

# Estudio de la síntesis de acetato de butilo - 2. Análisis de las condiciones de equilibrio químico

## Analysing chemical equilibrium conditions when studying butyl acetate synthesis

Álvaro Orjuela Londoño,<sup>1</sup> Fernando Leiva Lenis,<sup>2</sup> Luis Alejandro Boyacá Mendivelso,<sup>3</sup> Gerardo Rodríguez Niño,<sup>4</sup> Luis María Carballo Suárez<sup>5</sup>

### RESUMEN

En este trabajo se adelantó un estudio de la reacción de esterificación de ácido acético y n-butanol en fase líquida ( $P_{atm} = 560$  mmHg), utilizando una resina de intercambio iónico (Lewatit K-2431) como catalizador. Se efectuaron ensayos para determinar la influencia de la carga del catalizador, la temperatura y la relación molar de alimentación (ácido/alcohol), sobre la constante de equilibrio químico. Se pudo reconocer el fenómeno de adsorción selectiva de los componentes sobre la matriz de la resina, y se comprobó su efecto sobre las condiciones de equilibrio químico, para diferentes relaciones iniciales de ácido y alcohol. Se utilizó un modelo no ideal (UNIQUEAC) para evaluar las actividades de los componentes, y se realizó el cálculo de la energía libre y la entalpía estándares de la esterificación ( $\Delta G^\circ = -1.874$  Kcal/mol,  $\Delta H^\circ = -5.335$  Kcal/mol), las cuales corresponden con lo reportado en trabajos previos. Finalmente, se obtuvo una expresión que permite evaluar la constante de equilibrio químico, de carácter aparente, donde se toman en cuenta los efectos térmicos y los asociados al equilibrio de fases líquido-polímero. Dicha expresión concuerda con los datos experimentales y con los reportados en otros estudios.

**Palabras clave:** resinas de intercambio, esterificación, acetato de butilo, equilibrio químico

### ABSTRACT

This work studied the liquid phase of acetic acid and butyl alcohol esterification reaction ( $P_{atm} = 560$  mmHg), using an ion exchange resin (Lewatit K-2431) as catalyst. A set of assays were carried out for determining the effect of catalyst load, temperature and molar ratio (acid/alcohol) on chemical equilibrium constant. Components' selective sorption on the resin matrix was noticed; its effect on equilibrium conditions was verified, by using different acid/alcohol starting ratios. A non-ideal model (UNIQUEAC) was used for calculating component activities. Standard free energy and enthalpy of esterification were calculated ( $\Delta G^\circ = -1.874$  Kcal/mol,  $\Delta H^\circ = -5.335$  Kcal/mol), corresponding to reported data from previous work. An expression for calculating apparent equilibrium constant was obtained, considering thermal effects and those associated with liquid-polymer phase equilibrium. Such expression had good agreement with experimental and reported data.

**Key words:** ion exchange resins, esterification, butyl acetate, chemical equilibrium.

Recibido: enero 20 de 2005

Aceptado: septiembre 26 de 2005

<sup>1</sup> Ingeniero químico, M.Sc. Profesor Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química. e-mail: aorjuelal@unal.edu.co

<sup>2</sup> Ingeniero químico, M.Sc. Andercol. e-mail: feleiva@hotmail.com

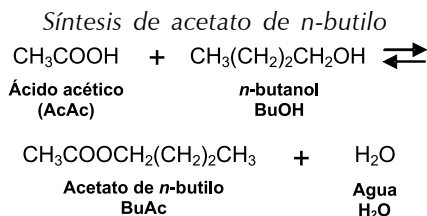
<sup>3</sup> Ingeniero químico, M.Sc. Profesor Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química. e-mail: laboyacam@unal.edu.co

<sup>4</sup> Ingeniero químico, M.Sc., Ph. D. Profesor Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química. e-mail: grodriguezn@unal.edu.co

<sup>5</sup> Ingeniero químico, M.Sc., Ph. D. Profesor Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química. e-mail: lmarcallos@unal.edu.co

## Introducción

La producción de ésteres a partir de ácidos carboxílicos y alcoholes es bien conocida desde hace tiempo, y su importancia a nivel industrial radica en sus múltiples y diversas aplicaciones. En particular el acetato de *n*-butilo, sintetizado a partir de ácido acético y *n*-butanol, es utilizado como base para lacas, tintas, adhesivos y colorantes, como solvente de pinturas, en la industria de cosméticos y fragancias, etc. (Groggins, 1958 y Kirk-Othmer, 1998).



La esterificación, activada por la autoprotólisis del ácidocarboxílico, es una reacción reversible, y se verifica sin la presencia de catalizadores de forma extremadamente lenta; por tal razón, es promovida con el uso de catalizadores ácidos homogéneos (oleum,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , ácido *p*-Toluen-sulfónico) o heterogéneos (resinas de intercambio, zeolitas, óxidos metálicos, heteropoliaácidos), los cuales actúan como donadores de protones (Baba y Ono, 1986; Bourbigou y Magna, 2002; Choudhary et al., 2001; Groggins, 1958; Harper y Sun, 2001; Izumi et al., 1998; Kirk-Othmer, 1998; Ma, et al., 1996; Santacesaria, 1984; Tanabe y Hölderich, 1999). Para evitar las limitaciones del equilibrio, se han utilizado diversos métodos, tales como el aumento de compatibilidad entre los reactantes (mayor temperatura, uso de agentes de actividad superficial y/o solventes), el uso de exceso de alguno de los reactivos, y la remoción selectiva de los productos (Anasthas y Gaikar, 2001; Armor, 2001; Groggins, 1958).

Una alternativa para promover la reacción es hacer uso de las propiedades de las resinas ácidas. Además de su actividad catalítica, exhiben una adsorción selectiva, permitiendo una relación de reactivos a sitios activos, muy diferente de la obtenida con catalizadores homogéneos convencionales. Cuando la matriz polimérica es particularmente selectiva, y como en el caso de la esterificación, tiende a remover uno de los productos de reacción de la matriz sólida (el éster), la velocidad de la reacción inversa disminuye y se evitan reacciones secundarias, por lo que la conversión y la selectividad se ven mejoradas (Anasthas y Gaikar, 2001; Bianchi et al., 2003; Lee et al., 2000; Mazzotti et al., 1997; Song et al., 1998).

El uso de resinas ácidas como catalizadores, ha sido ampliamente referenciado en la esterificación (Altiokka y Çýtak, 2003; Anasthas y Gaikar, 2001; Bayer AG, 2001; Di Girolamo y Marchionna, 2001; Harper y Sun, 2001; Lee, et al., 2000 y 2002; Liu y Tan, 2001; Xu y Chuang, 1996), y se ha reportado, junto con otros sólidos ácidos, la posibilidad de utilizarlas en la síntesis de acetato de *n*-butilo (Altiokka

y Çýtak, 2003; Bayer AG, 2001; Chu et al., 2004; El-Sharkawy y Al-Shihry, 2004; Esquivel y Gil, 1990; Gangadw et al., 2003; Gangadwala et al., 2004; Hanika et al., 2003; Hanika et al., 1999). En trabajos anteriores, se determinó que la resina Lewatit K-2431 era el catalizador más apropiado para la reacción (Orjuela et al., 2001 y 2004; Orjuela, 2003).

