



OCT 2013

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO**

**VICE-RECTORADO DE INVESTIGACIÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**INSTITUTO DE INVESTIGACION**



**Informe Final de investigación:**

**Esterificación-Destilación de Acido Acético y Metanol Catalizado**

**con Resina de Intercambio Catiónico: Amberlyst 15**

**Bernardino Ramirez Durand**

**Resol. Rectoral: 1089-2011-R.**

**(Periodo de Ejecución: 01/10/11 al 30/09/13)**

**Callao, setiembre del 2013.**

*1110  
Mary  
06-09-2013  
14.26 hrs.  
294.*

## INDICE

I.	<b>Resumen</b>	3
	Abstract	4
II.	<b>Introducción</b>	5
	2.1. Exposición del tema	5
	2.2. Planteamiento del problema	6
	2.3. Objetivo general	8
	2.4. Objetivos específicos	9
	2.5. Hipótesis	9
	2.6. Importancia y justificación de la investigación	10
III.	<b>Marco teórico</b>	11
	3.1. Ácido acético	11
	3.2. Metanol	14
	3.3. Acetato de metilo	15
	3.4. Catalizador	16
	3.5. Esterificación	27
	3.6. Esterificación – destilación	34
IV.	<b>Materiales y métodos</b>	39
	4.1. Materiales y reactivos	42
	4.2. Equipo e instalación experimental	43
	4.3. Procedimiento experimental	47
V.	<b>Resultados</b>	49
VI.	<b>Discusión de resultados</b>	53
VII.	<b>Referencia bibliográfica</b>	56
VIII.	<b>Apéndice</b>	59
IX.	<b>Anexo</b>	62

## I RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se ha estudiado de manera comparativa la esterificación de ácido acético con metanol utilizando como catalizador la resina de intercambio catiónico el Amberlyst 15, en un reactor batch de laboratorio operado de manera tradicional y el otro en un equipo de destilación-reactiva, en ambos casos se ha realizado corridas experimentales a las mismas condiciones de operación, a la misma presión atmosférica y a la temperatura de reacción de 341.15 K en el reactor, con una relación molar de alimentación metanol a ácido acético igual a uno y con agitación magnética constante de 400 rpm. La cantidad de ácido acético en las muestras se ha determinado por titulación con una solución estándar de hidróxido de sodio usando fenolftaleína como indicador. La conversión experimental encontrada en el equilibrio en el reactor batch es de 0,6402 y por destilación reactiva es de 0,7204 y las constantes de equilibrio experimentales es de 3,1660 y 7,6385 respectivamente. El acetato de metilo producido por destilación reactiva es de alta pureza.

## ABSTRACT

In the present research work has been comparatively studied the esterification of acetic acid with methanol using a catalyst cation exchange resin Amberlyst 15 in a laboratory batch reactor operated in a traditional way and the other on a distillation-reactive, both experimental runs was made to the same operating conditions, to the same pressure and at the reaction temperature of 341.15 K in the reactor with a molar feed ratio of methanol to acetic acid equal to one and stirring magnetic constant 400 rpm. The amount of acetic acid in the samples was determined by titration with a standard solution of sodium hydroxide using phenolphthalein as indicator. Found in experimental conversion balance in the batch reactor is 0.6402 and 0.7204 is reactive distillation and experimental equilibrium constant is 3.1660 and 7.6385 respectively. Methyl acetate is produced by reactive distillation of high purity.

## II. INTRODUCCION

### 2.1. Exposición del tema

Para la síntesis de productos de química fina existen numerosos procesos industriales que emplean tecnologías basadas en procesos de catálisis ácida. Normalmente en la industria se utilizan sistemas catalíticos ácidos que se basan en ácidos minerales convencionales como HCl, HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc., cuyo uso supone una serie de problemas como son la toxicidad, la corrosividad y la generación de importantes corrientes de residuos peligrosos. Como consecuencia de unas normativas medioambientales cada vez más exigentes y los crecientes requerimientos de calidad que deben cumplir este tipo de productos. El presente trabajo toma interés en la posibilidad de sustituir un catalizador ácido homogéneo por uno heterogéneo como el Amberlyst 15 (resina de intercambio catiónico) [6, 16, 18].

La reacción de metanol y ácido acético es una reacción reversible y está controlado por el equilibrio químico de la esterificación, por tanto, no está muy desplazada hacia la formación de productos, pero al combinar la destilación con la reacción en la misma unidad hace que la constante equilibrio no limite el avance de la reacción. A manera que se forman los productos por la reacción, la destilación los retira del medio de reacción y hace que la reacción se desplace para formar más productos [19].

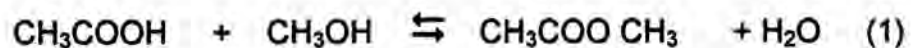
Finalmente, al evaluar cualitativamente lo dicho anteriormente y la revisión bibliográfica de estudios anteriores, el objetivo del presente estudio fue conocer la posibilidad de sustituir los catalizadores inorgánicos por la resina de intercambio catiónico, el Amberlyst 15, en una reacción de esterificación y, utilizando dicho catalizador se estudiaran de manera comparativa la conversión experimental de equilibrio del ácido acético en acetato de metilo en un reactor batch con y sin destilación reactiva, a las mismas condiciones operacionales preestablecidas importantes tales como la concentración de catalizador, relación molar de alimentación de los reactivos, la agitación y la temperatura de reacción, que afecta a la velocidad de la reacción. El proceso experimental se efectuará en una instalación experimental de destilación–reactiva diseñado para operación por lotes o batch a nivel de laboratorio.

## **2.2. Planteamiento del problema**

La producción de ésteres es bien conocida desde hace tiempo y sus aplicaciones se han diversificado en los últimos años. En general, los procesos tradicionales de esterificación se llevan a cabo en fase líquida homogénea con catalizadores ácidos inorgánicos ( $H_2SO_4$ , HCl, etc.) que son sustancias corrosivas y el efecto sobre reactantes orgánicos es la producción de compuestos coloreados, lo que constituye un importante problema, ya que nadie

creerá en la pureza de productos de color café. Normalmente se utilizan concentraciones del 0,1 al 2 % en peso, pero un gran exceso de ácido sulfúrico como catalizador produce la deshidratación de los alcoholes a éteres y olefinas [8, 20].

La ecuación química de equilibrio del proceso de esterificación se describe como:



Esta reacción de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) para dar como productos de la reacción un éster que es el acetato de metilo ( $\text{CH}_3\text{COO CH}_3$ ) y agua, es una **reacción reversible** que puede proceder hacia adelante o hacia atrás. Por tanto, limitado por el **equilibrio químico**.

Recordando el **Principio de Le Chatelier**: Cuando un sistema que se encuentra en equilibrio dinámico, es perturbado por una variación de presión, temperatura, volumen o cantidad de alguno de los componentes, el sistema pierde su estado de equilibrio; sin embargo el mismo sistema se desplaza de tal forma que minimiza el efecto de dicha perturbación hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio [4, 12].

En los procesos de esterificación convencionales, para desplazar la conversión de equilibrio hacia el lado del éster, acostumbra utilizar un exceso de uno de los reactivos que puede ser el ácido acético o

puede ser el metanol (el más económico), o modificar una de las condiciones de operación, en este caso puede ser la temperatura de trabajo.

