

ESTERIFICACION

Francisco J. Sánchez C.
Gerardo Rodríguez N.
Departamento de Ingeniería
Química, Universidad
Nacional de Colombia
Santafé de Bogotá, D.C.
Octubre de 1995

RESUMEN

Los conceptos básicos en una reacción de esterificación ácido-alcohol, se plantean de una forma clara y concreta, incluyendo mecanismo de la reacción, efecto del alcohol y del ácido, tipos de catalizador, proporciones y forma de operación todo lo cual redundará en un buen diseño en un proceso de esterificación. Todos estos conceptos muy conocidos, son actualmente aplicados minuciosamente y detalladamente en los procesos de esterificación, algunos de ellos en investigación y otros cubiertos por el velo de patentes recientes.

INTRODUCCIÓN

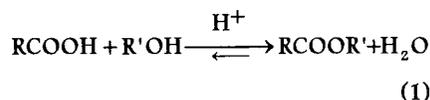
Los ésteres y procesos de obtención de los mismos son conocidos desde hace mucho tiempo⁽¹⁾. La demanda mundial de los ésteres ha crecido enormemente; adicionalmente se empiezan a utilizar ésteres muy específicos de estructura compleja para emplearlos en materiales muy definidos. También se han comenzado a obtener ésteres de materias primas antes no utilizadas, superada la dificultad para hacerlas reaccionar bajo las condiciones de esterificación tradicionales.

Los conceptos y fundamentos de las reacciones de esterificación no han cambiado; se ha profundizado en ellos y proyectado su conceptualización al diseño de procesos buscando formas más eficientes para esterificar, logrando condiciones menos drásticas, mayores conversiones y mejores selectividades.

FUNDAMENTO

Para lograr un buen diseño en la obtención de un éster, es de suma importancia la eficiencia y optimización de las diferentes variables: consumo de materias primas, consumo de energía, tiempo de proceso, menores requerimientos en los sistemas de purificación de productos y reciclo de materiales no reaccionados, disminución de productos indeseados, buena calidad y rendimiento del producto deseado.

La reacción de esterificación entre un ácido carboxílico y un alcohol, es reversible en medio ácido y termodinámicamente factible:



cuya constante de equilibrio será:

$$K_e = \frac{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{R}'\text{OH}][\text{RCOOH}]} \quad (2)$$

Como en todo sistema en equilibrio, se rige por la ecuación de Vant Hoff:

$$\frac{d(\ln K_e)}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2} \quad (3)$$

Si el ΔT no es apreciable, ΔH_R (calor de reacción) permanecerá constante. La constante de equilibrio es una función de la temperatura.

Para la mayoría de las reacciones de esterificación $\Delta H_R \approx +3$ Kcal/mol (ligeramente endotérmica), y $\Delta G \approx -2$ kcal/mol; se mejora el producido en equilibrio con el aumento en la temperatura, pero ésta llega a un tope controlado por el punto de ebullición del alcohol o del ácido, excepto si el reactor se trabaja a presión y permite incrementar la temperatura. La velocidad de reacción aumenta con el aumento de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k_r = k_o e^{(-E_a / RT)} \quad (4)$$

donde:

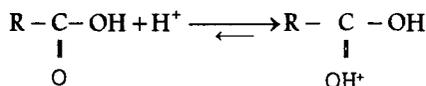
k_r = Constante de velocidad
 k_o = Factor de frecuencia
 T = Temperatura absoluta
 E_a = Energía de activación
 R = Constante de los gases ideales

Observando la ecuación (1), pueden emplearse diferentes métodos para desplazar el proceso hacia la derecha (mas no el equilibrio pues este depende únicamente de la temperatura) empleando el principio de LeChatelier:

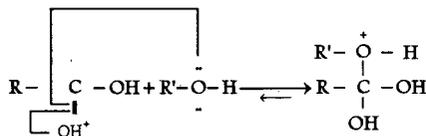
1. Eliminación de agua por destilación azeotrópica.
2. Eliminación de agua por empleo de un agente o tamices moleculares.
3. Eliminación de agua o éster por destilación.
4. Adición en exceso de uno de los reactantes (normalmente el más barato y más fácil de conseguir).