Como antecedentes a este trabajo, se pueden reconocer varias investigaciones realizadas con diferentes tipos de catalizadores, entre las que se cuentan:

Al-Saadi y Jefreys, 1981 presentan una constante (reportada como relación de concentraciones entre productos y reactantes) que varía con respecto a la carga del catalizador homogéneo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) entre 16-28. Con el mismo catalizador Dhanuka et al., 1977 reportan un valor (relación de concentraciones molares) de 2.7.

Liu y Chen, 2002, realizan el estudio con un catalizador de zirconio, y se puede interpretar la variación de la constante de equilibrio (modelo de actividad) con la temperatura, con la expresión:

$$K_{Eq} = 1.035 \exp \left( \frac{5810 \text{ J/mol}}{RT \text{ (}^\circ\text{K)}} \right) \quad (1)$$

Que en el intervalo estudiado en este trabajo corresponde a un valor entre 7.2 - 7.7.

Löning et al., 2000 presentan un estudio con modelo no ideal, con catalizador Amberlyst 15, obteniendo:

$$K_{Eq} = e^{\left( 0.2994 + \frac{962.25}{T \text{ (}^\circ\text{K)}} \right)} \quad (2)$$

Se obtienen valores entre 19.5-21.7.

Interpretando los datos obtenido por Steinigeweg y Gmehling, 2002, con una resina de intercambio Amberlyst 15 (modelo de actividad), se puede obtener una expresión para la constante de equilibrio:

$$K_{Eq} = 0.6206 \exp \left( \frac{10999 \text{ J/mol}}{RT \text{ (}^\circ\text{K)}} \right) \quad (3)$$

En el mismo intervalo anterior indica un valor entre 24-28.

Venimadhavan et al., 1999, con catalizador ácido sulfúrico, reporta una  $K_{Eq}$  (en actividades) aproximadamente constante e igual a 12.57.

Wasykiewicz y Ung, 2000 analizan el sistema no reactivo, y obtienen una expresión para el cálculo de la constante de equilibrio en función de la temperatura (relación de actividades).

$$K_{Eq} = e^{\left( 0.8 + \frac{450}{T \text{ (}^\circ\text{K)}} \right)} \quad (4)$$

Esto corresponde a valores entre 7.7 - 8.1.

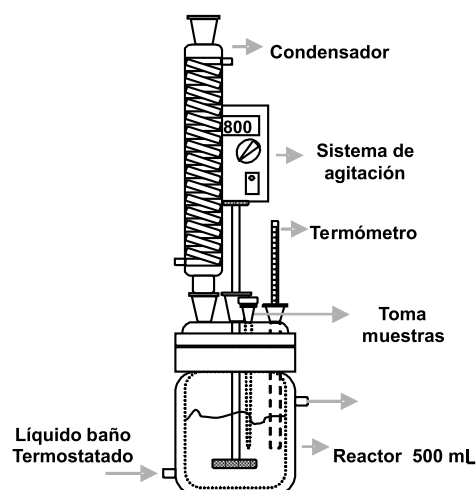
En el presente trabajo se estudia el efecto de variables tales como la temperatura, la carga de catalizador y la relación molar de reactantes, a presión de 560 mmHg, sobre las condiciones de equilibrio químico del sistema, y se presenta una expresión matemática para evaluar la constante de equilibrio que correlaciona adecuadamente los datos experimentales.

## Metodología

La pureza de los reactivos utilizados, ácido acético (Merck 99.9%), n-butanol (Merck 99.5%), acetato de n-butilo (Merck 99.6%), agua desionizada, fue confirmada por cromatografía de gases y se utilizaron sin mayor refinación. La resina ácida usada fue Bayer® Lewatit K-2431 (resina de intercambio catiónico comercial, con grupo funcional ácido sulfónico y matriz de Estireno-diVinilBenceno EDVB entrecruzada) y sus propiedades se resumen en la Tabla 1. Previo a la utilización del catalizador húmedo, este fue sometido a lavados con etanol anhidro para retirar el agua presente, y posteriormente fue secado a 80°C durante 24 h, luego sometido a vacío a 100°C por 12 h y almacenado en un recipiente hermético, dentro de un desecador. Para confirmar su actividad, se les determinó la capacidad de intercambio (CI) con el procedimiento descrito en la literatura (Orjuela, 2003).

**Tabla 1. Características físico-químicas del catalizador Lewatit K-2431 (Bayer AG, 2001)**

| Matriz                                 |                | Macroporosa                    |
|----------------------------------------|----------------|--------------------------------|
| Forma Iónica                           |                | SO <sub>3</sub> H <sup>+</sup> |
| CI - Reportada                         |                | 1.2 eq/l                       |
| % Agua                                 |                | 60 65                          |
| T <sub>MAX</sub> Operación °C          |                | 130                            |
| ρ g/ml                                 |                | > 1                            |
| ρ <sub>EMPAQUE</sub> Kg/m <sup>3</sup> |                | 720 820                        |
| Diámetro de Part. mm                   |                | 0.56 0.66                      |
| Area (BET) m <sup>2</sup> /g           |                | 25                             |
| Tamaño de Poro nm                      |                | 40                             |
| Apariencia (Esferas)                   |                | Beige, Opaca                   |
| CI medida                              | Eq/ Kg R. Seca | 4.57                           |
|                                        | Eq/ Kg R.      | 1.69                           |



**Figura 1. Sistema de reacción por lotes utilizado en los ensayos de laboratorio**

Para la evaluación en reacción se utilizó un reactor de vidrio con chaqueta, de 500 mL (Figura 1), al que se adaptó un sistema de agitación (con control de velocidad), un condensador para operación a reflujo total, un termómetro y una toma de muestras para seguimiento de la esterificación. El control de temperatura se mantuvo por medio de un baño de recirculación con aceite térmico (Julabo 4®, Julabo Labortechnik GMBH), el cual mantenía el valor de temperatura constante en un intervalo de  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ .

Las condiciones de operación para evaluar el efecto de las variables de reacción, se establecieron con base en las reportadas en la literatura (Al-Saadi y Jefreys, 1981; Altiocka y Çýtak, 2003; Bevia et al., 1984; Dhanuka et al., 1977; Gangadwala et al., 2003; Gangadwala et al., 2004; Hanika et al., 2003; Leyes y Othmer, 1945; Liu y Chen, 2002; Löning et al., 2000; Smejkal y Soos, 2002; Steinigeweg y Gmehling, 2002; Wang et al., 2003; Zhicai et al., 1998); relación molar inicial de reactivos ácido/alcohol 1:2, 1:1 y 2:1; temperatura de reacción 73°C, 80°C, 87°C; carga de catalizador correspondiente, en equivalentes ácidos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 0.5%, 1%, y 2% en peso, velocidad de agitación 800 rpm.