Frente a esta realidad se puede decir:

¿De qué manera la aplicación del proceso esterificación-destilación propicia una mejora del proceso de esterificación convencional, al ir separando in situ el producto de punto de ebullición más bajo, el acetato de metilo?

¿Es posible sustituir los catalizadores inorgánicos, que a la vez son sustancias corrosivas por resinas de intercambio catiónico, que son catalizadores sólidos fácilmente separables de los productos de la reacción?

¿Abra un aumento de la constante del equilibrio químico del proceso con la operación debida a la sinergia entre la reacción y la separación?

### **2.3. Objetivo general**

Determinar el proceso de esterificación-destilación de ácido acético y metanol catalizado con resina de intercambio catiónico: Amberlyst 15.



## 2.4. Objetivos específicos

- Determinar la cinética de esterificación de ácido acético con metanol.
- Diseñar y construir un sistema experimental para esterificación-destilación para separar in situ el producto de punto de ebullición más bajo.
- Determinar la influencia del proceso de esterificación-destilación en la conversión de equilibrio.
- Determinar el desempeño del catalizador amberlyst 15 en el proceso de esterificación-destilación de ácido acético con metanol.

## 2.5. Hipótesis

Quando se aplica el proceso esterificación-destilación de ácido acético y metanol catalizado con resina de intercambio catiónico: Amberlyst 15. Se utiliza una sola unidad donde se lleva a cabo simultáneamente la operación de reacción y destilación por consiguiente una mejora en la conversión de equilibrio químico.

**Las variables independientes** involucradas en la investigación:

- Características físicas y químicas del catalizador amberlyst 15.
- Propiedades físicas y químicas de los reactivos y la concentración de los mismos, temperatura, constante de equilibrio.

- El sistema experimental esterificación-destilación con sus dispositivos de control y medición.
- Tiempo de reacción.

### **La variable dependiente**

Es la conversión de equilibrio de acetato de metilo (moles de ácido acético reaccionados / moles de ácido acético alimentados).

## **2.6. Importancia y justificación de la investigación**

Desde el punto de vista de las aplicaciones, la esterificación-destilación es interesante como opción en los siguientes casos:

La destilación de mezclas que están reaccionando químicamente se ha vuelto cada vez más común en la industria química. Efectuar estas dos operaciones, reacción catalítica con destilación, simultáneamente en una misma unidad reduce considerablemente los costos de capital y operativos. La reacción-destilación es atractiva sobre todo cuando uno de los productos de reacción tiene un punto de ebullición más bajo, de modo que se evapora de la mezcla de reacción líquida.

Mediante la combinación de la reacción y la separación, se obtiene un mayor rendimiento y la selectividad debido a la eliminación in situ de los productos de la zona de reacción. Además, es posible evitar algunas separaciones "difíciles" como en la destilación azeotrópica.

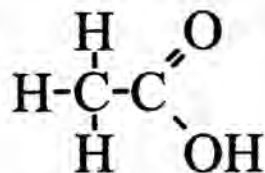
Las resinas de intercambio catiónico como el Amberlyst 15 son sólidos no corrosivos, se pueden remover de los reactantes líquidos por decantación o filtración, son reutilizables previa regeneración adecuada y no producen reacciones secundarias.

### **III. MARCO TEÓRICO**

#### **3.1. Ácido acético**

El ácido acético o ácido etanoico, se puede encontrar en forma de ion acetato. Éste es un ácido que se encuentra en el vinagre, siendo el principal responsable de su sabor y olor agrios. Su fórmula es  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ). De acuerdo con la IUPAC se denomina sistemáticamente ácido etanoico.

Fórmula química del ácido acético; el grupo carboxilo, que le confiere la acidez, está en color azul [8, 13, 20].



### Propiedades físicas

- Líquido higroscópico
- Incoloro, claro
- Inodoro, olor punzante (a vinagre)
- Punto de ebullición de 118.05 °C
- Punto de fusión de 16.6 °C
- Densidad: 1,05 (g/cm<sup>3</sup>)

### Propiedades químicas

- Soluble en agua, alcohol, éter, glicerina, acetona, benceno, y tetracloruro de carbono.
- Buen disolvente de varios compuestos orgánicos y de algunos inorgánicos como el azufre y el fósforo.
- Anhidro cristaliza a 17°C tomando un aspecto parecido al hielo, conocido como *ácido acético glacial*.
- pH: 2,4
- Es insoluble en sulfuro de carbono.

### Aplicaciones y usos

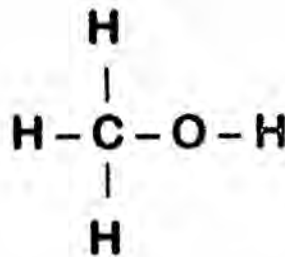
- Como condimento

- Se emplea en la fabricación de ésteres o esencias.
- Fijador de colores
- Disolvente
- Materia prima en la obtención de acetona, acetatos, aspirina y otros derivados.
- En apicultura es utilizado para el control de las larvas y huevos de las polillas de la cera.
- En el revelado de fotografías en blanco y negro.
- En la medicina es como tinte en las colposcopias para detectar la infección por virus de papiloma humano.
- Producción de acetato de sodio y como agente de extracción de antibióticos en industria medicinal.
- Por su acción desincrustante, el ácido acético es utilizado en el lavado químico de Equipos de Diálisis (en diluciones que van del 2,5% al 5% dependiendo de la recomendación del fabricante del Equipo).
- Como bactericida.
- Neutralizante y vehículo en los procesos de teñido en industria textil.  
Vehículo de tinción en industria del cuero.
- Como agente neutralizante y para la formación de per ácidos en industria química.
- Como agente acidulante y para la preparación de ésteres frutales en la industria alimenticia.
- En la producción de ácido monocloroacético.
- En la producción de acetatos.
- Ingrediente de compuestos adhesivos.

- Ingrediente de lacas especiales para la industria aeronáutica.
- Ingrediente de insecticidas y germicidas [13].

### 3.2. Metanol

El compuesto químico **metanol**, también conocido como alcohol metílico o alcohol de madera, es el alcohol más sencillo. A temperatura ambiente se presenta como un líquido ligero (de baja densidad), incoloro, inflamable y tóxico que se emplea como anticongelante, disolvente y combustible. Su fórmula química es CH<sub>3</sub>OH (CH<sub>4</sub>O). La fórmula química del alcohol metílico o metanol es



#### Propiedades físico-químicas

- Estado físico: Líquido
- Color: Incoloro, Transparente.
- Punto de ebullición: 64,5 °C a 769 mm Hg
- Punto de fusión: - 97,8 °C
- Densidad relativa: 0,7910 a 20 °C/4 °C
- Inflamabilidad: 385 °C
- Solubilidad: Soluble en agua en cualquier proporción.

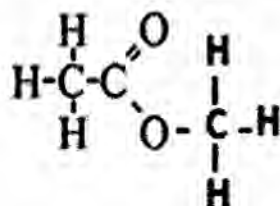
### 3.3. Acetato de metilo

Aspecto líquido incoloro, de olor característico, frutal, etéreo. También conocido como éster metílico de ácido acético. Moderadamente tóxico.

Se descompone al calentarla intensamente en presencia de aire, bases, oxidantes fuertes, agua, luz UV causando peligro de explosión, ataca a plásticos y metales en presencia de agua.