El mecanismo por el cual se sucede la reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol, en la esterificación en medio ácido, corresponde al siguiente, en el cual el grupo alcoxi del alcohol es el que se une al grupo carboxilo del ácido, correspondiendo al grupo carboxilo aportar el oxígeno del agua desplazada⁽⁴⁾:

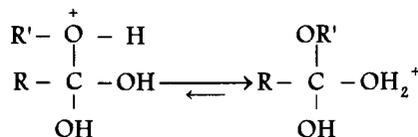
a) Protonación del ácido que aumenta la reactividad del grupo $>C=O$



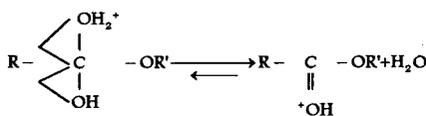
b) Ataque nucleofílico por el R'OH. El carbono del grupo carbonilo pasa de Sp^2 a Sp^3



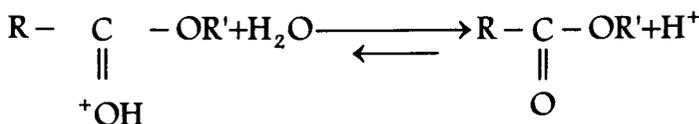
c) El protón cambia de sitio hacia uno de los grupos -OH, que son más electronegativos que el grupo -OR'



d) Liberación de H_2O (neutro) pasando el protón al grupo -OH residual



e) Liberación del protón



La estructura, peso molecular y tipo de alcohol, tienen marcada influencia en la velocidad de esterificación y grado de conversión en el equilibrio.

La reactividad disminuye en el siguiente sentido para los alcoholes: Primarios > secundarios > terciarios. También en la medida en que aumenta el peso molecular del alcohol su reactividad disminuye; adicionalmente el tipo de sustituyente en el carbono con el grupo hidroxilo, hace que el alcohol sea más o menos reactivo, por ejemplo el

$H_2 - \overset{\text{NO}_2}{\underset{|}{C}} - CH_2 - OH$ es más reactivo que el fenol ϕOH , en éste último el grupo fenilo hace que el grupo OH- se comporte como un ácido, haciendo las esterificaciones directas con fenol muy difíciles y para lograr esterificarlo se requieren catalizadores ácidos fuertes, temperaturas altas, tiempos prolongados, uso indispensable de un solvente azeotrópico (tolueno o benceno) para retirar agua; de lo contrario, los resultados que se obtienen son muy malos. En las Tablas 1, 2, y 3 pueden apreciarse estos efectos⁽²⁾.

En cuanto al ácido carboxílico, la estructura, peso molecular, tipos de sustituyentes en la cadena y cercanía de los mismos al carbono α , afectan definitivamente el carácter ácido del grupo carboxilo, lo que influye en la velocidad y rendimiento obtenido en las reacciones de esterificación.

ALCOHOL	% DE CONVERSIÓN		K _e
	1 HORA	EQUILIBRIO	
Metanol	55.59	69.59	5.24
Etanol	46.95	66.57	3.96
Propanol	46.92	66.85	4.07
Butanol	46.85	67.30	4.24
Alílico	35.72	59.41	2.18
Bencílico	38.64	60.75	2.39
Dimetilcarbinol(isopropanol)	26.53	60.52	2.35
Metiletilcarbinol(2-butanol)	22.59	59.28	2.12
Dietilcarbinol(3-pentanol)	16.93	58.66	2.01
Metilhexilcarbinol(2-octanol)	21.19	62.03	2.67
Dialilcarbinol	10.31	50.12	1.01
Mentol	15.29	61.49	2.55
Trimetilcarbinol(terbutanol)	1.43	6.19	0.0049
Dimetilpropilcarbinol(2-metil 2pentanol)	2.15	0.83	
Fenol	1.45	8.64	0.0084
Timol	0.55	9.46	0.0192

Tabla 1. Velocidades de Esterificación de ácido acético sin catalizador a 155 °C⁽²⁾.

