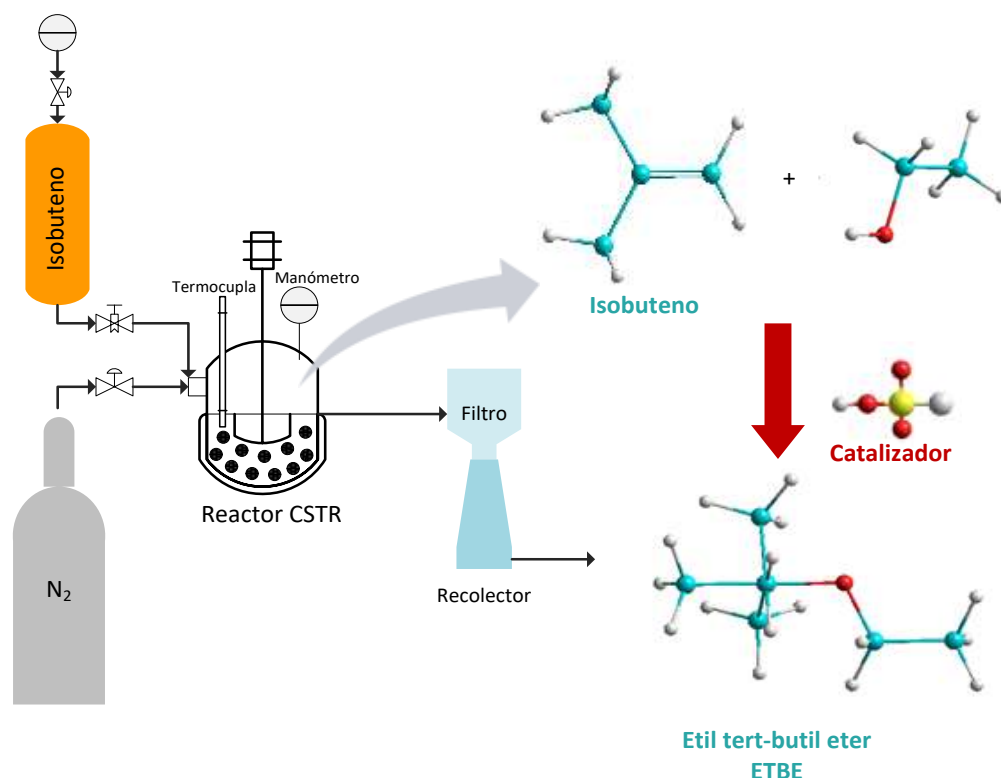
Ethyl tert-butyl ether (ETBE) was synthesized from a isobutene and bioethanol stream, it was produced oxygenated mixtures with a: tert-butyl alcohol, methyl tert-butyl ether (MTBE), bioethanol and ETBE in greater proportion. In the synthesis 1 fresh catalyst was employed whereas in synthesis 2 was used spent catalyst.. Reactants and products were characterized by gas chromatography.-mass spectrometry and infrared, confirming the formation of ETBE.

Keywords: ETBE, ethanol, Oxygenate fuel additive

Highlights

1. La síntesis de ETBE se realizó a partir de un exceso de etanol, entre 70g y 100g de catalizador Amberlyst 35W y una presión entre 3 y 5 bar de la mezcla de isobuteno.
2. Las bandas IR ubicadas entre 1000 y 1150 cm^{-1} y 1220 y 1300 cm^{-1} son atribuidas a la flexión de los dialquil éteres y de los enlaces C-C en los éteres.
3. El agua compite con el isobuteno y el etanol por los sitios activos del catalizador.
4. El producto de reacción resultó una mezcla de ETBE, TBA, etanol y MTBE, obteniéndose en mayor proporción ETBE.

Resumen Gráfico / Graphical Abstract



1. Introducción

Los compuestos oxigenantes como mejoradores de octanaje se han empleado en las gasolinas desde la eliminación del tetraetilo de plomo, por sus condiciones adversas a la salud [1]. Los más empleados han sido éteres como: el metil ter-butil éter (MTBE) y el ter-amil butil éter (TAME). La solubilidad del MTBE en agua lo hace un potencial agente contaminante, principalmente en aguas subterráneas, ya que se oxida generando formaldehído [2]. En la actualidad se han investigado compuestos oxigenantes más amigables con el ambiente como es el caso del bioetanol y del etil ter-butil éter (ETBE), el cual tiene baja solubilidad en agua.