Fácilmente inflamable. Irrita los ojos, la exposición repetida puede provocar sequedad o formación de grietas en la piel. La inhalación de vapores puede provocar somnolencia y vértigo.

Fórmula química del acetato de metilo [13,20].



#### Propiedades físicas

Punto de ebullición, °C: 57

Punto de fusión, °C: -98

Densidad, g/cm<sup>3</sup>: 0,933

Inflamabilidad, °C: 387

Solubilidad: Soluble en agua en cualquier proporción.

#### **Usos de acetato de metilo:**

El acetato de metilo se emplea a nivel industrial como solvente para lacas, tintas, resinas, removedores y en la fabricación de cosméticos y fragancias, perfumería, quitaesmalte de uñas, cueros artificiales, plásticos, solvente de celulosa, pintura, barnices. En reacciones químicas [13]. Mezclado generalmente con acetona y alcohol metílico, se utiliza en la industria de los plásticos y pieles artificiales.

#### **3.4. El catalizador**

La situación más común en la práctica de la catálisis heterogénea, es que el catalizador corresponde a un material sólido y los reactantes a fluidos que entran en contacto con la superficie externa del catalizador.

Un Catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso. El concepto fundamental, derivado desde el punto de vista químico de un catalizador, es que una reacción involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes y productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos y así se restaura el sitio activo original y continua el ciclo [3,16,17].

Es vital importancia aclarar que un catalizador no puede cambiar la conversión al equilibrio, determinada por la termodinámica química, y su



papel está restringido a la aceleración de la velocidad de una determinada reacción, o a la inhibición de reacciones no deseadas.

### **Pasos de una reacción catalítica**

1. Transferencia de masa (difusión) de los reactivos desde el seno del fluido hasta la superficie externa de la partícula de catalizador.
2. Difusión del reactivo desde la boca del poro, a través de los poros del catalizador hasta las inmediaciones de la superficie catalítica interna.
3. Adsorción del reactivo en la superficie del catalizador.
4. Reacción en la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos de la superficie.
6. Difusión de los productos desde el interior de la partícula hasta la boca del poro en la superficie exterior.
7. Transferencia de masa de los productos desde la superficie externa de la partícula hasta el seno del fluido.

Entre los pasos mencionados anteriormente, uno de los más relevantes es el proceso de adsorción del reactivo en la superficie del catalizador. Esta adsorción puede ser:

- Física: dependen de las fuerzas de dispersión de London-Van der Waals, de interacciones electrostáticas. Se habla de una fisisorción.

- **Química:** depende de enlaces covalentes o iónicos. Se habla de una quimisorción.
- **No disociativa:** cuando la especie no sufre un cambio en su estructura al momento de adsorberse sobre el catalizador.
- **Disociativa:** cuando la especie sufre un cambio en su estructura al momento de adsorberse sobre el catalizador.

Entre los factores que influyen en el proceso de adsorción se tiene que un incremento de la presión aumenta la probabilidad de choque entre moléculas y sitio activo. Un incremento de la temperatura disminuye el fenómeno de adsorción. Un incremento de la concentración aumenta la adsorción por la mayor probabilidad de interacción [1, 3].

### **Catálisis con resinas de intercambio iónico**

Las resinas intercambiadoras de iones están constituidas por una estructura macrocelular de peso molecular elevado. Esta estructura suele estar constituida por polímeros de la familia de los estirenos, los divinilbencenos o incluso de los polímeros acrílicos o metacrílicos, que aseguran la insolubilidad en agua de la resina y actúan como soporte de los grupos funcionales, caracterizado así las propiedades de la resina. Asimismo, esta estructura macrocelular confiere a esta resina características mecánicas de resistencia al impacto, a la fricción, a la compresión, a la elasticidad y de resistencia química y térmica que permiten soportar los diversos requerimientos durante su empleo.

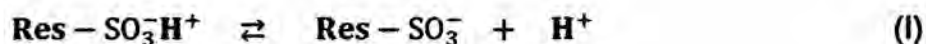
Las principales características que destacan entre las diversas cualidades de las resinas intercambiadoras de iones son fundamentalmente:

- la calidad del grupo funcional característico,
- la naturaleza de un ion móvil.

Si una resina se denomina "intercambiador cationico", el ion móvil es un catión. De este modo, a través del conocimiento del polímero empleado y del grupo funcional presente, es posible caracterizar a la resina. Por ejemplo, los grupos funcionales de una resina catiónica, son esencialmente de dos tipos:

Sulfónica      - SO<sub>3</sub>H  
                         - SO<sub>3</sub>Na

Cuando se emplea como catalizador, las resinas de intercambio fuertemente ácidas, el grupo HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> está unido a la matriz polimérica de divinilbenceno-estireno, de manera que el contraión (grupo intercambiable) es H<sup>+</sup>, que es un grupo móvil en el interior de la estructura de la resina y que actúa como catalizador para reacciones ácidas en las cuales se requiere de la presencia de iones H<sup>+</sup> para acelerar la reacción, por medio de la siguiente reacción de disociación:



Donde:

Res - Representa la matriz polimérica.

Esta disociación ocurre en la superficie de la resina y por consiguiente las moléculas de reactantes deben de transportarse hasta el interior de la estructura para que ocurra el encuentro con el grupo  $H^+$  (sitio activo del catalizador) y así generar los productos de la reacción.

El transporte de moléculas de reactante desde el seno del fluido hasta el interior de la estructura de la resina, se efectúa a través de una delgada capa de fluido que rodea la película de resina conocida como capa de Nernst; de manera que el transporte a través de esta película ocurre únicamente por difusión. Una vez atravesada la película, las moléculas de los reactantes se difunden al interior de la resina, hinchada por la solución, en donde entra en contacto con los contraiones correspondientes ( $H^+$ , para resinas de intercambio catiónico) y ocurre entonces la reacción mediante un mecanismo análogo a la catálisis homogénea.

El mecanismo de reacción por medio de los contraiones, cuando se emplean resinas de intercambio, resulta ser esencialmente el mismo que cuando se efectúa la reacción por medio de catálisis homogénea, ya que observaciones experimentales muestran que el orden de la reacción es el mismo y que la *energía de activación es similar*. El grado de entrecruzamiento afecta directamente la difusión a través de la matriz polimérica, debido a la existencia de dos fuerzas que tienden expandir la matriz como sigue:

1. Las fuerzas osmóticas generadas por el hinchamiento de la estructura de la resina al estar en contacto con la solución del reactante.