Para el seguimiento y caracterización de las muestras de reacción se utilizó un cromatógrafo de gases HP 5890A equipado con detector de conductividad térmica (TCD). Dichas muestras se diluían en etanol anhidro justo antes de su inyección para evitar la separación en dos fases inmiscibles (orgánica y acuosa). Se usó un tamaño de muestra de 1 µL; columna empacada Poropak Q (3 m × 300 µm × malla 80/100); puerto de inyección a 140°C, puerto de detección a 230°C y las condiciones de la columna fueron programadas para comenzar en 140°C, permaneciendo por 7,5 min., seguido de una rampa de 70°C/min. hasta 230°C, donde se mantenía por 13,5 min.; helio como gas de arrastre a

un flujo por la columna de 48 mL/min. Se obtuvieron los factores de respuesta individuales respecto del etanol, y las calibraciones fueron verificadas con mezclas de los componentes (Orjuela, 2003).

En cada ensayo, el reactor se cargó con el catalizador previamente seco y pesado, y la cantidad requerida de ácido; en otro recipiente se colocó el alcohol necesario, y ambos, se llevan a la temperatura de reacción, estabilizando por 1 hora. Posteriormente se mezclan los reactivos y se empieza a tomar el tiempo. El volumen total de reacción fue de 300 mL. Periódicamente se tomaron muestras de 0,5 mL de la fase líquida, a intervalos que se incrementaban con el paso del tiempo (minuto 1, luego cada 20 minutos y cada hora hacia el final). El ensayo era detenido cuando la variación en la conversión entre tres muestras consecutivas no superara el 2%; lo que en general ocurría entre 5 y 8 horas.

## Resultados y discusión

En aplicaciones industriales el catalizador más usado es el ácido sulfúrico, con cargas que oscilan entre 0.5% y 2% (Groggins, 1958; Kirk-Othmer, 1998; Leyes y Othmer D, 1945; Zhicai *et al.*, 1998). Como herramienta de comparación se evaluó el desempeño en reacción de la resina de intercambio, respecto del mostrado por la esterificación catalizada con ácido sulfúrico 2% p/p (con equivalentes ácidos de la resina iguales a los de  $H_2SO_4$ ), y en ausencia de catalizador (ver Figura 2).

Se observa que, a pesar del notable aumento de la velocidad y la conversión con el uso de resina de intercambio respecto de la reacción sin catalizador (después de tres horas se alcanza una conversión del 60% comparado con el 30% sin catalizador), el catalizador homogéneo presenta una conversión mayor durante el tiempo en que transcurre la reacción (alrededor del 68% en 1 hora). Este comportamiento está asociado a la mayor disponibilidad y fortaleza del los sitios activos del catalizador homogéneo en el medio reactivo. La conversión al equilibrio alrededor del 60-62% con la resina de intercambio es ligeramente menor respecto del ácido sulfúrico (65-68%), lo que puede ser un indicio de la presencia de algunas limitantes asociadas a los fenómenos del equilibrio de fases, entre el medio de reacción y la fase polimérica del catalizador.

En general, los sistemas reactivos de esterificación involucran compuestos de naturaleza físico-química bien diferente, de tal forma que las mezclas que forman presentan un comportamiento bien alejado de la idealidad (Hanika *et al.*, 1999; Liu y Chen, 2002; Mazzotti *et al.*, 1997; Smejkal y Soos, 2002; Song *et al.*, 1998; Steinigeweg y Gmehling, 2002; Venimadhavan *et al.*, 1999; Wasylkiewicz y Ung, 2000). La constante de equilibrio químico para sistemas ideales está dada por la relación de las concentraciones de productos respecto de los reactivos:

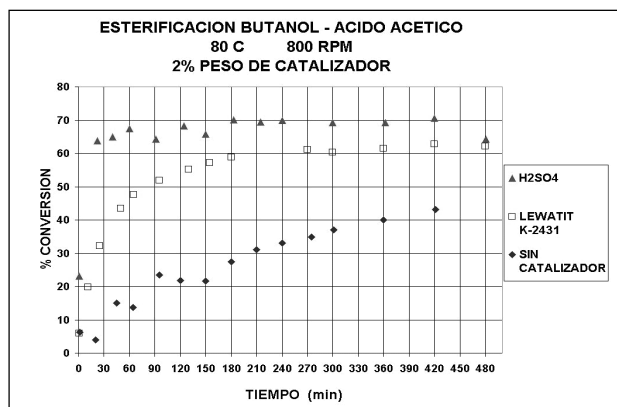


Figura 2. Conversión en reacción para operación con y sin catalizador (relación molar 1:1; 80°C; 800 rpm; 2% peso de catalizador)

$$K_{XEQ} = \frac{x_{BuAc} x_{H_2O}}{x_{BuOH} x_{AcAc}} \quad (5)$$

Donde  $x$  corresponde a las concentraciones molares de los componentes presentes en el medio de reacción. Cuando los sistemas se alejan de la idealidad, las concentraciones deben ser reemplazadas por las actividades,  $a$ , de los componentes en la mezcla:

$$K_{aEQ} = \frac{a_{BuAc} a_{H_2O}}{a_{BuOH} a_{AcAc}} \quad (6)$$

En tal caso, se debe incluir un modelo termodinámico capaz de representar debidamente el equilibrio de fases de las diferentes mezclas, y que permita calcular de forma adecuada los coeficientes de actividad del sistema multicomponente. Así, el cálculo de las condiciones del equilibrio se puede realizar como sigue:

$$K_{aEQ} = K_{XEQ} \times K_{\gamma EQ} \quad (7)$$

$$K_{\gamma EQ} = \frac{\gamma_{BuAc} \gamma_{H_2O}}{\gamma_{BuOH} \gamma_{AcAc}} \quad (8)$$

El cálculo de los coeficientes de actividad  $\gamma$  para el sistema reactivo ácido acético, n-butanol, acetato de butilo, agua, ha sido ampliamente reportado en la literatura a través de diferentes métodos, tales como UNIQUAC, UNIFAC y NRTL, entre otros (Bevia *et al.*, 1984; Gangadwala *et al.*, 2004; Esquivel y Gil, 1990; Hanika *et al.*, 2003; Hanika *et al.*, 1999; Loning *et al.*, 2000; Smejkal Soos, 2002; Steinigeweg y Gmehling, 2002; Venimadhavan *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2003; Wasylkiewicz y Ung, 2000; Zhicai *et al.*, 1998). Para el caso del presente estudio se tomó el modelo de UNIQUAC, y los coeficientes de interacción binaria para su evaluación se obtuvieron de los reportados por Venimadhavan, *et al.*, 1999, y se presentan en la Tabla 2. El modelo corresponde a:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (9)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{v_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (10)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^m v_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{v_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m v_k \tau_{kj}} \right] \quad (11)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (12)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left( \frac{U_{ij} - U_{ii}}{RT} \right) \quad \tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (13)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (14)$$

$$v_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (15)$$

$$z = 10 \quad (16)$$

El valor de la constante de equilibrio evaluada con la ecuación (6), se obtuvo con los datos promedio de los tres últimos conjuntos de datos de composición (fracción molar) de cada ensayo de reacción, para los que se calcularon las actividades correspondientes. Estos datos se presentan en la Tabla 3.