En Venezuela se emplea MTBE como compuesto oxigenante mejorador del octanaje de la gasolina. En la Industria Petrolera venezolana se está investigando para encontrar posibles sustitutos del MTBE. Una de las ventajas que posee el ETBE es que es posible adecuar las plantas ya existentes de producción de MTBE. En este trabajo se plantea sintetizar ETBE a partir de bioetanol e isobuteno en presencia de una resina ácida comercial que será empleada como catalizador. Este ETBE obtenido es una mezcla de compuestos oxigenantes con mayor proporción de ETBE.

2. Metodología Experimental

2.1. Síntesis de ETBE

La síntesis de ETBE se realizó a partir de etanol proveniente de Destilería El Caimán y de una corriente de isobuteno suministrada por la planta Super Octanos ubicada en el Complejo Petroquímico José Antonio Anzoátegui en Puerto Píritu, estado Anzoátegui. El catalizador empleado fue la resina de intercambio catiónica de nombre comercial Amberlyst 35W de la

casa Rohm Hass.

Los reactantes fueron colocados en un reactor de mezcla completa, marca Parr, con controlador de temperatura y agitación. Dentro del reactor se colocó un exceso de etanol, una cantidad entre 70g y 100g de catalizador y una presión entre 3 y 5 bar de la mezcla de isobuteno.

2.2. Caracterización de ETBE

Inicialmente, se caracterizó la corriente de isobuteno, el bioetanol, los gases remanentes de la reacción y los productos de la reacción por cromatografía de gases, empleando un cromatógrafo marca Agilent, modelo 6890, con detector de ionización a la llama y espectrómetro de masas. Adicionalmente, se hizo análisis infrarrojo con un equipo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX con una resolución de 4 cm^{-1} , el portamuestra usado fue de KBr y los espectros realizados se hicieron entre 4000 y 1000 cm^{-1} .

La resina de intercambio iónico empleada como catalizador fue la resina catiónica en forma ácida de nombre comercial Amberlyst 35W fabricada por Rohm Hass. Las propiedades texturales de esta resina se determinaron en un equipo marca Micromeritics, modelo 3000 TriStar.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización del bioetanol por cromatografía de gases y espectrometría de masas

En la Tabla 1 se presentan los valores promedio del análisis cromatográfico realizado por triplicado y confirmado por espectrometría de masas de la composición del bioetanol empleado, el cual posee un 9,59% de metanol. El metanol se produce en reacciones secundarias durante la fermentación alcohólica a partir de glucosa de la caña de azúcar y se separa del etanol retirando la primera fracción recolectada a bajas temperatura durante el proceso de destilación [3].

Tabla 1. Caracterización del bioetanol.

Pico	tr (min)	Compuesto	Cantidad (%)*
1	2,8	Metanol	$9,59 \pm 0,31$
2	3,0	Etanol	$90,41 \pm 0,27$

3.2. Caracterización de la mezcla de isobuteno/isobutano por cromatografía de gases

Como se muestra en la Tabla 2 la mezcla fuente de isobuteno para la síntesis de ETBE, está constituida fundamentalmente por isobutano e isobuteno y en muy pequeña proporción otros compuestos como: propano, propileno, entre otros.

Tabla 2. Composición de la fuente de isobuteno.

Muestra	Propano (%)	Propeno (%)	isobuteno (%)	isobutano (%)	n-butano (%)	Otros (%)	Total
1	$0,82 \pm 0,31$	$0,62 \pm 0,05$	$40,18 \pm 0,17$	$58,18 \pm 0,11$	$0,15 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$	100
2	$0,35 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,05$	$40,37 \pm 0,07$	$58,17 \pm 0,10$	$0,35 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,04$	100

3.3. Caracterización del catalizador

A continuación, se presenta en la Figura 1a las isotermas del volumen de N₂ adsorbido y desorbido por el catalizador Amberlyst 35W fresco, en función de la presión parcial de N₂. En ella se observa una isoterma de adsorción del tipo IV, en la que la adsorción en mayor proporción ocurre a presiones parciales cercanas a la presión de saturación del N₂, lo que es indicativo de la presencia de macroporos.