## 2. La repulsión electrostática entre sitios iónicos similares.

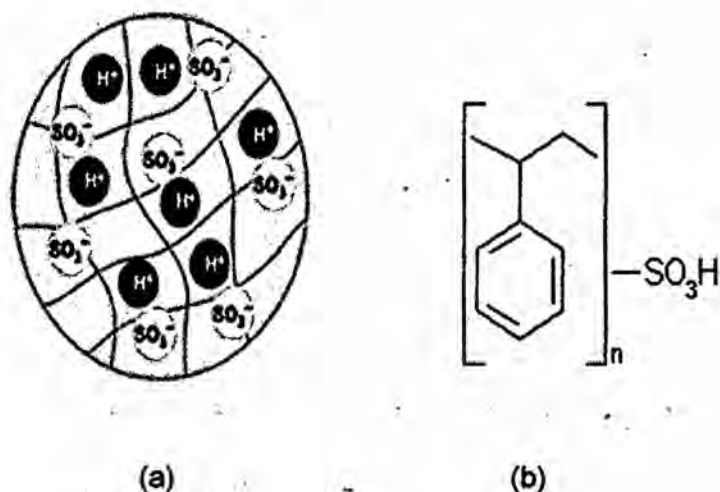
Así, el grado de entrecruzamiento hace que varíe inversamente el hinchamiento y con este la accesibilidad de las moléculas reactantes, de manera que cuando se tienen grados de entrecruzamiento bajos la matriz polimérica se hincha significativamente, permitiendo la rápida entrada de las moléculas de reactantes y su difusión a través de la matriz [3, 12, 27].

### **Catalizador: Amberlyst 15**

Para este trabajo, se busca explotar la cualidad de intercambio iónico del ácidosulfónico del Amberlyst 15 para la reacción de esterificación de ácido acético con metanol que se llevar a cabo a condiciones de reacción y destilación maderadas debido a su baja resistencia térmica y mecánica.

El amberlyst 15 es un catalizador muy empleado en la actualidad; debido a la obtención de productos crudos con elevado grado de pureza y selectividad. Además, dichas resinas no generan desechos contaminantes, algo muy buscado actualmente, y pueden ser utilizados con una pérdida muy baja en su actividad.

**Figura N° 1 - (a) Estructura co-polimerica macroreticular (estireno-divinilbenceno) y (b) grupo funcional de la resina Amberlyst 15**



La resina amberlyst 15 usado como catalizador tiene las propiedades físicas y químicas que se puede visualizar en la siguiente Tabla N° 1.

**Tabla N° 1 - Características del catalizador Amberlyst 15**

Nombre comercial	Amberlyst 15
Descripción	Resina macro reticular
Composición química	Copolímero estireno + 20% DBV
Ion de intercambio	$\text{H}^+$
Acidez (meq. $\text{H}^+$ /g)	4,72
Área superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	51
Densidad del sólido ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,608
Temp. Máx. de operación	120 °C
Porosidad	Meso + macro porosa
Diámetro de poro medio Meso-macro	240 Å

El uso de las resinas de intercambio iónico en los procesos de esterificación presenta algunas ventajas como:

- Es fácil separarlas de los productos de la reacción por una simple operación de filtración o decantación.
- Mantienen su actividad por largo tiempo, son re-generables.
- La pureza de productos es mayor que a los obtenidos por el proceso convencional.
- Es posible aislar las reacciones intermedias y secundarias.
- Aumentan la rentabilidad del producto.
- No produce corrosión de los equipos y son amigables con el medio ambiente.
- Insoluble en todos los solventes comunes.

También tienen ciertas desventajas: son menos resistentes a la temperatura y abrasión y son más caras. Sin embargo, el ahorro de las ventajas mencionadas implica que no se corre riesgo al predecir un crecimiento en las aplicaciones catalíticas industriales.

### **Influencia del catalizador sobre la energía de activación**

El catalizador es un compuesto que aumenta la velocidad de una reacción, y se conoce como catalizador. El catalizador no toma parte dentro de la reacción química, cuando mucho forma intermediarios, pero regresan a su estado original. El proceso de aumentar la velocidad de una reacción se denomina catálisis.

Los catalizadores presentan las siguientes propiedades [3]:

- a) Interviene en el mecanismo de la reacción, pero no se consume. Es decir, el catalizador participa en alguna etapa de la reacción, pero luego se regenera. Por tanto, si en una reacción determinada colocamos 2.50 g de catalizador Amberlyst 15, al final recuperaremos los 2.50 g intactos.
- b) Se usa en pequeña cantidad: normalmente se requiere un mínimo porcentaje en moles, con respecto a los reactivos, para observar un incremento en la velocidad.
- c) *Un catalizador no modifica el rendimiento de la reacción. Si una reacción sin catalizador tiene un rendimiento del 80%, al usar un catalizador el rendimiento se mantiene (80% también). Lo único que consigue es que la reacción sea más rápida.*
- d) El catalizador aumenta la velocidad de la reacción al disminuir la energía de activación de la reacción. Por ejemplo, para la reacción exotérmica reversible de segundo orden, en medio ácido:

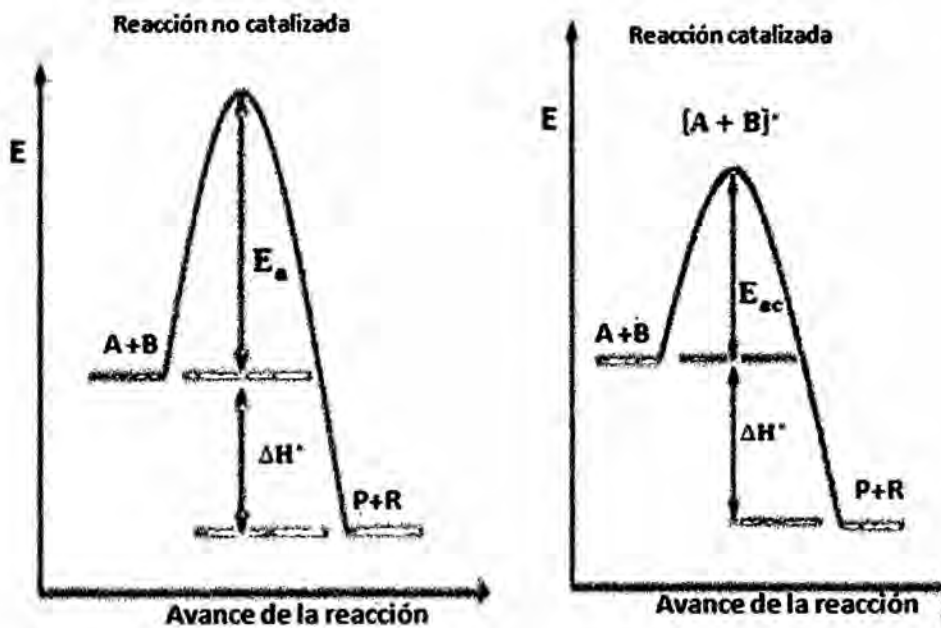


Los perfiles de energía de la reacción no catalizada y catalizada son:



**Figura N° 2 - Efecto del catalizador sobre la energía de activación.**

Adaptación propia para el proceso de esterificación



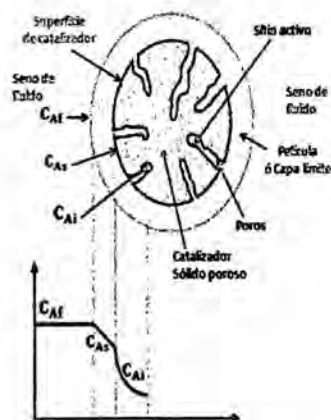
Se observa que la variación de entalpía de activación,  $\Delta H^*$  no es alterada por la presencia del catalizador: sólo ocurre es una disminución de la energía de activación,  $E_a$ .

