

# Estudio de la síntesis de acetato de butilo

## 1. Selección del catalizador

Álvaro Orjuela\*, Fernando Leiva\*, Alejandro Boyacá\*,  
Gerardo Rodríguez\*, Luis Carballo\*

### Study of the butyl acetate synthesis - 1. Catalyst selection

#### RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio de selección, a escala de laboratorio, sobre ocho agentes catalíticos para la reacción de esterificación de ácido acético y butanol (siete resinas de intercambio catiónico y una matriz zeolítica). Tomando en cuenta algunos parámetros fisicoquímicos, como los pretratamientos requeridos para la activación, la acidez, la resistencia térmica, el desempeño en reacción, etc., se encontró que las resinas de intercambio macroporosas son los catalizadores más eficientes, específicamente la resina Lewatit K-2431.

#### PALABRAS CLAVES

Resinas de intercambio, esterificación, acetato de butilo, zeolita beta.

#### ABSTRACT

In this work, a laboratory scale selection study over eight catalytic agents was made, in the acetic acid and butyl alcohol esterification reaction (seven ion exchange resins and a zeolytic solid). Considering some physicochemical characteristics as the activation pre-treating requirements, acidity, thermal stability, reaction performance, etc., it was found that macroporous ion exchange resins are the most efficient catalysts, especially Lewatit K-2431 resin.

#### KEYWORDS

Ion exchange resins, esterification, butylacetate, beta zeolite.

\* Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia.

## INTRODUCCIÓN

La producción de ésteres es bien conocida desde hace tiempo y sus aplicaciones se han diversificado en los últimos años. En general, los ésteres se sintetizan en fase líquida con catalizadores ácidos homogéneos (Oleum,  $H_2SO_4$ , HCl, ácido *p*-Toluen-sulfónico, etc.) o heterogéneos (resinas de intercambio, zeolitas, etc.), a temperaturas moderadas (40 – 140 °C), presión atmosférica y operación por lotes o semi-continua [1, 9, 11, 12, 13, 15, 18, 24]. En particular el acetato de *n*-butilo se usa como solvente de pinturas, en la industria de cosméticos y fragancias, etc. [9, 17, 18, 20].

En el presente estudio se establece la viabilidad de utilizar resinas de intercambio catiónico, como catalizadores para esterificación, a través del seguimiento por cromatografía de gases de la reacción (en fase líquida) de ácido acético y *n*-butanol en un proceso por lotes. Los catalizadores usados en este estudio se escogieron tomando como base la literatura ya referenciada, y algunos disponibles en el mercado local. Así mismo, se realiza una comparación entre los catalizadores empleados, con base en sus características fisicoquímicas y su rendimiento en reacción.

Las resinas poliméricas sufren el fenómeno de hinchamiento; una porción del componente líquido se absorbe en la matriz porosa del sólido hasta alcanzar el equilibrio con la fase líquida. En una mezcla multi-componente, todas las sustancias se absorben en diferente grado; así, se produce una absorción selectiva, que resulta en una distribución de los componentes entre las dos fases. En el sistema reactivo que involucra la esterificación, se ha reconocido que el hinchamiento es fundamentalmente selectivo al agua, seguido en forma decreciente por el alcohol, el ácido y el éster [15, 24]. En esta aplicación, el hinchamiento selectivo permite una relación de reactivos a sitios activos, muy diferente de la obtenida con catalizadores homogéneos; además, la composición del líquido dentro y fuera del sólido es, en general, bien distinta. Cuando la matriz es particularmente selectiva y, como en el caso de la esterificación, tiende a remover uno de los productos de reacción, de la matriz sólida, la velocidad de la reacción inversa disminuye y se evitan reacciones secundarias, por lo que la conversión y la selectividad se ven mejoradas [15]. El uso de resinas ácidas, como catalizador, ha sido ampliamente

referenciado en eterificación y esterificación [1, 6, 12, 19, 25, 28, 29, 30]. También se reconoce la utilidad de algunas zeolitas como agentes catalíticos que promueven la esterificación [14].