Igualmente, se muestra que la isoterma de desorción no se superpone con la de adsorción, formando una histéresis, lo que podría deberse a la presencia de mesoporos en el sólido [4,5]. En la Figura 1b se muestra la distribución de poros del catalizador, confirmando la presencia de mesoporos.

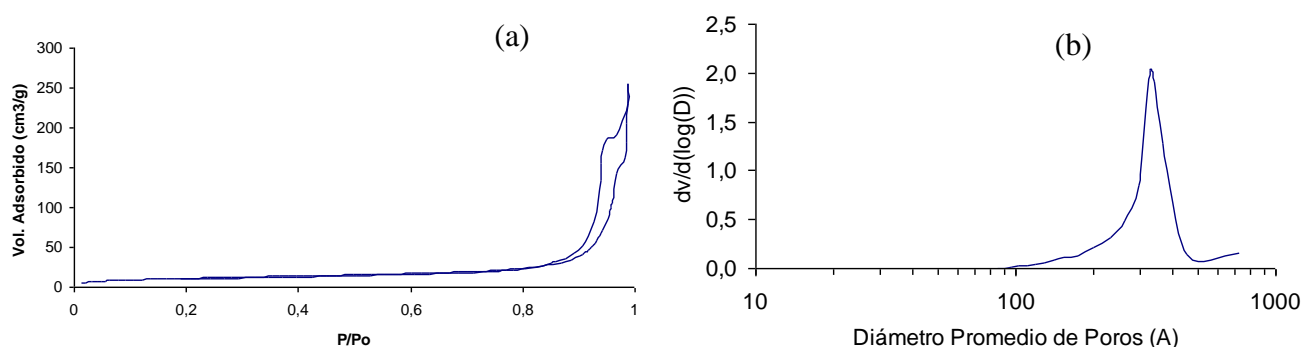


Figura 1. (a) Isoterma del catalizador A35W fresco (b) Diámetro promedio de poros.

3.4. Análisis infrarrojo

En la Figura 2 se muestran los espectros infrarrojos de las 2 síntesis de ETBE realizadas, la síntesis 1 con catalizador fresco (A35W S1) y la síntesis 2 con catalizador usado (A35W S2) y del ETBE puro. Se observa en los 3 espectros una banda en una frecuencia entre 1000 y 1150 cm⁻¹ identificada con el número 1, la cual puede ser atribuida a la flexión de los dialquíl éteres (R-O-R). Luego, se señala con el número 2 una banda de mayor intensidad entre 1220 y 1300 cm⁻¹ característica de la flexión de los enlaces C-C en los éteres. Con el número 3 y entre 1300 y 1500 cm⁻¹ aparece un doblete, aproximadamente en 1375 cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹ característico de la flexión del grupo ter-butilo (CH₃)₃C-. En frecuencias entre 2800 y 3000 cm⁻¹ e identificada con el 4 aparece una banda intensa que se atribuye al estiramiento de los enlaces C-H de los alcanos. Por último, se observa en los espectros de las síntesis de ETBE una banda ancha, señalada con el número 5, entre 3200 y 3800 cm⁻¹ característica del estiramiento de enlaces O-H de los alcoholes, lo cual es de esperarse por el etanol que se colocó en exceso para llevar a cabo la síntesis [6].

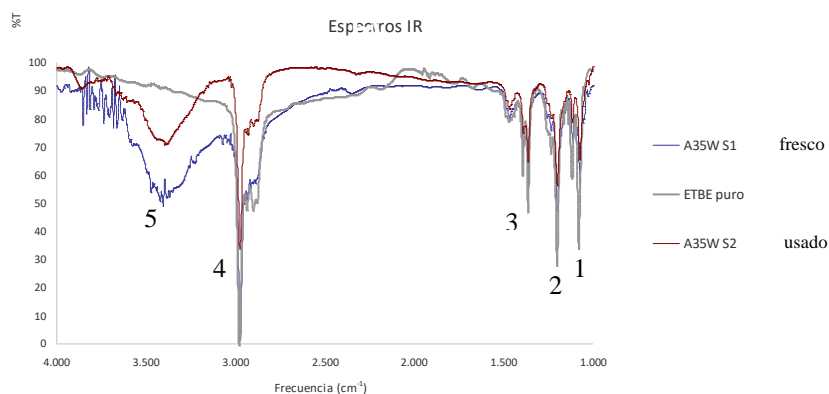


Figura 2. Espectros infrarrojos de las síntesis de ETBE comparados con ETBE puro.