R	VELOCIDAD RELATIVA
CH ₃ -	1.0
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ -	0.5
(CH ₃) ₃ - CH ₂	0.037
(CH ₃) ₃ - CH ₂	0.023
(CH ₃) - CH ₂ - C - (CH ₃) ₂ 	0.00013
(CH ₃) - CH ₂ - C - CH ₂ - CH ₃	0.00016
(CH ₃) - CH ₂ - C - CH ₂ - CH ₃	

Tabla 2. Velocidades de esterificación de ácidos alifáticos en la reacción

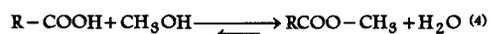


Tabla 3. Velocidades y límites de esterificación de alcohol isobutilico con varios ácidos sin catalizador a 155 °C^(2,3)

ÁCIDO	% DE 1 HORA	CONVERSIÓN EQUILIBRIO	K_a	$K_a * 10^{-5}$
Fórmico	61.69	64.23	3.22	17.7
Acético	44.36	67.38	4.27	1.76
Propiónico	41.18	68.70	4.82	1.34
Butírico	33.25	69.52	5.20	1.54
Isobutírico	29.03	69.51	5.20	1.44
Metiletilacético	21.50	73.73	7.88	
Trimetilacético	8.28	72.65	7.06	0.94
Dimetilacético	3.45	74.15	8.23	
Fenilacético	48.82	73.87	7.99	5.2
α -fenilpropiónico	40.26	72.02	7.60	2.27
Cis-cinámico	11.55	74.61	8.63	13
Benzóico	8.62	72.57	7.00	6.46
P-toluóico	6.6476.52		10.024.33	

El tipo de sustituyente sobre el carbono α , según sea nucleofílico o electrofílico afecta el carácter ácido del grupo carboxilo, como se observa en la tabla 4⁽¹⁾: el más ácido es el tricloroacético.

Ka: Constante de disociación del ácido(25 °C/H₂O)

ÁCIDO	$K_a * 10^{-5}$
Acético	1.75
Monocloroacético	155
Dicloroacético	5200
Tricloroacético	20000
Metilacético	1.3
Dimetilacético	1.4
Trimetilacético	0.096
Fenilacético	5.2
Difenilacético	11.5

Tabla 4. Constante de disociación para ácidos sustituidos del acético⁽¹⁾.

ÁCIDO	$K_a * 10^{-5}$
Benzoico	6.6
O-toluico	0.12
m-toluico	5.4
p-toluico	4.2
o-clorobenzoico	0.012
m-clorobenzoico	0.15
p-clorobenzoico	0.10
o-hidroxibenzoico	0.011
m-hidroxibenzoico	8.3
p-hidroxibenzoico	3.3
o-nitrobenzoico	0.067
m-nitrobenzoico	0.31
p-nitrobenzoico	0.37

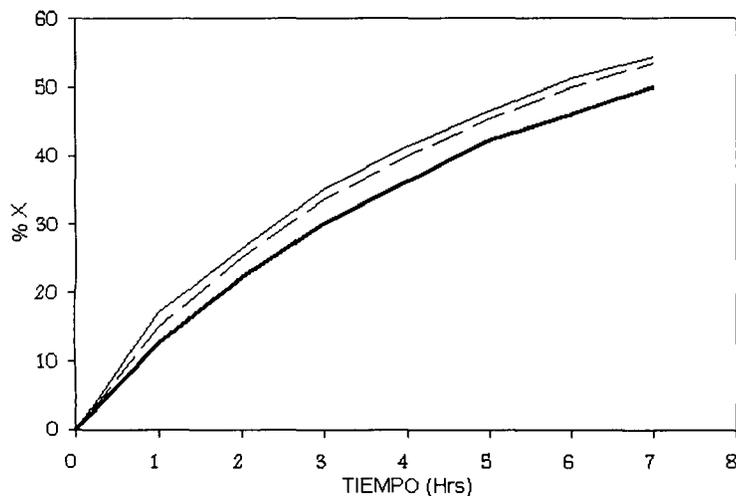
Tabla 5. Constante de disociación para ácidos aromáticos⁽¹⁾.

* en agua a 25 °C.