### Difusión interna y externa en un catalizador poroso

En una reacción heterogénea catalítica existen muchos procesos que influyen y controlan el proceso global. (Ver Figura N° 3). Si el catalizador utilizado es de estructura porosa se dan los siguientes pasos involucrados en el mecanismo global de reacción:

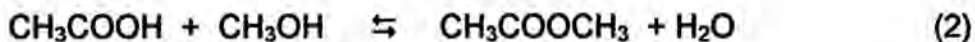
1. Difusión de reactivos desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa del catalizador (difusión externa).
2. Difusión de reactivos de la superficie externa del catalizador al interior de la partícula transfiriéndose dentro de los poros del catalizador (difusión interna).
3. Adsorción de reactivos, de la fase fluida en el interior de los poros, en la superficie interna del poro (centros activos).
4. Reacción química en la superficie catalítica
5. Desorción de productos, de la superficie catalítica, a la fase fluida en el interior de los poros.
6. Difusión de los productos del interior de los poros hacia la superficie externa del catalizador (difusión interna).
7. Desorción de productos, de la superficie catalítica, a la fase fluida en el interior de los poros.
8. Difusión de los productos del interior de los poros hacia la superficie externa del catalizador (difusión interna).
- 9.

**Figura N° 3 -** Proceso de transferencia de masa y reacción en un Catalizador sólido poroso.



### 3.5. Esterificación

Son muchos investigadores que estudiaron este proceso. El acetato de metilo ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ) se produce mediante la reacción de esterificación en fase líquida de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), utilizando, en un proceso tradicional como catalizador un ácido inorgánico que puede ser el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, etc, según la ecuación general:



Debido a que esta reacción es reversible. Para hallar el punto de equilibrio de esta reacción se puede utilizar la ley de acción de masas o principio de **Le Chatelier**, que establece que [4,7]:

Cuando se alcanza el equilibrio en una reacción reversible, a temperatura constante, el producto de las concentraciones de los productos, dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos, elevada cada concentración a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico, es una constante [6,7].

Es decir que:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{OH}]} = \frac{X_{HAc,e}^2}{(1 - X_{HAc,e})(M - X_{HAc,e})} \quad (3)$$

Donde  $M$  Relación molar de reactantes y  $X_{HAc,e}$  conversión de equilibrio de ácido acético.

Por tanto, **la reacción está limitada por el equilibrio químico**. Para desplazar la conversión de equilibrio hacia el lado del éster, el proceso convencional acostumbra utilizar un exceso de uno de los reactantes que puede ser el ácido acético o el metanol (el más económico), o modificar las condiciones de operación como la presión o la temperatura de operación [10].

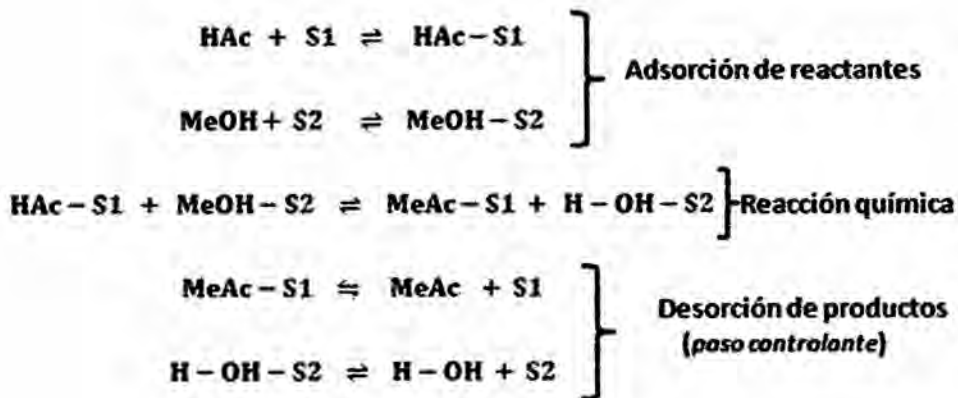
En este proceso convencional de esterificación, ocurre inconvenientes adicionales tales como:

- El metanol en exceso puede sufrir reacciones de esterificación con el *propio ácido sulfúrico o la formación del correspondiente éter simétrico*. Por tanto, lo hace más compleja el proceso, aparecen nuevos productos indeseables, y la purificación del producto de interés será tan complejo.
- El ácido acético puede sufrir descarboxilación.
- La permanencia de agua y acetato de metilo impulsa el equilibrio químico hacia el lado izquierdo ocasionando la hidrólisis del acetato de metilo.
- Los ácidos inorgánicos son corrosivos al equipo de proceso, ocasionan riesgos durante el transporte y almacenamiento y, es contaminante del medio ambiente.

### **Mecanismo de reacción.**

Para las reacciones heterogéneas de esterificación (reacción reversible de segundo orden) para entender el mecanismo, es apropiado aplicar con las etapas del modelo de Langmuir-Hinshelwood [3]. Para la

esterificación de ácido acético con metanol, se propone el siguiente mecanismo sencillo de doble sitio activo, **S1** y **S2**, donde la etapa controlante es la desorción de los productos:



### Termodinámica de la Esterificación

Por medio del análisis termodinámico se puede predecir los rangos de las condiciones de operación de la reacción de esterificación para la reacción de ácido acético y Metanol [3, 17, 25].

Abordaremos la obtención de algunas magnitudes termodinámicas para la reacción de esterificación, como son: variación de la entalpía estándar,  $\Delta H^\circ$ ; variación de la entropía estándar,  $\Delta S^\circ$ , y variación energía libre de Gibbs estándar,  $\Delta G^\circ$ . Para ello emplearemos la siguiente ecuación:

$$\Delta Q_{rx}^{\circ} = \sum_{i=1}^n n \Delta Q_{f \text{ PRODUCTOS}_i}^{\circ} - \sum_{i=1}^n n \Delta Q_{f \text{ REACTANTES}_i}^{\circ} \quad (4)$$

Donde:

$\Delta Q_{rx}^{\circ}$  – Variación de la función de estado de la reacción a condiciones estándar (P= 1013.25 hPa = 1 atm y a 25 °C = 298.15 K). Ya sea la función de estado: entalpía (Q=H), energía libre de Gibbs (Q=G) o entropía (Q=S).

n – Número de moles del reactante o del producto i en la ecuación química balanceada.

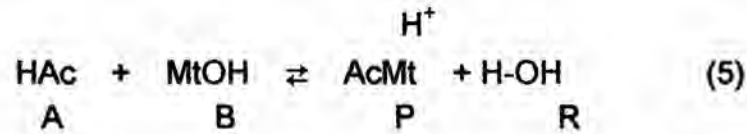
$\Delta Q_f^{\circ}$  – Variación de la función de estado de formación del compuesto i a condiciones estándar indicadas. Ya sea la función de estado: entalpía (Q=H), energía libre de Gibbs (Q=G) o entropía (Q=S).

**Tabla N° 2** Datos termodinámicos a condiciones estándar para determinar la Entalpía, Entropía y Energía Libre de Gibbs estándar de la esterificación a condiciones estándar (273.15 k y 101.325 kPa)

Componente	$\Delta H_f^{\circ}$ , kJ/mol	$\Delta G_f^{\circ}$ , kJ/mol	$\Delta S_f^{\circ}$ , J/(mol K)
Acido acético	- 434.840	- 376.690	-195.036
Metanol	- 201.170	-162.510	-129.666
Acetato de metilo	- 410.000	- 321.500	-296.830
Agua	- 241.800	-228.600	-44.270

**Fuente:** Datos obtenidos de YAWS, L. CARL, 1999 (13).

Sea la ecuación química de esterificación



Donde: **A** (Acido acético), **B** (Metanol), **P** (Acetato de Metilo) y **R** (Agua).