## METODOLOGÍA

Se evaluaron siete resinas de intercambio catiónicas comerciales, de carácter ácido, con grupo funcional ácido sulfónico ( $-SO_3H$ ) y matriz de Estireno-diVinilBenceno (E-DVB) entrecruzada (tabla 1) y una matriz zeolítica (zeolita- $\beta$  descrita en la tabla 2). Las resinas que se obtuvieron en forma sódica (forma iónica  $Na^+$ ), se llevaron a su forma ácida ( $H^+$ ), con una solución acuosa de HCl al 8% de peso durante 24 horas. Después de la activación se realizaron lavados con agua desionizada hasta pH neutro en la solución de lavado. Por su parte, el proceso de activación de la zeolita se realizó por tratamiento térmico del sólido comercial a las condiciones descritas en la tabla 3.

Los catalizadores se secaron antes de usarse en reacción y se les determinó la capacidad de intercambio Cl (tablas 1 y 2), con el procedimiento descrito en la literatura [2, 17]. La evaluación en reacción se realizó en un sistema como el mostrado en la figura 1. Las condiciones de reacción y operación para evaluar los

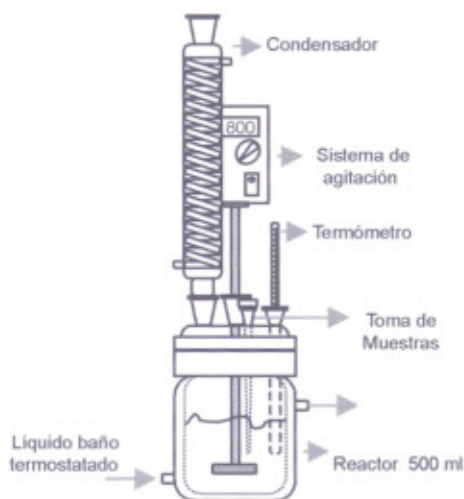


Figura 1. Sistema de reacción por lotes.

Tabla 1. Características de las resinas de intercambio iónico comerciales<sup>†</sup>

Resina	Amberlyst 15 Dry <sup>®</sup>	Amberlyst 31 Wet <sup>®</sup>	Amberlyst 36 Dry <sup>®</sup>	Lewatit S - 100 <sup>®</sup>	Lewatit K - 2431 <sup>®</sup>	Dowex Marathon C <sup>®</sup>	Dowex 50W <sup>®</sup>
Matriz	MP*	Gel	MP	Gel	MP	Gel	Gel
Forma iónica	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
Cl	4,70 eq/kg	4,80 eq/kg (± 1,35 eq/l)	5,45 eq/kg	2,0 eq/l	1,2 eq/l	2,0 eq/l	1,8 eq/l
% agua	≤1,5	63 - 67	≤1,65	42 - 48	60 - 65	42 - 46	48 - 54
T <sub>MAX</sub> operación °C	130	130	150	120	130	120	120
ρ g/ml	> 1	> 1	> 1	1,28	> 1	1,26	1,22
ρ <sub>EMPAQUE</sub> kg/m <sup>3</sup>	600	770	600	850	720 - 820	820	800
D <sub>p</sub> mm	0,3 - 1,18	0,55 - 0,7	0,3 - 1,18	0,41 - 0,53	0,56 - 0,66	0,535 - 0,635	0,42 - 1,2
Área (BET) m <sup>2</sup> /g	45	-	≥ 25	-	25	-	-
Tamaño de poro nm	24	-	≥ 20	-	40	-	-
Apariencia (esferas)	Opaca	Opaca, oscura	Negra	Ámbar brillante	Beige opaca	Ámbar brillante	Opaca
Cl medida eq/ kg <sub>R, SECA</sub>	5,16	4,49	5,72	3,19	4,57	3,47	5,23
eq/ kg <sub>R</sub>	5,08	1,57	5,63	1,75	1,69	1,95	2,56