3.5. Identificación por cromatografía de gases y espectrometría de masas

En la Figura 3 se muestra el cromatograma del producto líquido de las síntesis realizadas con los 4 picos obtenidos.

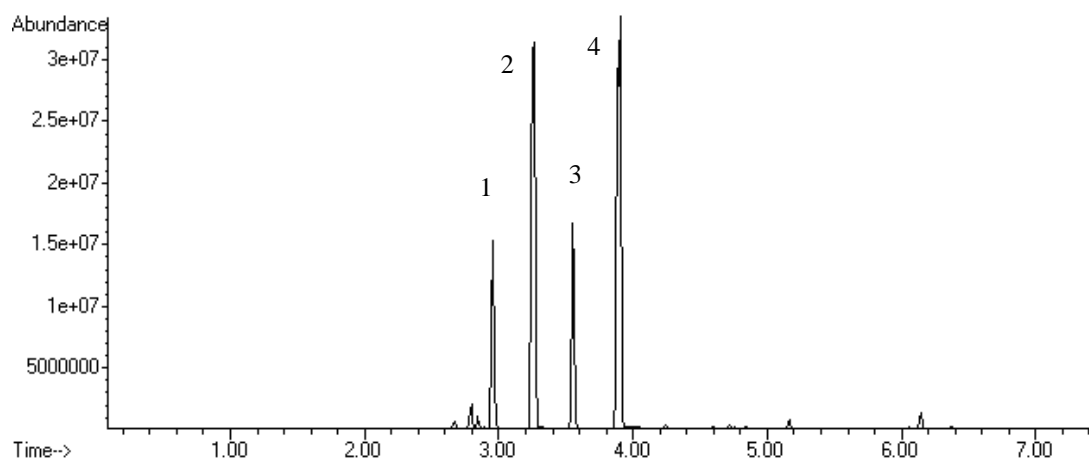


Figura 3. Cromatograma de los productos de reacción.

Al analizar el fragmentograma del pico 1 se determinó que se trataba de etanol debido a que se encontraba en exceso para llevar a cabo la reacción. Por otra parte, en la Figura 4a se muestra la fragmentación del pico 2, en donde se tiene que los fragmentos más resaltantes se encuentran en 59; 41 y 31 m/z, siendo el primero el pico base correspondiente a la pérdida de 15 u.m.a (CH_3), los cuales coinciden perfectamente con el fragmentograma de la librería (4b) reportado para el ter-butanol. La formación de ter-butanol se puede explicar debido al contenido de agua que posee la resina empleada como catalizador. Se ha estudiado lo que puede suceder en el sistema de reacción con la presencia del agua. Las principales conclusiones encontradas son: El agua compite con el isobuteno y el etanol por los sitios activos del catalizador, el agua por su naturaleza polar promueve el hinchamiento de la resina, lo que permite que los reactantes tengan mayor acceso a los sitios activos internos del catalizador, por lo que podría ocurrir solvatación de los protones de los ácidos sulfónicos, disminuyendo la fuerza acídica del catalizador [7].