La entalpía de esterificación a condiciones estándar resulta igual a - 15.79 kJ/mol. Es una reacción exotérmica:

$$\Delta H_{298 K}^{\circ} = (\Delta H_{fP}^{\circ} + \Delta H_{fR}^{\circ}) - (\Delta H_{fA}^{\circ} + \Delta H_{fB}^{\circ}) \quad (6)$$

$$\Delta H_{298 K}^{\circ} = (-410 - 241.8) - (-434.84 - 201.17)$$

$$\Delta H_{298 K}^{\circ} = -15.79 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = -15790 \text{ J/mol}$$

La energía libre de Gibbs a condiciones estándar para la esterificación a condiciones resulta igual a -10.92 kJ/mol. Es una reacción exergónica:

$$\Delta G_{298 K}^{\circ} = (\Delta G_{fP}^{\circ} + \Delta G_{fR}^{\circ}) - (\Delta G_{fA}^{\circ} + \Delta G_{fB}^{\circ}) \quad (7)$$

$$\Delta G_{298 K}^{\circ} = (-321.5 - 228.6) - (-376.69 - 162.51)$$

$$\Delta G_{298 K}^{\circ} = -10.9 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = -10900 \text{ J/mol}$$

La entropía a condiciones estándar para la esterificación a condiciones resulta igual a -16.398 J/mol:

$$\Delta S_{298 K}^{\circ} = (\Delta S_{fP}^{\circ} + \Delta S_{fR}^{\circ}) - (\Delta S_{fA}^{\circ} + \Delta S_{fB}^{\circ}) \quad (8)$$

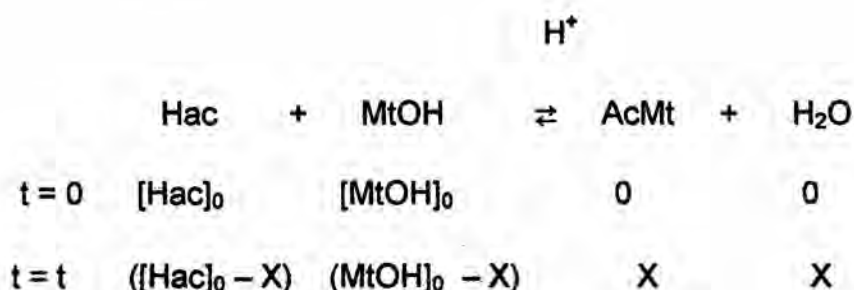
$$\Delta S_{298 K}^{\circ} = (-296.83 - 44.27) - (-195.036 - 129.666)$$

$$\Delta S_{298 K}^{\circ} = -16.398 \text{ J/mol}$$

Estos resultados referenciales a condiciones estándar para la esterificación nos indican que la reacción es exotérmica y que se desplaza a favor de los productos.

### Cinética de la Esterificación

La reacción se lleva a cabo haciendo reaccionar el ácido acético con el metanol, para producir 1 molécula de acetato de metilo y 1 mol de agua, como se muestra a continuación



Si la reacción se lleva a cabo con:  $[\text{Hac}]_0 = [\text{MtOH}]_0$ , y si  $k_1$  es la constante de velocidad de formación de los productos y  $k_2$  es la constante de velocidad de regeneración de los reactantes. Entonces, la velocidad de formación del acetato de metilo se representa como:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 ([\text{Hac}]_0 - X)^2 - k_2(X)^2 \quad (9)$$

Para el sistema en el equilibrio:

$$\frac{dX}{dt} = 0 \quad (10)$$

Entonces, la ecuación anterior queda:



$$k_1 ([\text{Hac}]_0 - X_e)^2 = k_2 (X_e)^2 \quad (11)$$

de donde:

$$k_2 = \frac{k_1 ([\text{Hac}]_0 - X_e)^2}{X_e^2} \quad (12)$$

Sustituyendo  $k_2$  en (9) resulta:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 ([\text{Hac}]_0 - X)^2 - \left[ \frac{k_1 ([\text{Hac}]_0 - X_e)^2}{X_e^2} \right] (X^2) \quad (13)$$

Integrando adecuadamente la ecuación diferencial, se llega a:

$$Y = \frac{X_e}{2[\text{Hac}]_0([\text{Hac}]_0 - X_e)} \ln \left[ \frac{[\text{Hac}]_0 X_e + X([\text{Hac}]_0 - 2X_e)}{[\text{Hac}]_0 (X_e - X)} \right] = k_1 t \quad (14)$$

Si representamos  $Y$  vs  $t$ , resulta una recta cuya pendiente es  $k_1$ .

$$k_1 = \left\{ \frac{X_e}{2[\text{Hac}]_0([\text{Hac}]_0 - X_e)} \ln \left[ \frac{[\text{Hac}]_0 X_e + X([\text{Hac}]_0 - 2X_e)}{[\text{Hac}]_0 (X_e - X)} \right] \right\} / t \quad (15)$$

Teniendo los valores experimentales de los términos indicados en la ecuación (15) para una reacción reversible de segundo orden se determina gráficamente la constante de velocidad,  $k_1$ , que estará expresada en unidades de  $(\text{mol L}^{-1})^{-1} \text{ t}^{-1}$  ó  $(\text{L/mol}) \text{ t}^{-1}$ .

Si el modelo cinético es válido, al graficar  $Y$  vs  $t$ , se ajusta a una línea recta que pasa por el origen. La *constante de velocidad de reacción*,  $k_2$ , para cada temperatura y/o diámetro de partícula del catalizador se calcula a partir de la pendiente de la recta ajustada sobre la gráfica.

### 3.6. Esterificación – destilación

La destilación reactiva (DR) es una tecnología emergente que tiene un potencial considerable como un proceso alternativo para el desarrollo de reacciones de esterificación en fase líquida **limitadas por el equilibrio químico** y reacciones exotérmicas. La DR es un proceso combinado, en el cual la reacción química y la destilación se lleva a cabo en una sola unidad de proceso. Esta tecnología ofrece ventajas sobre la convencional, ya que reduce costos de capital y de operación, además de aumentar la conversión de los reactantes y la selectividad, venciendo constantes de equilibrio muy bajas de la reacción. Sin embargo, la DR no puede ser factible en algunos casos, este será esencial en algunas áreas para resolver la productividad creciente y objetivos ambientales [14,16,18].

La esterificación del ácido acético con metanol no se ha estudiado previamente usando resinas de tipo macro poroso en un proceso combinado de destilación reactiva. La fase de equilibrio en este caso es muy compleja y esta determinada por la superposición entre el equilibrio químico y el equilibrio líquido-vapor. En líneas generales, las principales ventajas de la implementación simultánea de reacción química y destilaciones:

- Uso de la exotermia de la reacción para el proceso de destilación.
- Obtención de más altos rendimientos para reacciones reversibles.
- Simplificación en una sola unidad de proceso reacción y destilación.