<sup>†</sup> Información reportada por los fabricantes [3,4,7,8,21,22,23]

\* Macroporosa (macrorreticular).

catalizadores se establecieron con base en las reportadas en la literatura [6, 9, 12, 18, 24, 27, 29]; relación molar inicial de reactivos ácido/alcohol 1:1, temperatura de reacción 80 °C, carga de catalizador correspondiente, en equivalentes ácidos, a 2% p/p de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; velocidad de agitación 800 rpm. El seguimiento de la reacción se hizo por cromatografía de gases, utilizando una columna de Poropak Q.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos de acidez evaluada experimentalmente se presentan en las tablas 1 y 2. Los mayores valores (por peso seco) corresponden a Amberlyst 36, Dowex 50W, y Amberlyst 15, seguidos por K-2431 y Amberlyst 31.

Tabla 2. Características de la zeolita β comercial

Tipo	Zeolita β-NH <sub>3</sub> Ref. (CP-814E-22)
Proveedor	Zeolyst International Co.
Relación [Si/Al]	16
Área superficial (Método t)	674,93 m <sup>2</sup> /g
Volumen de microporo	0,169 cc/g
Área de microporo	425,87 m <sup>2</sup> /g
Morfología	Canales tridimensionales con aberturas helicoidales de doce anillos de 0,76 x 0,64 nm
Cl medida	0,86 eq/kg <sub>R, SECA</sub>

Tabla 3. Tratamiento térmico para activación de zeolita β comercial

T <sub>inicial</sub> °C	T <sub>final</sub> °C	Vel. de cal. °C/min.	Tiempo mín.
17	20	3	-
20	110	2	-
110	110	-	90
110	350	2	-
350	350	-	30
350	450	2	-
450	450	-	180
450	Ambiente	-	-

Las resinas activadas desde la forma Na<sup>+</sup> tienen menor acidez; el proceso de activación fue más efectivo sobre la resina Marathon C. Por su parte, la zeolita presenta la menor Cl de los catalizadores evaluados. En general, las matrices macroporosas poseen valores de acidez mayores. La resina K-2431 tiene acidez intermedia, pero el mayor tamaño de poro. Comparando la Cl por peso húmedo se nota que los valores de Amberlyst 31, S-100 y K-2431, y Marathon C resultan del mismo orden de magnitud, debido a su contenido inicial de humedad.

En las figuras 2 - 6 se presenta el desempeño en reacción con los catalizadores evaluados. Se observa que

la conversión es mayor con el catalizador homogéneo, por la disponibilidad y movilidad de los sitios activos en el medio de reacción. Con  $H_2SO_4$  se logra una conversión de 70%. Las resinas alcanzan una conversión máxima alrededor de 61%, siendo mayor para Amberlyst 36, S-100 y Marathon C (tiempo > 5 h). Esto debido a que la resina Amberlyst 36 presenta mayor capacidad de intercambio.

El desempeño de la S-100 y Marathon C puede ser causado por HCl, que quedó ocluido en la matriz microporosa durante la activación, el cual se liberó en el medio reactivo (agua producto de la reacción) debido al hinchamiento de la resina. Por otra parte, puede suceder que a causa de su estructura microporosa, su capacidad de hinchamiento es menor respecto de los sólidos macroporosos, disminuyendo el efecto de la dilución de los sitios ácidos (reducción de concentración de sitios ácidos en el catalizador: relación entre los equivalentes ácidos y las moles totales dentro de la fase polimérica) que sí se produce en los sólidos macroreticulados, donde se presenta una gran adsorción, especialmente de agua.

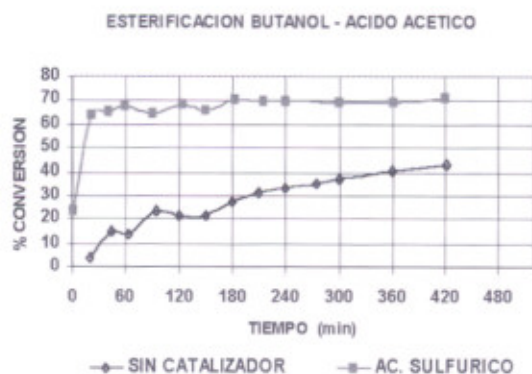


Figura 2. Conversión en reacción para operación con catalizador de  $H_2SO_4$ .