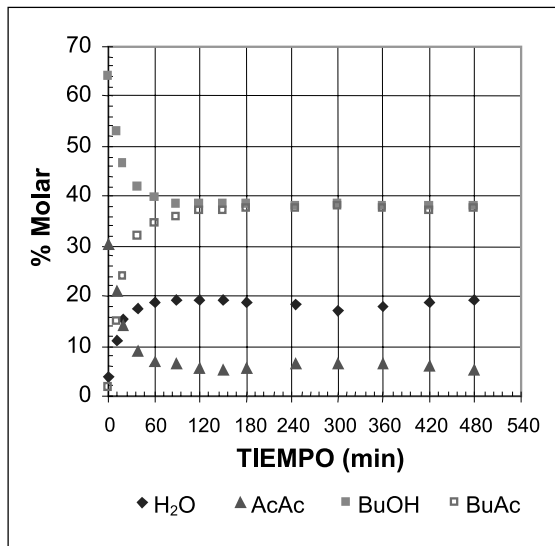


Figura 3. Datos experimentales para el ensayo 1. Esterificación %P<sub>CAT</sub> 0.5 Lewatit K-2431, Rel. AcAc/BuOH 1/2, T 346.15 °K.

En la Figura 3 se presenta la muestra de los datos obtenidos en uno de los ensayos realizados. Observando los perfiles anteriores y los datos de equilibrio de la Tabla 3, se nota que las concentraciones de los productos de la reacción no corresponden al carácter equimolar de la misma. En una condición ideal, los perfiles de concentración del acetato de butilo y el agua como productos que son, deberían superponerse. Este hecho confirma la adsorción selectiva de los componentes sobre la matriz de la resina, que en orden de magnitud corresponde a Agua >> Butanol ≈ Ácido acético > Butilacetato (Mazzoti et al., 1997 y Song et al 1998).

Tabla 2. Parámetros de interacción binaria para la ecuación de UNIQUAC [42] (cal/mol)\*

|                       |          |                       |          |                       |           |                       |          |                      |        |                      |       |
|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|-----------|-----------------------|----------|----------------------|--------|----------------------|-------|
| <b>U<sub>11</sub></b> | 0        | <b>U<sub>21</sub></b> | 68.0083  | <b>U<sub>31</sub></b> | -343.593  | <b>U<sub>41</sub></b> | 685.71   | <b>R<sub>1</sub></b> | 0.92   | <b>q<sub>1</sub></b> | 1.4   |
| <b>U<sub>12</sub></b> | 581.1471 | <b>U<sub>22</sub></b> | 0        | <b>U<sub>32</sub></b> | -131.7686 | <b>U<sub>42</sub></b> | 24.6386  | <b>r<sub>2</sub></b> | 3.4543 | <b>q<sub>2</sub></b> | 3.052 |
| <b>U<sub>13</sub></b> | 527.9269 | <b>U<sub>23</sub></b> | 148.2833 | <b>U<sub>33</sub></b> | 0         | <b>U<sub>43</sub></b> | 712.2349 | <b>r<sub>3</sub></b> | 2.2024 | <b>q<sub>3</sub></b> | 2.072 |
| <b>U<sub>14</sub></b> | 461.4747 | <b>U<sub>24</sub></b> | 82.5336  | <b>U<sub>34</sub></b> | -298.4344 | <b>U<sub>44</sub></b> | 0        | <b>r<sub>4</sub></b> | 4.8274 | <b>q<sub>4</sub></b> | 4.196 |

\*Agua (1), Butanol (2), Ácido acético (3), Acetato de butilo (4)