La destilación reactiva ha adquirido una gran importancia durante los últimos años debido al gran potencial que ha demostrado para disminuir la inversión inicial en el montaje de nuevas plantas, al combinar un reactor y una columna de destilación en un solo equipo de proceso.

De todas maneras, el éxito de esta operación unitaria se encuentra ligado al estudio de la cinética de la reacción de interés y del equilibrio de fases de los componentes involucrados, junto con las restricciones adicionales que se pueden presentar, tales como la ocurrencia de azeótropos y su posible persistencia a pesar de la reacción.

Si eliminamos continuamente el producto de reacción, acetato de metilo, de la mezcla de reacción en fase líquida, la reacción inversa será insignificante y la reacción procederá a la derecha incrementando la conversión final [7, 14, 16].

Considerando la reacción elemental, ecuación (2), en la que A y B se cargan en cantidades molares iguales y la especie P se evapora continuamente. Un balance para el reactante A da

$$0 - 0 + r_A V = \frac{dN_A}{dt}$$

(16)

Definiendo la conversión como el número de moles de A que reaccionaron por mol de A que se cargó, tenemos

$$N_A = N_{A0}(1 - X) \quad (17)$$

Y también para la condiciones dadas

$$N_B = N_{A0}(1 - X) \quad (18)$$

Sustituyendo la ec (17) en la ec(16) obtenemos que

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad (19)$$

Un balance de la especie P, que se evapora con una velocidad  $F_P$  después de formarse, resulta

$$0 - F_P + r_P V = \frac{dN_P}{dt} \quad (20)$$

Luego integrando, tenemos

$$\left[ \begin{array}{l} \text{número de moles} \\ \text{de P restantes} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{número de moles} \\ \text{de P formados} \\ \text{por la reacción} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{número de moles} \\ \text{de P perdidos por} \\ \text{evaporación} \end{array} \right]$$

$$N_P = N_{A0}X - \int_0^t F_P dt \quad (21)$$

Para la reacción elemental dada,

$$-r_A = k \left( C_A C_B - \frac{C_P C_R}{K_C} \right)$$

Siendo  $C_A = \frac{N_{A0}(1-X)}{V}$

$$C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{N_{A0}(1-X)}{V}$$

$$C_P = \frac{N_P}{V} = \frac{N_{A0}X - \int_0^t F_P dt}{V}$$

$$C_R = \frac{N_R}{V} = \frac{N_{A0}X}{V}$$

$$-r_A V = \frac{k N_{A0}^2 \left[ (1-X)^2 - \frac{X}{K_C} \left( X - \frac{X}{N_{A0}} \int_0^t F_P dt \right) \right]}{V} \quad (22)$$

Ahora para determinar el volumen en función ya sea de la conversión o del tiempo. Hacemos un balance de masa general de todas las especies así

$$0 - F_P(PM_P) + 0 = \frac{d(\rho V)}{dt} \quad (23)$$

Donde  $PM_P$  es el peso molecular de P. En el caso de un sistema de densidad constante, se tiene que

$$\frac{dV}{dt} = - \frac{F_P(PM_P)}{\rho} = - \alpha F_P \quad (24)$$

Esta ecuación se resuelve numéricamente de forma simultánea con las ecuaciones ec (19) a ec (22). Sin embargo, para resolver el conjunto de las ecuaciones anteriores necesitamos especificar la velocidad de evaporación de P,  $F_P$ .

Para el caso de **evaporación inmediata**.

Para el caso en que P se evapora apenas se forme, podemos obtener una solución analítica. Si no hay acumulación de P en la fase líquida [7]:

$$F_P = r_P V = -r_A V \quad (25)$$

$$F_P = N_{A0} \frac{dX}{dt} \quad (26)$$

Combinando las ecuaciones (10) y (12) obtenemos

$$\frac{dV}{dt} = -\alpha N_{A0} \quad (27)$$

La integración resulta

$$V = V_0 - \alpha N_{A0} X$$

Reacomodando, obtenemos

$$V = V_0(1 + \varepsilon_L X) \quad (28)$$

Donde

$$\varepsilon_L = -\alpha C_{A0} = -\frac{C_{A0}(PM_p)}{\rho}$$

Si combinamos la ecuación (22) para el caso de  $C_p = 0$  con ec (28), resulta

$$\frac{dX}{d\tau} = kC_{A0} \left[ \frac{(1-X)^2}{1+\varepsilon_L X} \right] \quad (29)$$

Utilizando algún método de integración, podemos determinar el tiempo,  $t$ , necesario para una conversión  $X$  en el reactor

$$t = \frac{1}{kC_{A0}} \left[ \frac{(1+\varepsilon_L)X}{1-X} - \varepsilon_L \ln \frac{1}{1-X} \right] \quad (30)$$

#### IV . MATERIALES Y MÉTODOS

La experimentación se ha llevado a cabo en uno de los ambientes del Laboratorio de Química de Alimentos de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao (LQA-FIQ-UNAC) a la presión atmosférica ó barométrica promedio de 720 mm Hg = 0.947 atm.

##### Determinación del volumen de los reactantes

Para una relación molar de reactantes 1:1 tenemos:

$$R = \frac{n_{\text{MeOH}}}{n_{\text{HAc}}} = 1 \quad (31)$$

$$R = \frac{\frac{m_{\text{MeOH}}}{PM_{\text{MeOH}}}}{\frac{m_{\text{HAc}}}{PM_{\text{HAc}}}} = \frac{\frac{(\rho V)_{\text{MeOH}}}{PM_{\text{MeOH}}}}{\frac{(\rho V)_{\text{HAc}}}{PM_{\text{HAc}}}} = \frac{\rho_{\text{MeOH}} \cdot V_{\text{MeOH}} \cdot PM_{\text{HAc}}}{\rho_{\text{HAc}} \cdot V_{\text{HAc}} \cdot PM_{\text{MeOH}}} \quad (32)$$

$$V_{\text{MeOH}} = \frac{R \cdot \rho_{\text{HAc}} \cdot V_{\text{HAc}} \cdot PM_{\text{MeOH}}}{\rho_{\text{MeOH}} \cdot PM_{\text{HAc}}} \quad (33)$$

Reemplazando los valores, reportados en el Anexo N° 1 y para una carga total de 97,748 mL al reactor, se llega a

$$0,7067866 V_{\text{HAc}} + V_{\text{HAc}} = 97,748 \quad (34)$$

De donde se tiene el volumen de reactantes para alimentar al reactor

$$V_{\text{HAc}} = 57,28 \text{ mL}$$

$$V_{MeOH} = 40,46 \text{ mL}$$

### Determinación del avance de la esterificación ( $X_{HAc}$ )

La evaluación del número de moles de ácido acético convertidos ( $X_{HAc}$ ) en acetato de metilo (MeAc) durante un intervalo de tiempo, se realiza tomando un mililitro de muestra por titulación (ya descrita anteriormente). La determinación es sencilla, el procedimiento se describe paso a paso a continuación:

$$X_{HAc} = X = \frac{n_{HAc,o} - n_{HAc}}{n_{HAc,o}} \quad (35)$$

$$\text{Si } n_{HAc,o} = 1,0 \text{ mol}$$

$$\text{Se simplifica a: } X_A = \frac{1 - n_{HAc}}{1} = 1 - n_{HAc} \quad (36)$$