La fuerza ácida del catalizador influye definitivamente en la velocidad de reacción. Esta fuerza ácida puede medirse por la hidrólisis (reacción inversa a la esterificación) de un éster sencillo, por ejemplo acetato de metilo⁽²⁾

ACIDO	% DE HIDROLISIS	ACIDO	% DE HIDROLISIS
Clorhídrico	100	Malónico	2.87
Bromhídrico	87.3	Succínico	0.496
Nítrico	91.5	Tartárico	2.30
Sulfúrico	54.7	Fórmico	1.31
Etilsulfúrico	98.7	Acético	0.345
Etanosulfónico	97.9	Cloroacético	4.3
Bencenosulfónico	99.0	Dicloroacético	23.0

Tabla 6. Velocidad relativa de varios ácidos en la hidrólisis de acetato de metilo⁽²⁾.



— A. sulfúrico 6% - - A. sulfúrico 5% — A. sulfúrico 4%

Figura 1. Influencia de la concentración del catalizador en la esterificación de ácido salicílico-metanol a 68°C⁽⁹⁾ y relación molar ácido/alcohol = 1/12.

La concentración del catalizador también influye en la velocidad de esterificación.

Tabla 7. Estudio de la concentración del catalizador en la esterificación ácido acético-etanol a 74 °C^(6,9).

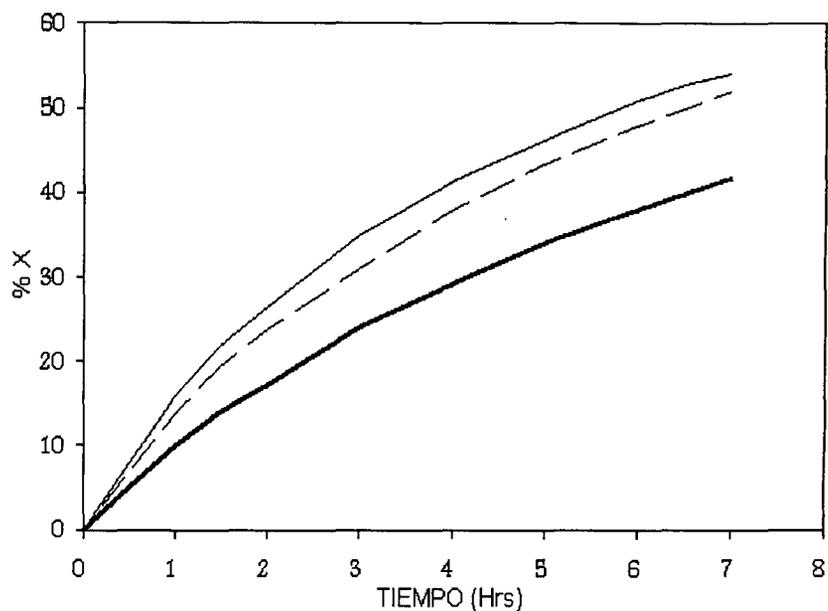
CATALIZADOR	% EN PESO	RENDIMIENTO
Acido sulfúrico	0.50	35.86
Acido sulfúrico	1.50	54.59
Acido sulfúrico	1.75	54.43
Acido sulfúrico	2.00	59.35
APTS	2.00	60.50
APTS	3.00	55.67

*relación ácido/alcohol = 1/12

*relación ácido/alcohol = 1/3

La relación molar entre ácido y alcohol afecta la velocidad de reacción (Principio de LeChatelier) pero no tanto el rendimiento final de la reacción. Este es uno de los parámetros que es necesario verificar con cuidado en un proceso de esterificación, pues puede terminarse manejando un gran exceso de un reactivo, con la consecuente dificultad de operación y gasto innecesario de energía^(5,6).

De otro lado, el tiempo es un factor a considerar en un proceso de esterificación. Para los ácidos carboxílicos de peso molecular alto (específicamente ácidos grasos) se obtienen conversiones en el equilibrio altas, pero con tiempos de reacción extremadamente altos.



— A. sulfúrico 5% w/w - - A. clorhídric 5% w/w — A. fosfórico 5% w/w

Figura 2. Influencia de la concentración del catalizador en la esterificación de ácido salicílico-metanol a 68°C⁽⁹⁾ y relación molar ácido/alcohol=1/12.