Tabla 3. Datos experimentales para determinación de condiciones de equilibrio

| Ensayo | % P <sub>CAT</sub> | R   | T °K   | P <sub>CAT</sub> g | Fracción molar   |                   |                   |                   | Actividades      |                   |                   |                   |
|--------|--------------------|-----|--------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|        |                    |     |        |                    | X <sub>H2O</sub> | X <sub>AcAc</sub> | X <sub>BuOH</sub> | X <sub>BuAc</sub> | a <sub>H2O</sub> | a <sub>AcAc</sub> | a <sub>BuOH</sub> | a <sub>BuAc</sub> |
| 1      | 0.5                | 0.5 | 346.15 | 5.8197             | 0.2056           | 0.0584            | 0.3813            | 0.3546            | 0.7396           | 0.0525            | 0.4030            | 0.4754            |
| 2      | 0.5                | 1   | 346.15 | 6.0379             | 0.2750           | 0.1572            | 0.1350            | 0.4326            | 0.9134           | 0.1444            | 0.1421            | 0.6066            |
| 3      | 0.5                | 2   | 346.15 | 6.2979             | 0.2667           | 0.3590            | 0.0268            | 0.3474            | 0.6890           | 0.3313            | 0.0277            | 0.5803            |
| 4      | 0.5                | 0.5 | 353.15 | 5.8173             | 0.2253           | 0.0529            | 0.3705            | 0.3511            | 0.7886           | 0.0470            | 0.3905            | 0.4743            |
| 5      | 0.5                | 1   | 353.15 | 6.0306             | 0.2680           | 0.1465            | 0.1445            | 0.4409            | 0.8958           | 0.1371            | 0.1523            | 0.6034            |
| 6      | 0.5                | 2   | 353.15 | 6.3152             | 0.2601           | 0.3491            | 0.0300            | 0.3606            | 0.6845           | 0.3265            | 0.0308            | 0.5819            |
| 7      | 0.5                | 0.5 | 360.15 | 5.3181             | 0.2089           | 0.0563            | 0.3657            | 0.3690            | 0.7396           | 0.0517            | 0.3862            | 0.4842            |
| 8      | 0.5                | 1   | 360.15 | 6.024              | 0.2517           | 0.1525            | 0.1374            | 0.4582            | 0.8543           | 0.1474            | 0.1443            | 0.6088            |
| 9      | 0.5                | 2   | 360.15 | 6.303              | 0.2545           | 0.3793            | 0.0307            | 0.3354            | 0.6401           | 0.3564            | 0.0315            | 0.5518            |
| 10     | 0.5                | 0.5 | 346.15 | 11.661             | 0.1956           | 0.0523            | 0.3773            | 0.3746            | 0.7277           | 0.0479            | 0.4004            | 0.4901            |
| 11     | 1                  | 1   | 346.15 | 12.05              | 0.2747           | 0.1525            | 0.1344            | 0.4382            | 0.9214           | 0.1405            | 0.1414            | 0.6101            |
| 12     | 1                  | 2   | 346.15 | 12.576             | 0.2637           | 0.3617            | 0.0281            | 0.3463            | 0.6819           | 0.3342            | 0.0290            | 0.5783            |
| 13     | 1                  | 0.5 | 353.15 | 11.636             | 0.1873           | 0.0486            | 0.3940            | 0.3699            | 0.6901           | 0.0450            | 0.4173            | 0.4798            |
| 14     | 1                  | 1   | 353.15 | 12.046             | 0.2533           | 0.1392            | 0.1363            | 0.4711            | 0.8906           | 0.1343            | 0.1437            | 0.6207            |
| 15     | 1                  | 2   | 353.15 | 12.602             | 0.2356           | 0.3627            | 0.0294            | 0.3722            | 0.6335           | 0.3459            | 0.0299            | 0.5811            |
| 16     | 1                  | 0.5 | 360.15 | 11.641             | 0.1826           | 0.0477            | 0.3935            | 0.3759            | 0.6686           | 0.0449            | 0.4171            | 0.4815            |
| 17     | 1                  | 1   | 360.15 | 12.061             | 0.2585           | 0.1359            | 0.1357            | 0.4698            | 0.8933           | 0.1313            | 0.1429            | 0.6173            |
| 18     | 1                  | 2   | 360.15 | 12.605             | 0.2437           | 0.3569            | 0.0305            | 0.3688            | 0.6468           | 0.3399            | 0.0310            | 0.5766            |
| 19     | 2                  | 0.5 | 346.15 | 23.268             | 0.1904           | 0.0514            | 0.3917            | 0.3663            | 0.7073           | 0.0470            | 0.4150            | 0.4805            |
| 20     | 2                  | 1   | 346.15 | 24.155             | 0.2050           | 0.1299            | 0.1538            | 0.5111            | 0.7985           | 0.1333            | 0.1642            | 0.6358            |
| 21     | 2                  | 2   | 346.15 | 25.189             | 0.2520           | 0.3611            | 0.0350            | 0.3516            | 0.6625           | 0.3366            | 0.0360            | 0.5744            |
| 22     | 2                  | 0.5 | 353.15 | 23.193             | 0.1861           | 0.0495            | 0.3919            | 0.3723            | 0.6873           | 0.0460            | 0.4153            | 0.4819            |
| 23     | 2                  | 1   | 353.15 | 24.081             | 0.1867           | 0.1490            | 0.1357            | 0.5284            | 0.7304           | 0.1593            | 0.1525            | 0.6341            |
| 24     | 2                  | 2   | 353.15 | 24.147             | 0.2345           | 0.3643            | 0.0306            | 0.3704            | 0.6299           | 0.3474            | 0.0311            | 0.5788            |
| 25     | 2                  | 0.5 | 360.15 | 23.275             | 0.1968           | 0.0493            | 0.3874            | 0.3663            | 0.7301           | 0.0447            | 0.4105            | 0.4824            |
| 26     | 2                  | 1   | 360.15 | 24.166             | 0.2228           | 0.1394            | 0.1263            | 0.5113            | 0.8215           | 0.1430            | 0.1336            | 0.6394            |
| 27     | 2                  | 2   | 360.15 | 25.204             | 0.2208           | 0.3722            | 0.0244            | 0.3824            | 0.5976           | 0.3615            | 0.0246            | 0.5802            |

%P<sub>CAT</sub> - porcentaje en peso de catalizador correspondiente a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en equivalentes ácidos de Lewatit K-2431. R - relación molar de alimentación Ac/BuOH, P<sub>CAT</sub> - peso de resina de intercambio.

En la Figura 4 se observa el comportamiento de la constante de equilibrio respecto de la carga de catalizador y la relación inicial de reactivos ácido/alcohol cargados al reactor. No se observa una dependencia notoria respecto de la carga de catalizador utilizada en los ensayos; sin embargo, se advierte una fuerte incidencia de la relación molar inicial AcAc/BuOH. Este comportamiento había sido reportado anteriormente por Lee [25] y Liu [30] en estudios de esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes, utilizando una resina de intercambio catiónico como catalizador.

Esto indica que la constante de equilibrio obtenida tiene un carácter aparente, debido a la complejidad y dificultad en el estudio de las interacciones físico-químicas presentes en el sistema reactivo (inmiscibilidad, adsorción selectiva, dimerización del ácido, matriz polimérica iónica, etc.), y la imposibilidad de conocer con precisión las concentraciones de los componentes dentro del sólido hinchado.

Los datos obtenidos indican que la constante de equilibrio aumenta con el incremento en la relación inicial ácido/alcohol. Como se observa en el diagrama de equilibrio líquido-líquido de la mezcla cuaternaria (Figura 5), el ácido aumenta la solubilidad de los componentes orgánicos con el agua. Al aumentar la solubilidad en el sistema reactivo, disminuye la resistencia para la difusión dentro de la matriz del catalizador (enriquecida principalmente con agua) para el ingreso del butanol y el ácido, y la salida del acetato.

Para determinar la influencia de la temperatura sobre la constante de equilibrio, se puede hacer uso de la expresión Van't Hoff:

$$\frac{\partial \ln K_{EQ}}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (17)$$

Si se considera al cambio de energía estándar de la reacción  $\Delta H^0$ , independiente de la temperatura (constante) para el pequeño intervalo estudiado, la integración de la ecuación, conduce a:

$$\ln \frac{K_{EQ}}{K_{EQ}^0} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad (18)$$

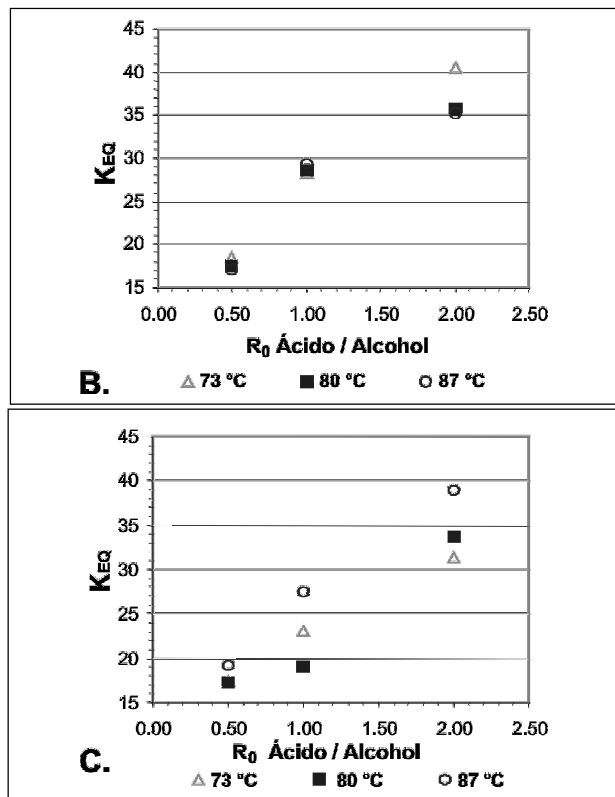
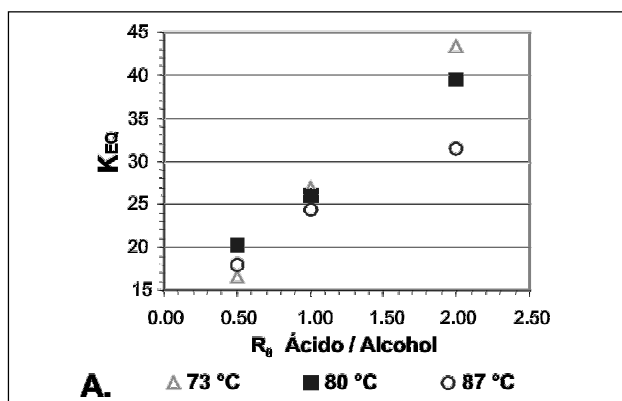