Se nota que la alta conversión y velocidad generadas con Dowex 50W (microporosa) son producto de su alta acidez, mientras que el rendimiento de Lewatit K-2431 (menor Cl) puede estar asociado a su área superficial y tamaño de poro. En el caso de la Amberlyst 31, a pesar de tener una matriz microporosa y una acidez similar a la K-2431, presenta un comportamiento

ligeramente mejor en la reacción (su proceso de manufactura involucra algunos metales y oligómeros libres sulfonados).

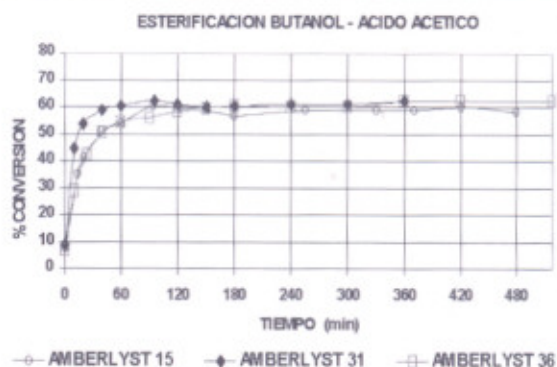


Figura 3. Conversión en reacción para operación con catalizadores tipo Amberlyst.

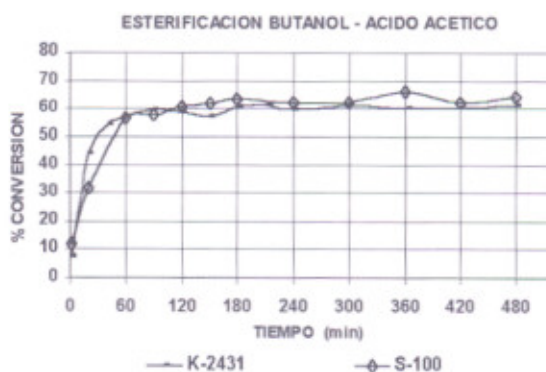


Figura 4. Conversión en reacción para operación con catalizadores tipo Lewatit.

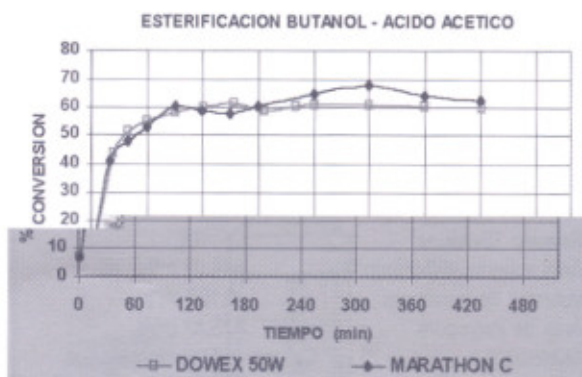


Figura 5. Conversión en reacción para operación con catalizadores tipo Dowex.

Las resinas Amberlyst 15 y 36 son ligeramente menos eficientes comparadas con la K-243 I, lo cual podría explicarse por su menor tamaño de poro (dificultad de movilidad de reactivos y productos). Sin embargo, la resina Amberlyst 36 puede trabajar en condiciones de operación más exigentes por su alta estabilidad térmica. Esta característica afecta a las resinas tipo gel, pues su temperatura máxima de operación es de 120 °C, y puede disminuir al operar en medios acuosos<sup>[16]</sup>, como en la esterificación.