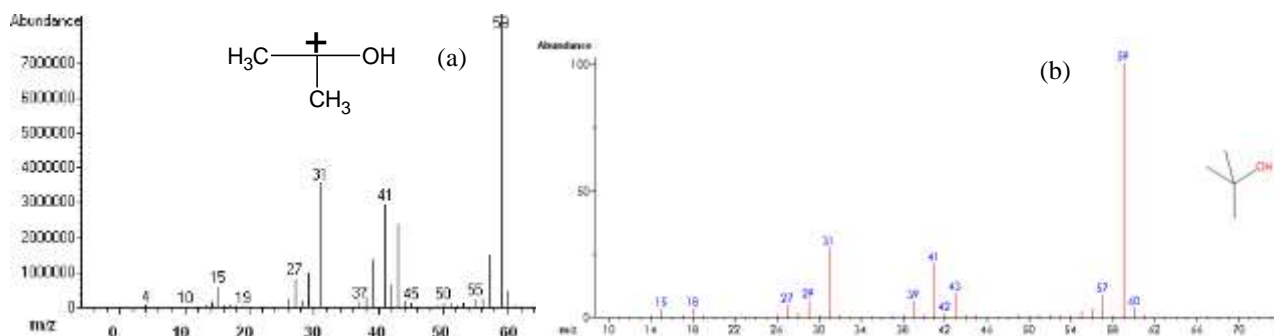


Figura 4. Fragmentogramas del tertbutanol (a) experimental y (b) teórico

En la Figura 5a se presenta el fragmentograma obtenido del pico 3 y se compara con el reportado por la librería para el MTBE (Figura 5b), la cual de modo similar a los casos anteriores coinciden para relaciones m/z más importantes 73 m/z; 57

m/z y 29 m/z, reportadas en la fragmentación teórica del MTBE. La relación 73 m/z corresponde al pico base, el cual puede ser atribuido al fragmento $(\text{CH}_3)_2\text{C-O-CH}_3$, que corresponde a la pérdida del grupo $-\text{CH}_3$ (15 u.m.a), además la pérdida de 31 u.m.a (OCH_3) que daría como resultado un catión de fórmula molecular C_4H_9^+ (57 m/z). La presencia de MTBE es de esperarse ya que el bioetanol empleado en la síntesis posee un contenido de 9,59% de metanol, el cual puede reaccionar con el isobuteno en presencia del catalizador y formarlos.

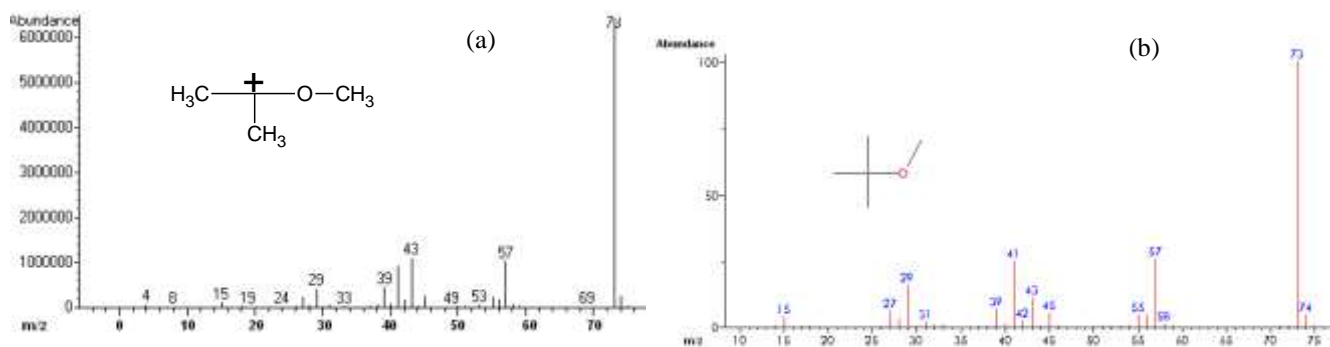


Figura 5. Fragmentogramas del MTBE (a) experimental y (b) teórico.

Luego de analizar la Figura 6a se comparó con el fragmentograma obtenido del ETBE de la librería, coincidiendo en todos los fragmentos en sus relaciones m/z. Entre los más resaltantes tenemos los de 87 m/z; 59 m/z; 41 m/z y 29 m/z. El pico base se encuentra en la relación de 59 m/z, la cual puede ser atribuida a la fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ correspondiente a una pérdida de 43 u.m.a. Estas coincidencias permiten asegurar que este pico del cromatograma corresponde a ETBE.