Figura 4. Variación de  $K_{EQ}$  respecto de la razón inicial de reactivos AcAc/BuOH, con diferentes cargas de catalizador Lewatit K-2431. A) 0.5% B) 1% C) 2%

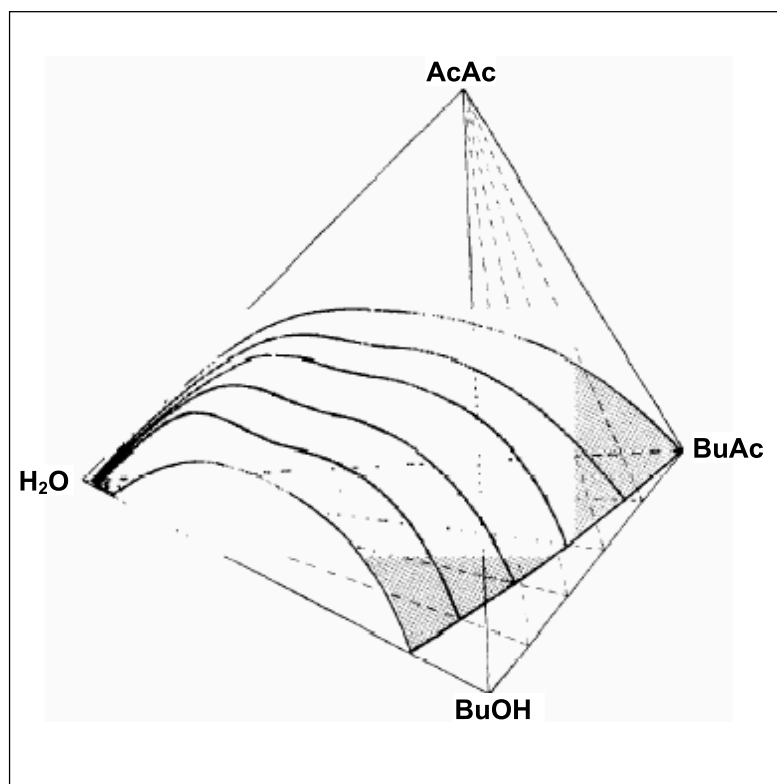


Figura 5. Representación de la superficie de Solubilidad en el equilibrio líquido-líquido a 25 °C y 1 atm, determinada por Bevia et al., 1984.

Para dar un mejor estimativo de la variación de la constante de equilibrio, en un intervalo más amplio de temperaturas, se siguió el procedimiento descrito por Song et al., 1998, para el sistema del acetato de metilo, usando una resina de intercambio (Amberlyst 15W) como catalizador. En este se sugiere la inclusión de datos de condiciones de equilibrio reportados en la literatura, a temperaturas diferentes a las estudiadas, para lograr una correlación más eficiente de los datos experimentales. Venimadhavan et al., 1999, realiza una reinterpretación de los datos reportados por Leyes y Othmer, 1945, en la esterificación de ácido acético y butanol, obteniendo el valor de las constantes de equilibrio a 100 y 120°C respectivamente. En este trabajo se utilizaron la ecuación de UNIQUAC y los mismos parámetros descritos en la Tabla 2.

La Figura 6 presenta los valores del logaritmo de la constante de equilibrio en función del inverso de la temperatura absoluta, para todos los ensayos realizados (representados por los puntos promedio de mínima desviación, a cada temperatura), y los datos reportados en la literatura. La pendiente de la ecuación corresponde a:

$$\frac{\Delta H^0}{R} = 2685 \text{ } ^\circ\text{K} \quad (19)$$

Con un valor de la constante universal de los gases  $R$  de 1.987 Cal/mol  $^\circ\text{K}$ , se obtiene un valor de cambio de energía de reacción  $\Delta H^0 = -5.335$  Kcal/mol. La dependencia del cambio en la energía estándar de Gibbs para la reacción está dada por:

$$\ln K_{EQ} = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad (20)$$

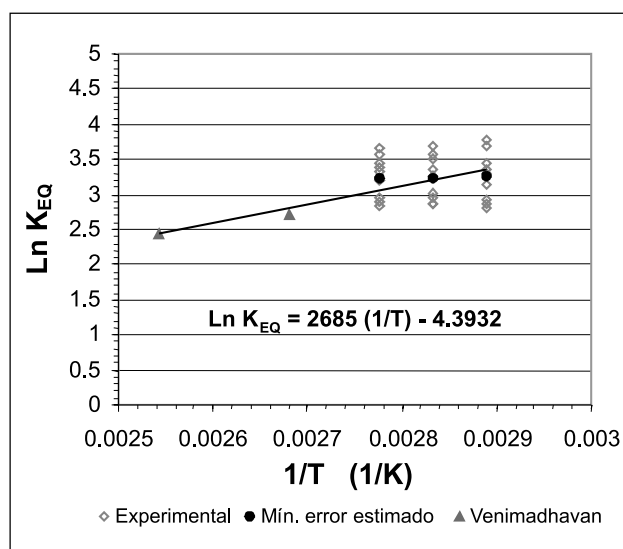


Figura 6. Variación de la constante de equilibrio de reacción con el recíproco de la temperatura

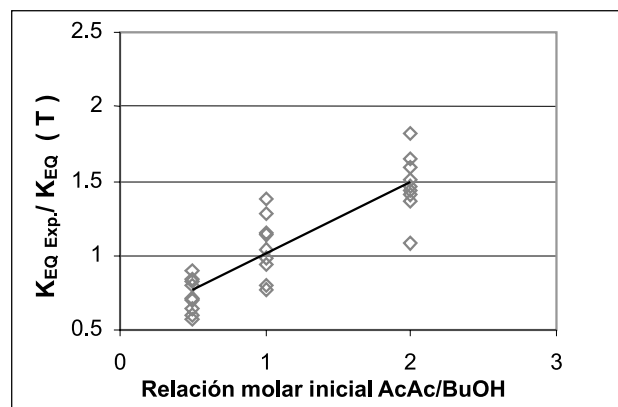


Figura 7. Variación de la constante de equilibrio respecto de la carga molar inicial de reactivos

El estimativo de la energía libre promedio para el intervalo de temperaturas estudiado, corresponde a  $\Delta G^0 = -1.874$  Kcal/mol. Estos valores concuerdan con lo reportado para reacciones de esterificación similares (Grogging, 1958; Leyes y Othmer, 1945; Loning et al., 2000).