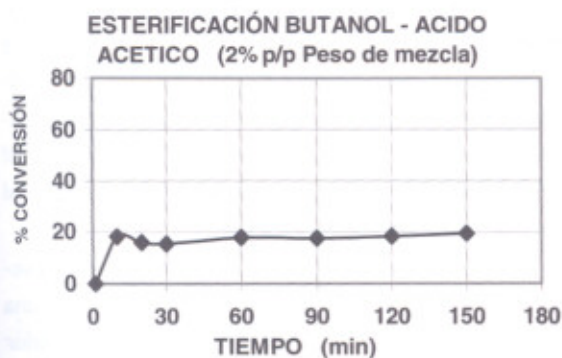


Figura 6. Conversión en reacción para operación con catalizadores tipo Zeolita-β.

A causa de la baja CI de la zeolita y de la poca disponibilidad de este sólido, se realizó la evaluación en reacción con una carga correspondiente al 2% peso de la mezcla reactiva. La zeolita-β ofrece una conversión máxima de 20% (figura 6) y en comparación con el desempeño de los otros catalizadores, se observa que debido a la mayor cantidad de grupos ácidos por unidad de masa (mayor CI) en las resinas de intercambio, el avance de reacción obtenido a un porcentaje en peso fijo de catalizador en la mezcla reaccionante es mayor que usando zeolita-β. Además, algunos autores<sup>[5, 10, 20, 29]</sup> describen la acidez de la zeolita como predominantemente del tipo Lewis, y no del tipo Brønsted, siendo esta última la que promueve las reacciones de esterificación<sup>[14, 24]</sup> (este es el caso de los grupos sulfónicos en la resina de intercambio). Para mejorar las características de la zeolita se podrían desarrollar tratamientos de aluminación o dealuminación, tratando de aumentar la densidad de sitios o su fortaleza<sup>[10, 20, 29]</sup>.

Sumado a lo anterior, las zeolitas presentaron una desventaja fundamental. En los ensayos de caracterización cromatográfica de las muestras provenientes del reactor fue visible la formación de un componente diferente de los productos esperados (menor selectividad que las resinas de intercambio). Debido a que este estudio se dirigió a seleccionar un catalizador para utilizarlo en un módulo de destilación reactiva, la elección de una zeolita (baja CI) obligaría a implementar equipos de mayor tamaño (para almacenar una mayor cantidad de catalizador), para obtener altas conversiones (altos tiempos y volúmenes de contacto de los reactivos con el catalizador).

Las resinas de intercambio catiónicas de carácter sódico (S-100 y Marathon C) presentan menor acidez que las macroporosas, y al igual que la zeolita, se hace necesario introducir mayor cantidad de masa para lograr altas conversiones. También se pudo observar que los rendimientos de reacción obtenidos con estas matrices son los menores, comparados con los demás catalizadores poliméricos. Otro inconveniente de estos sólidos reside en la temperatura máxima de operación, que resulta en general menor que para las resinas macroporosas.

La resina Dowex 50W también presenta un menor rendimiento en reacción en comparación con las macroporosas. El caso de Amberlyst 15, una resina microporosa, es particular. Según el fabricante, este sólido fue diseñado específicamente como catalizador, pero su aplicación se restringe para sistemas acuosos a temperaturas menores de 80 °C; por tanto, estos dos catalizadores fueron excluidos. Con respecto a la estabilidad térmica de las resinas macroporosas, se observa que todas cumplen los requerimientos para las condiciones de operación de la reacción en fase líquida ( $T_{MÁX} \geq 130$  °C).

Observando los avances de reacción presentados en tiempos cortos (tabla 4), en los primeros 30 minutos de reacción (tiempos de residencia característicos, en las zonas reactivas de las columnas de destilación, para sistemas reactivos similares<sup>[1, 26]</sup>), la resina K-243 I ofrece una conversión mayor de 50%, mientras que Amberlyst 36 y 15 alcanzan 45 y 46%, respectivamente. Este comportamiento se podría explicar si se considera el mayor tamaño de poro de la resina Lewatit K-243 I. Al comienzo, el catalizador seco permite el acce-

so de los reactivos a través de los poros (más rápidamente en poros de mayor tamaño), pero debido a la absorción tanto de reactivos como de productos, se generan un hinchamiento y el aumento en el tamaño de los canales (provocado principalmente por el agua), de tal manera que la accesibilidad para el flujo dentro de los poros se hace equivalente en las tres resinas, y empiezan a prevalecer la cantidad y la fortaleza de los sitios activos (CI) sobre el avance de la reacción.