ÁCIDO ITACÓNICO/ETANOL(MOLAR)	% RENDIMIENTO
11.27	49.41
8.00	49.81
7.00	50.98
5.00	40.70
3.00	52.41

Tabla 8. Estudio de la relación molar en la esterificación ácido itacónico-etanol a 74 °C (6) y % catalizador = 0.5% H₂SO₄.

un buen rendimiento en el proceso, pero esto ocasiona un mayor costo en el manejo de la reacción, las operaciones de reciclaje y separación de los reactantes sobrantes para volverlos a emplear.

DISCUSIÓN

La esterificación se viene trabajando en procesos por lotes en fase líquida. En estos procesos se emplean ácidos fuertes como catalizadores (ácido sulfúrico, ácido paratoluen sulfónico) con el inconveniente de la formación de productos indeseables, alta corrosión en los materiales de construcción de los equipos, peligro de su manejo y

transporte, y por supuesto contaminación ambiental por los residuos desechados^(3,10). También en estos procesos por lotes, para aumentar el rendimiento, sobre todo con ácidos de alto peso molecular⁽⁷⁾, se recurre a trabajar a temperaturas altas lo que implica trabajar a altas presiones con el consiguiente problema de seguridad y la obtención de productos indeseados que se generan. En los procesos por lotes, para esterificación, se recurre a usar en exceso uno de los reactantes para lograr

Para la obtención de ésteres de fenoles, es mejor hacerlos reaccionar con haluros de acilo. Debido a la acidez de los fenoles, reaccionan muy fácilmente con los haluros de ácidos carboxílicos de forma rápida, prácticamente cuantitativa y muy selectivamente. La obtención directa de ésteres de ácidos carboxílicos y fenoles es muy lenta, requiere condiciones fuertes y se obtienen bajos rendimientos y muchos productos indeseados.

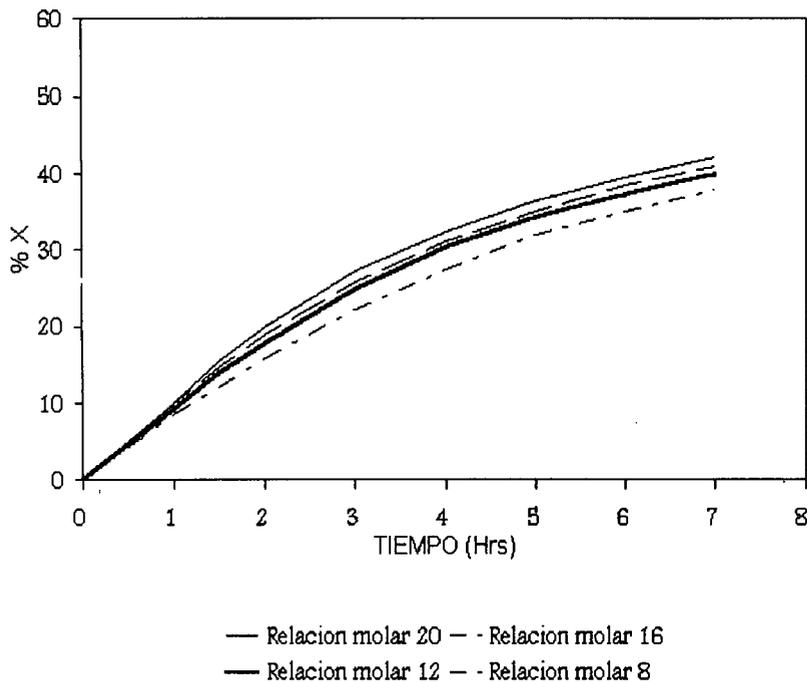


Figura 3. Influencia de la relación molar en la esterificación de ácido salicílico-metanol a 68°C(5) y ácido sulfúrico 2.3% como catalizador..

TENDENCIAS DE LOS PROCESOS DE ESTERIFICACIÓN

Los procesos modernos buscan, en términos generales, menores costos, menor consumo de energía, mayor selectividad, menos subproductos, menor cantidad de reciclo en la operación, reacciones más limpias, se tiende a procesos específicos en forma continua.

Como se planteó en la parte inicial de este trabajo, se busca en los procesos modernos conocer más a fondo los conceptos y fundamentos de la esterificación para lograr procesos más eficientes.