Para analizar el efecto de la relación inicial de alimentación sobre la constante de equilibrio, de forma independiente a la temperatura, se evaluó la relación entre la constante experimental y la calculada por la ecuación 18 ( $K_{EQ \text{ Exp}} / K_{EQ} (T)$ ). La Figura 7 muestra la dependencia de esta relación respecto de la razón molar inicial de reactivos, que en el intervalo estudiado puede ser interpretada a través de una expresión lineal. La expresión final para el cálculo de la constante de equilibrio es:

$$K_{EQ} = [0.489650 \times (AcAc / BuOH)_0 + 0.518675] \times \text{Exp} \left( \frac{2685}{T(K)} - 4.3932 \right) \quad (21)$$

## Conclusiones y resultados

Se verificó la utilidad de la resina Bayer® Lewatit K-2431 como catalizadores en la esterificación de ácido acético y n-butanol en fase líquida. Este sólido presenta conversiones cercanas a las obtenidas usando ácido sulfúrico como catalizador, con las ventajas asociadas a su fácil manipulación, almacenamiento, disposición y recuperación.

Se pudo reconocer el fenómeno de adsorción selectiva de los componentes sobre la matriz de la resina, y se comprobó su efecto sobre las condiciones de equilibrio químico para diferentes cargas iniciales de ácido acético y n-butanol en el reactor. Este comportamiento sugiere realizar un estudio más profundo de los fenómenos adsorptivos presentes entre los componentes de la mezcla reactiva y la matriz polimérica del catalizador.

Con los datos experimentales y algunos reportados por otros autores; y utilizando un modelo no ideal (UNIQUAC) para representar el sistema multicomponente, se realizó el cálculo de la energía libre y la entalpía, estándares de la esterificación, las cuales corresponden con lo esperado para este tipo de reacciones.

Finalmente, se presenta una expresión que permite evaluar la constante de equilibrio químico, de carácter aparente, donde se toman en cuenta los efectos térmicos y los asociados al equilibrio de fases, líquido-polímero, del sistema reactivo, lo cual permite obtener valores similares a los reportados en otros estudios.

## Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias a la colaboración de Colciencias y la Universidad Nacional de Colombia, quienes han financiado la investigación bajo el proyecto Ref: 1101-05-035-99.

## Bibliografía

- Al-Saadi, A.; Jefreys, G. "Esterification of butanol in a two-phase liquid/liquid system". *AIChE Journal* 27 : 754-773, 1981
- Altiokka, M.; Çýtak, A. "Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst". *Appl. Catalysis A: General* 239 : 141-148, 2003.
- Anasthas, H.; Gaikar, V. "Removal of acetic acid impurities from ethyl acetate by adsorption on ion exchange resins". *Separation Science and Technology*, 36(12), 2.623-2.646, 2001.
- Armor, J. N. "Overcoming equilibrium limitations in chemical processes". *Appl. Catalysis A: General* 222 : 91-99, 2001.
- Baba, T.; Ono, Y. "Heteropolyacids and their salts supported on acidic ion-exchange resin as highly active solid-acid catalysts". *Applied Catalysis*, 22 : 321-324, 1986
- Bayer AG. "Catalysis and chemical processing with Lewatit®. Technical Information". Leverkusen - Germany, 2001.
- Bayer AG. "Bayer Catalyst K 2431 Product Information". Leverkusen - Germany, 2001.
- Bevia, F. et al. "Quaternary liquid-liquid equilibrium: water - acetic acid - butanol - n-butyacetate at 25°C". *Fluid Phase Equilibria*, 18 : 171-183, 1984.
- Bianchi, C. et al. "A new method to clean industrial water from acetic acid via esterification". *Applied Catalysis B: Environmental* 40 : 93 - 99, 2003.
- Bourbigou, H.; Magna, L. "Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182-183 : 419-437, 2002.
- Choudhary, V. et al. "Selective esterification of tert-butanol by acetic acid anhydride over clay supported  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{InCl}_2$  catalysts". *Catalysis Communications* 2 : 57 - 61, 2001.
- Chu, W. et al. "Design and Elaboration of New Solid Acids for the Synthesis of Butylacetate". *Catalysis Today*, 90 : 349 - 353, 2004.
- Dhanuka, V. R. et al. "Kinetics of liquid phase esterification of carboxylic acid with alcohols in the presence of acid catalysts". *Chem. Eng. Sci.* Vol. 32, pp 551-556, 1977.
- Di Girolamo, M.; Marchionna, M. "Acidic and basic ion exchange resins for industrial applications". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 177 : 33-40, 2001.
- El-Sharkawy, E., Al-Shihry, S. "Preparation of Butyl Acetate Using Solid Acid Catalysts: Textural and Structural Characterization". *Materials Letters* 58 : 2.122-2.127, 2004.
- Esquivel, M.; Bernardo-Gil, M. "Liquid-liquid equilibria for the systems water - alcohols - acetic acid". *Fluid Phase Equilibria*, 57 : 307-316, 1990.
- Gangadwala, J. et al. "Esterification of Acetic Acid with Butanol in the presence of Ion-exchange resins as Catalysts". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. (42) : 2.146-2.155, 2003.
- Gangadwala, J. et al. "Production of Butyl Acetate By Catalytic Distillation: Process Design Studies". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. (43) : 136-143, 2004.
- Groggins, P. Unit Processes in organic synthesis. Mc. Graw-Hill Book Co, New York, 1958.
- Hanika, J.; et al. "Multi-functional trickle bed reactor for Butylacetate Synthesis". *Catalysis Today*, Vol. 79-80 : 83 - 87, 2003.
- Hanika, J.; Kolena, J.; Smejkal, Q. "Butylacetate via reactive distillation - modelling and experiment". *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 54; 5.205-5.209, 1999.
- Harmer, M.; Sun, Q. "Solid acid catalysis using ion-exchange resins". *Appl. Catalysis A: General*, 221: 45-62, 2001.
- Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. "Advances in liquid-phase organic reactions using heteropolyacid and clay". *Micro. and Meso. Mat.* 21: 227-233, 1998.
- Kirk, R.; Othmer, D. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4ª Ed., John Wiley & Sons Inc, 1998.
- Lee, M. et al. "Kinetics of Catalytic Esterification of Acetic Acid and Amyl Alcohol over Dowex". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. (39) : 4.094-4.099, 2000.
- Lee, M. et al. "Simultaneous Chemical and Phase Equilibria for Mixtures of Acetic Acid, Amyl alcohol, Amyl Acetate, and Water". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. (39) : 4.383-4.391, 2000.
- Lee, M. et al. "Kinetics of Catalytic Esterification of Propionic Acid and n-Butanol over Amberlyst 35". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. (41) : 2.882-2.887, 2002.
- Leyes, C.; Othmer D. "Continuous Esterification of Butanol and Acetic Acid, Kinetic and Distillation Considerations". *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.*; Vol. 41: 157-196, 1945.
- Liu, O.; Chen, H. "Modeling of esterification of acetic acid with n-butanol in the presence of  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  coupled pervaporation". *Journal of Membrane Science* 196 : 171-178, 2002.
- Liu, W. T.; Tan, C. S. "Liquid-phase esterification of propionic acid with n-butanol". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 40: 3.281-3.286, 2001.
- Löning S.; Horst C.; Hoffmann U. "Theoretical Investigation on the quaternary system n-butanol, butyl acetate, acetic acid and water". *Chem. Eng. Tech.*, Vol. (23), No. (9) : 789-793, 2000.
- Ma, Y. et al. Zeolite-catalyzed esterification I. "Synthesis of acetates, benzoates and phthalates". *Applied Catalysis A: General* 139 : 51-57, 1996.