Tabla 4. Porcentaje de conversión utilizando resinas de intercambio como catalizadores

Catalizador	Conversión 30 min. (%)	Conversión máxima (%)
Amberlyst 15 Dry <sup>®</sup>	46	62
Amberlyst 31 Wet <sup>®</sup>	57	62
Amberlyst 36 Dry <sup>®</sup>	46	63
Lewatit S-100 <sup>®</sup>	40	63
Lewatit K-2431 <sup>®</sup>	52	61
Dowex Marathon C <sup>®</sup>	46,5	62,5
Dowex 50W <sup>®</sup>	48	60

Tomando en cuenta lo anterior, el catalizador más promisorio fue Lewatit K-2431 que, con menor acidez, presentaba mejor desempeño en tiempos cortos debido a su estructura. Esta característica es bien importante porque disminuirá los requerimientos de retención líquida excesiva y los prolongados tiempos de operación en el equipo de destilación reactiva, disminuyendo la caída de presión y mejorando la productividad del sistema.

Al considerar el desempeño de los catalizadores, a la par con el punto de vista económico<sup>[16]</sup>, el catalizador seleccionado para la esterificación estudiada fue Lewatit K-2431.

## CONCLUSIONES Y RESULTADOS

Se verificó la utilidad de resinas de intercambio como catalizadores en la esterificación de ácido acético y *n*-butanol en fase líquida. Estos sólidos presentan conversiones y selectividades cercanas a las del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con las ventajas asociadas a su fácil manipulación, almacenamiento, disposición, recuperación y vida útil prolongada.

La zeolita β estudiada no presentó un buen desempeño como catalizador debido a su baja capacidad de intercambio, asociada a su menor acidez. También se encontró que la matriz zeolítica promueve la síntesis de un producto indeseable, no identificado, el cual fue detectado por cromatografía de gases, lo que indica una selectividad menor en la reacción.

En general, el uso de resinas tipo gel (microporosas) puede ser inconveniente debido a que la velocidad de reacción es menor respecto de las matrices macroporosas; además, presentan estabilidad térmica inferior y pueden incrementar costos o generar dificultades durante su activación (específicamente las presentes en forma Na<sup>+</sup>). Los catalizadores macroporosos Amberlyst 15, 36 y Lewatit K-2431 presentan un desempeño en reacción equivalente en tiempos prolongados de reacción, alcanzando conversiones alrededor del 61% debido principalmente a su mayor área superficial y mayor capacidad de intercambio.

En razón de que el agente catalítico que se va a seleccionar tenía como destino final su aplicación en una unidad de destilación reactiva, se escogió el catalizador que presenta el mejor desempeño en tiempos cortos de reacción, el cual corresponde a la resina Lewatit K-2431, con 52% de conversión en 30 minutos.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias a la colaboración de Colciencias y la Universidad Nacional de Colombia, las cuales financiaron la investigación con el proyecto Ref: 1101-05-035-99.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Agreda, V. *et al.*, High-Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation. *Chem. Eng. Prog.* Vol. (86): 40-46, 1990.
2. Aragón, M. Guachetá, A. *Sulfonación de una resina estireno-DivinilBencebo con SO<sub>3</sub> proveniente de oleum.* Proyecto de grado Ing. Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1999.
3. Bayer AG, Bayer Catalyst K 2431 Product Information, Leverkusen - Germany, 2001.
4. Bayer AG, Bayer Lewatit S-100 Product Information, Leverkusen - Germany, 2001.