Actualmente se están estudiando y desarrollando zeolitas ácidas y catalizadores sólidos superácidos⁽¹²⁾, que protonan más al grupo carboxilo y adicionalmente que puedan ser retirados del producto por procesos sencillos como la filtración. Es importante anotar que no necesariamente los catalizadores superácidos actúan sobre el pH del agua; la mayoría de ellos en contacto con el

agua no la alteran, pero en el seno de la reacción se comportan como fuertemente ácidos teniendo en cuenta el concepto de ácidos de Bronsted^(8,9).

En los procesos por lotes en fase líquida se emplean ácidos fuertes con el inconveniente de la formación de productos indeseables.

Otra forma para la esterificación consiste en realizarla en fase vapor empleando como catalizadores ácidos soportados, superácidos, zeolitas ácidas o resinas de intercambio⁽¹¹⁾. Cuando se emplean catalizadores sólidos (de alta acidez) por encima de ciertos niveles de temperatura, tienden a una fuerte formación de coque⁽¹⁴⁾. En el caso de las resinas, como son polímeros, por encima de 140°C se degradan. Aún así la

esterificación en fase de vapor empleando resinas se está implementando actualmente a nivel industrial para la producción de ésteres de bajo peso molecular, por debajo de 120 °C.

También en plantas modernas se ha empezado a usar la nueva tecnología de "destilación reactiva"⁽¹³⁾ en la cual en la misma columna esta el catalizador ácido en forma sólida y en la medida que va reaccionando *in situ* se produce el fraccionamiento de los productos.

Tanto en la esterificación en "fase vapor" como con "destilación reactiva", el alcohol y el ácido carboxílico están en contacto con el catalizador ácido por muy breve tiempo, impidiendo de esta manera la reversibilidad de la reacción obteniéndose altos rendimientos en el proceso.

Un proceso innovador en la obtención de ésteres consiste en la esterificación en fase líquida, a temperatura prácticamente ambiente y presión atmosférica, utilizando enzimas (lipasas)⁽¹⁵⁾. Es un procedimiento que se encuentra en su infancia pero presenta excelentes perspectivas.

BIBLIOGRAFÍA

1. MULDON, H; BLAKE, M. "Systematic Organic Chemistry". Mc Graw Hill Book Co. New York, 1.957.
2. GROGGINS, P. H. Unit Processes in Organic Synthesis". Mc Graw Hill Book Co. New York 1.958.
3. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. Florida, 1.987.
4. KICE, S; MAXWELL, E. "Modern Principles of Organic Chemistry". The McMillan Co. London, 1.970.
5. ALVAREZ, H; CARVAJAL, L.; CARBALLO, L.; SÁNCHEZ, F. "Estudio experimental de las características de un reactor de cochada (salicilato de metilo)". Proyecto de grado Ing. Química, Universidad Nacional, Bogotá, 1.989.
6. SUÁREZ, O; VILLAMIL, S; CONDE, A. "Producción de un adhesivo iónico a partir de ácido itacónico". Proyecto de grado Ing. Química, Universidad Nacional, Bogotá, 1.989.
7. CORMA, A; ARACIL, S. "Formation of jojobo oil analog by esterification of oleic acid using zeolites as catalysts". Zeolites, vol. 12 march 233, 1.992.
8. CORMA, A; GÓMEZ, V. "Zeolite beta as catalyst for alkylation of isobutane with 2-butene. Appl. Catal. 119, 83-86, 1.994.
9. OSTOS, JORGE; Seminario doctoral, Departamento de Química, Universidad Nacional, Bogotá, mayo 1.995.
10. Catalysts Looks to the future; National Academic Press, Washington, 1.992.
11. RODRÍGUEZ, G.. Esterificación en fase vapor. Departamento de Ing. Química, Universidad Nacional, Bogotá, 1.991.
12. SURYA, K. Y.; OLAH, J. Superacids; John Wiley and Sons, New York, 1.985.
13. Destilación reactiva; Rodríguez, G.; Conferencia junio 1.995, Laboratorio de Ing. Química, Universidad Nacional, Bogotá.
14. CORMA, A.; Catálisis en química fina; 14 Simposio Iberoamericano de catálisis, Chile, 1.994.
15. GARCÍA, T.; MARTÍNEZ, M.; Síntesis enzimática de ésteres; 14 Simposio Iberoamericano de catálisis, Chile, 1.994.