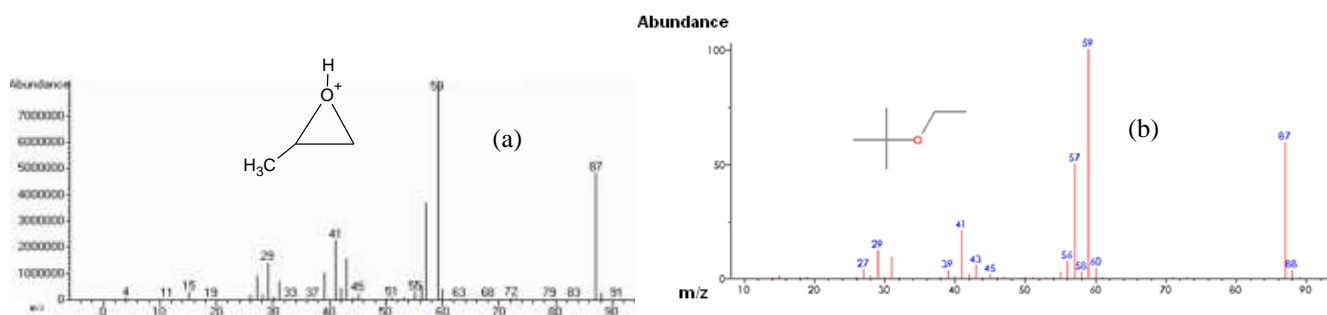


Figura 6. Fragmentogramas del ETBE (a) experimental y (b) teórico.

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos en las 2 síntesis realizadas. En la síntesis 1 el catalizador empleado es fresco, sin tratamiento de secado previo, esto implica que el contenido de agua reportado de 10,85% interviene también en la reacción. A diferencia de la síntesis 2 que el catalizador fue reutilizado y sometido a un secado a 120 °C durante 2 h. A esta temperatura se logró evaporar agua presente en el catalizador, al disminuir la cantidad de agua disminuye la cantidad de TBA producido [7]. Esto podría explicar la diferencia en los contenidos de TBA en ambas síntesis. Adicionalmente, el empleo de catalizador reutilizado produjo una disminución de 4,37% en la producción de ETBE. Esto podría deberse a que al emplear una agitación de 500 rpm durante la reacción se produjo desgaste superficial del catalizador por el fenómeno de abrasión, el cual está favorecido por el tamaño de partícula del catalizador que está entre 700 y 950 μm . Este desgaste superficial pudo

disminuir los sitios ácidos del catalizador lo que se reflejó en la disminución de la producción de ETBE. Es por esto que existe una diferencia de 2,22% en el aporte de oxígeno de cada una de las mezclas de oxigenados obtenidas en las 2 síntesis.

Tabla 3. Composición del producto de reacción.

Compuesto	Síntesis 1	Síntesis 2
Etanol	3,59 ± 0,22	16,43 ± 0,43
Tertbutanol (TBA)	11,15 ± 0,27	4,55 ± 0,46
MTBE	3,14 ± 0,08	2,44 ± 0,08
ETBE	80,49 ± 0,49	76,12 ± 0,32

4. Conclusiones

Se sintetizó etil ter-butyl éter (ETBE) a partir de una corriente de isobuteno y bioetanol, obteniéndose dos mezclas con mayor proporción de ETBE, con composiciones en peso de 80,49 y 76,12% de ETBE; 3,59 y 16,43% de bioetanol; 11,15 y 4,55% de ter-butanol y 3,14 y 2,44% de metil ter-butyl éter (MTBE) determinadas por cromatografía de gases, espectrometría de masas y espectrometría infrarroja.

Agradecimientos

Al personal de trabajo de la Planta Super Octanos por suministrar las corrientes de isobutano/isobuteno.

Referencias bibliográficas

1. Kian Fei Yee; Abdul Rahman Mohamed y Soon Huat Tan. A review of evolution of ethyl tert-butyl ether (ETBE) and its future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol.22, 17 de 03 de 2013.
2. Stickers, David E. *The Science of the Total Environment*. [En línea] Vol.299, 11 de 06 de 2002. [Citado el: 17 de 10 de 2013.] www.elsevier.com/locate/scitotenv.
3. Bioethanol [En línea] [Citado el: 11 de diciembre de 2015] <http://www-bioetanol.com/2009/05/fuentes-y-proceso-de-fabricacion-de.html>
4. Gregg S. J. and Sing K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Second Edition, Academic Press (1982).
5. Machado, F; Imbert, F. (2000). Caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes. Facultad de Ciencias Universidad de los Andes (ULA) Mérida Venezuela.
6. *The Coblenz Society Desk Book of Infrared Spectra*. Editora Clara D. Craver. USA. 1977. pág 508.
7. Soto, R; Fite, C; Ramirez, E; Tejero, J. y F., Cunill. *Catalysis Today*. Effects of water addition on the simultaneous liquid-phase etherification of isobutene and isoamylenes with ethanol over amberlyst TM 35. Págs. 1-11, 04 de 12 de 2014.