Mazzotti, et al. "Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins". Ind. Eng. Chem. Res. Vol. (36) : 3-10, 1997.

Orjuela, A. et al. "Estudio de la síntesis de acetato de butilo - 1. Selección del catalizador". Ingeniería e Investigación, Publ. Fac. Ing. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Vol. (45) : 50-60, 2004.

Orjuela, A. et al. "Evaluación de resinas de intercambio comerciales como catalizadores en reacciones de esterificación". NOOS, Revista Depto. Ciencias, UN-Manizales, No. 14, 157-169, 2001.

Orjuela, A. "Evaluación de un sistema de destilación reactiva a nivel de planta piloto en reacciones de esterificación". Proyecto de grado de maestría en Ing. Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2003.

Santacesaria, E. "Acetic acid Esterification catalyzed by mordenite". Notes Journal of Catalysis Vol. 85 : 519-520, 1984.

Smejkal, Q.; Soos, M. "Comparison of computer simulation of reactive distillation using ASPEN PLUS and HYSYS software". Chem. Eng. and Proc., Vol. 41, 413-418, 2002.

Song, W. et al. "Measurement of Residue Curve Maps and Heterogeneous Kinetics in Methyl Acetate Synthesis". Ind. Eng. Chem. Res. Vol. (37): 1.917-1.928, 1998.

Steinigeweg, S.; Gmehling, J. "n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic

Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies". Ind. Eng. Chem. Res., 41, 5.483-5.490, 2002.

Tanabe, K.; Hölderich, W. "Industrial application of solid acid-base catalysis". Appl. Catalysis A: General, 181 : 399 - 434, 1999.

Venimadhavan, G. et al. "A novel distillate policy for batch reactive distillation with application to the production of butyl acetate". Ind. Eng. Chem. Res. Vol. (38) : 714-722, 1999.

Wang, S. et al. "Control of a Reactive Distillation Column in the Kinetic Regime for the Synthesis of n-butyl Acetate". Ind. Eng. Chem. Res. Vol. (42) : 5.182-5.194, 2003.

Wasykiewicz, S., Ung, S. "Global phase stability analysis for heterogeneous reactive mixtures and calculation of reactive liquid-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria". Fluid Phase Equilibria 175, No. 1-2 : 253-272, 2000.

Xu, Z.; Chuang, K. "Kinetics of Acetic Acid Esterification over Ion Exchange Catalysts". The Canadian Jour. of Chem. Eng. Vol (74): 493-500, 1996.

Zhicai, Y.; Xianbao, C.; Jing, G. "Esterification-Distillation of Butanol and Acetic Acid". Chem. Eng. Sci. Vol. (53) : 2.081-2.088, 1998.

## Grupos de Investigación de la Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá



| Nombre                                                                 | Sigla y Web                                | Departamento           |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------|
| Poscosecha de Productos Agrícolas de la UN                             | fvillamizard@unal.edu.co                   | Ingeniería Agrícola    |
| Grupo de Investigación en geotecnia de la UNC                          | GIGUN www.ing.unal.edu.co/~gigun           | Ingeniería Civil       |
| Bioensayos y control de contaminación Acuática                         | ANKI hmgarcial@unal.edu.co                 | Ingeniería Civil       |
| Grupo de Investigación en Materiales                                   | jggomezcc@unal.edu.co                      | Ingeniería Civil       |
| Grupo de Investigación en Ingeniería de Recursos Hídricos              | GIREH gruiirh_bog@unal.edu.co              | Ingeniería Civil       |
| Grupo de Investigación en Analisis y Diseño                            | Fernando Spinel faspinelg@unal.edu.co      | Ingeniería Civil       |
| Grupo de Investigación sobre la adquisición de señales                 | PASS-UN www.paas.unal.edu.co               | Ingeniería Eléctrica   |
| Grupo de Microelectrónica de la UNC                                    | GMUN www.gmun.unal.edu.co                  | Ingeniería Eléctrica   |
| H2DG5                                                                  | Luis Machado lemachadoh@unal.edu.co        | Ingeniería Eléctrica   |
| Grupo de Investigación en Compatibilidad Electromagnética              | fjromanc@unal.edu.co                       | Ingeniería Eléctrica   |
| Control Inteligente de Sistemas                                        | CIS www.ing.unal.edu.co/~cis               | Ingeniería Eléctrica   |
| Grupo de Investigación del Sector Eléctrico Colombiano                 | GRISEC grisec_fibog@unal.edu.co            | Ingeniería Eléctrica   |
| Investigación en Gestión, Productividad y Competitividad               | BIOGESTION www.biogestion.unal.edu.co      | Ingeniería Industrial  |
| Grupo COMPLEXUX                                                        | COMPLEXUX dis.unal.edu.co/grupos/complexux | Ingeniería Industrial  |
| Grupo de Investigación en Bases de Datos UNBD                          | UNBD dis.unal.edu.co/grupos/unbd           | Ingeniería de Sistemas |
| G.I. en Procesamiento de Imágenes y Computación Gráfica                | OHWAHA dis.unal.edu.co/~ohwaha             | Ingeniería de Sistemas |
| G.I. en Telecomunicaciones de Teleinformática                          | GITUN www.gitun.unal.edu.co                | Ingeniería de Sistemas |
| Grupo de Investigación Eidos                                           | EIDOS dis.unal.edu.co/grupos/eidos         | Ingeniería de Sistemas |
| Grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos                               | GPQB www.ing.unal.edu.co/~gpqb             | Ingeniería Química     |
| Grupo de Investigación en Análisis de Fallas, Integridad y Superficies | AFIS eespejom@unal.edu.co                  | Ingeniería Mecánica    |
| Grupo de Investigación en Conversión y Transferencia de Energía        | Helmer Acevedo G. hracevedo@unal.edu.co    | Ingeniería Mecánica    |