5. Choudhary, V.; Akolekar, D., "Comparison of the acidity/site energy distribution in catalytically important zeolites", *Journal of Catalysis* 119: 525-530, 1989.
6. Civetta, N.; Orjuela, A.; Rivera, J., *Preparación y evaluación de un catalizador de carbón acidificado en destilación reactiva*. Proyecto de Grado Ing. Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1999.
7. Dow Chemical Company, Dowex HCR-W2 Product Information, Sept., USA, 1998.
8. Dow Chemical Company, Dowex Marathon C Product Information, Dec., USA, 1998.
9. Groggins, P.H., *Procesos industriales de síntesis orgánica*, Barcelona, Ed. Gustavo Gili, 1953.
10. Guisnet, M. *et al.*, Acid properties of dealuminated beta zeolites studied by IR spectroscopy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 93 (8) 1661-1665, 1997.
11. 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): 4383-4391, 2000.
12. Lee, M.; Wu, H.; Lin, H., Kinetics of catalytic esterification of acetic acid and amyl alcohol over Dowex, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. (39): 4094-4099, 2000.
13. Löning, S. *et al.*, Theoretical investigations on the Quaternary System *n*-butanol, butyl acetate, acetic acid and water, *Chem. Eng. Technol.* Vol. (23): 789-794, 2000.
14. Ma, Y. *et al.*, Zeolite-catalyzed esterification I. Synthesis of acetates, benzoates and phthalates, *Applied Catalysis A: General* 139 : 51 - 57, 1996.
15. Mazzotti, M. *et al.*, Kinetics of liquid-phase esterification catalyzed by acidic resins, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. (36): 3-10, 1997.
16. 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.
17. 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.
18. Peterson, M.; Way, J., Esterification, *Ind. and Eng. Chem.* Vol. (48): 1576-1584; 1956.
19. Pipus, G. *et al.*, Esterification of benzoic acid in microwave tubular flow reactor, *Chem. Eng. Journal* Vol. (76) : 239-245, 2000.
20. Robb, G. *et al.*, Acidity of dealuminated B-zeolites via coupled NH<sub>3</sub>-stepwise temperature programmed desorption (STPD) and FT-IR spectroscopy, *Micro. and Meso. Mat.* 20: 307 - 316, 1998.
21. Rohm and Hass Company, Ion Exchange Resin Data Sheet-Amberlyst 15 Dry, Philadelphia, USA, 1998.
22. Rohm and Hass Company, Ion Exchange Resin Data Sheet-Amberlyst 31 Wet, Philadelphia, USA, 1997.
23. Rohm and Hass Company, Ion Exchange Resin Data Sheet-Amberlyst 36 Dry, Philadelphia, USA, 1997.
24. Sánchez, F.; Rodríguez, G., Esterificación, *Ingeniería e Investigación*, Publ. Fac. Ing.; Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Vol. (9): 87-94, 1996.
25. Song, W. *et al.*, Measurement of residue curve maps and heterogeneous Kinetics in methyl acetate synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. (37): 1917-1928, 1998.
26. Tuchlenski, A. *et al.*, Reactive distillation - Industrial applications, Process design & Scale-up, *Chem. Eng. Sci.* Vol. (56): 387-394, 2001.
27. Xu, Z.; Chuang, K., Kinetics of acetic acid esterification over ion exchange catalysts, *The Canadian Jour. of Chem. Eng.*, Vol. (74): 493-500, 1996.
28. Yadav, G.D.; Kulkarni, H.B., Ion-Exchange resin catalysis in the synthesis of isopropyl lactate, *Reactive and Funct. Polymers*, Vol. (44) No. 2: 153 - 165 (13), 2000.
29. Yang, C.; Xu, Q., Aluminated zeolites B and their properties. Part 1. Aluminated zeolites B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 93 (8), 1675-1680, 1997.
30. Zhicai, Y.; Xianbao, C.; Jing, G., Esterification-Distillation of butanol and acetic acid, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. (53): 2081-2088, 1998.