Por titulación de la muestra, tenemos la relación preestablecida y conocida:

$$\text{moles de HAc} = \text{moles de NaOH} \quad (37)$$

$$(V * M)_{HAc} = (V * M)_{NaOH} \quad (38)$$

$$M_{HAc} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{(V * M)_{NaOH}}{V_m} \quad (39)$$

$$n_{HAc}(\text{mol}) = \frac{(V * M)_{NaOH}}{V_m} * V_{\text{Total}} (\text{L}) \quad (40)$$

Donde:  $V_m$  = volumen de muestra = 1,0 mL (igual en todos los ensayos)

$$V_{\text{Total}} = \text{volumen Total} = 97,748 \text{ mL} = 0,097748 \text{ L}$$

$$M_{NaOH} = 0,1 \text{ mol / L}$$

Reemplazando estos valores en (40), se llega:



$$n_{\text{HAc}}(\text{mol}) = \frac{V_{\text{NaOH}}(\text{mL}) + 0,1 \text{ mol/L}}{1 (\text{mL})} * 0,097748 (\text{L}) \quad (41)$$

Resultando la ecuación que nos da directamente  $n_{\text{HLac}}$  que quedan sin reaccionar en el tiempo  $t$  a partir del gasto de NaOH:

$$n_{\text{HAc}}(\text{mol}) = 0,0097748 \left( \frac{\text{mol}}{\text{mL}} \right) * V_{\text{NaOH}}(\text{mL}) \quad (42)$$

Las condiciones operacionales en todas las experiencias realizadas se repiten y es la siguiente:

Peso de catalizador Amberlyst 15	: 3 g (1,5 % w/v)
Agitación magnética en el reactor	: 400 rpm
Temperaturas de esterificación	: 68 °C
Alícuota de muestra reaccionante	: 1.0 mL
Normalidad estandarizada del NaOH	: 0.1 M
Indicador para la titulación ácido-base (3 gotas)	: fenolftaleína

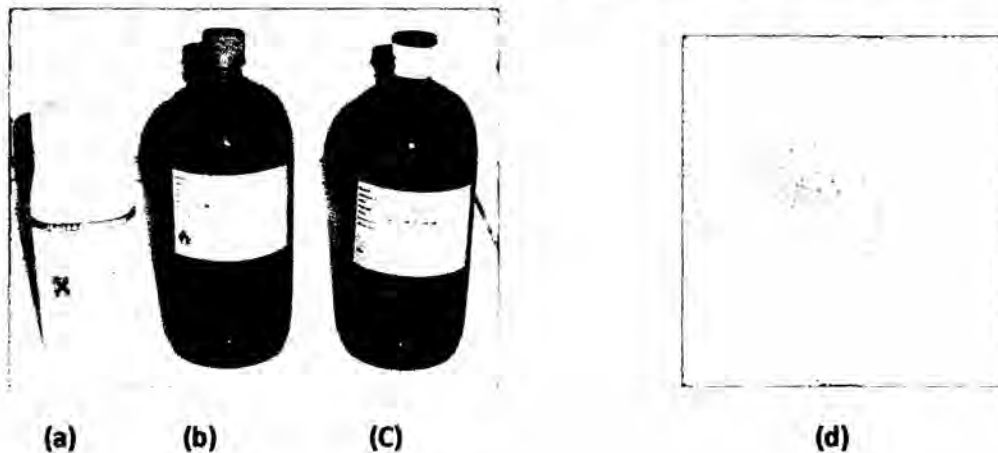
La resina de intercambio catiónico fuerte, Amberlyst 15, se usó como catalizador sólido. Esta resina fue lavada varias veces con agua destilada antes de ser secada a 95°C para evitar la desulfonización, la que ocurre a los 120°C. Su capacidad total de intercambio fue de 4,9 mequiv de  $\text{H}^+$  (g de resina seco)<sup>-1</sup>.

#### 4.1. Reactivos, materiales y equipos

##### a) Reactivos

- Acido acético (99 % en peso de acidez total) (c), vendido por Merck, usado como reactante de esterificación.
- Metanol (98,5 %) (b) vendido por Merck, usado como reactante de esterificación.
- Acetato de metilo (99,8%), vendido por Cimatec.
- Hidróxido de sodio, vendido por Merck, usado para el análisis de titulación.
- Acido clorhídrico, 37 %, vendido por Merck, usado para el análisis de titulación.
- Fenolftaleina, vendido por Merck, usado como solución indicadora en el análisis de titulación.
- Resinas de intercambio iónico, amberlyst-15, (a) y (d) en su forma hidrógeno, vendido por Cimatec, usados como catalizadores en la reacción de esterificación.
- Ftalato ácido de potasio, vendido por Cimatec, para estandarizar el hidróxido de sodio en solución.

**Figura N° 4 : (a) y (d) catalizador Amberlyst 15, (b) metanol y (c) ácido acético**



#### **b) Materiales**

- 12 erlenmeyer de 250 mL.
- 1 buretas de 100 mL.
- 12 pipetas volumétricas con bombilla de 1 mL.
- Soporte universal con juego de pinzas
- Recipiente cilíndrico para baño María.
- Cronómetro
- Termómetros 0-100 °C
- Aceite vegetal para baño María.

#### **4.2. Equipos e instalación experimental**

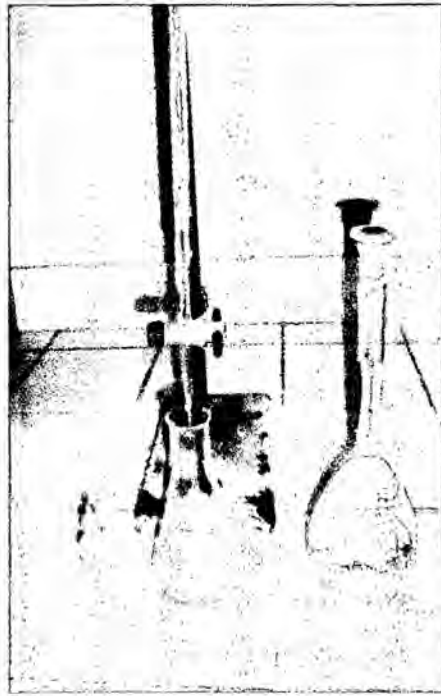
**Reactor batch** de diseño especial (Ver Figura N° 5) para llevar a cabo el proceso de esterificación a nivel de laboratorio el cual consta de los siguientes componentes:

- Una plancha de calentamiento con agitación magnética. Con sistema para regular y controlar la temperatura y las rpm del agitador magnético.
- Balón de 250 mL de cuatro bacas esmeriladas: usado como reactor batch con baño de aceite para calentamiento sin fluctuaciones de temperatura.
- Condensador de bolas para reflujo
- Termómetro de 0-100 °C
- Dispositivo para tomar muestra de reactantes.
- Magneto para agitación.



**Figura N° 5** Equipo experimental para la reacción de esterificación de ácido acético con metanol utilizando como catalizador la resina ácida Amberlyst 15.

Diseño propio.



**Figura N° 6** Sistema para análisis de muestras por titulación

con una solución estándar de hidróxido de sodio.

### **Reactivos, materiales para esterificación – destilación**

#### **Reactivos**

Los reactivos utilizados en esta la parte experimental, son los mismos empleados en el reactor batch.

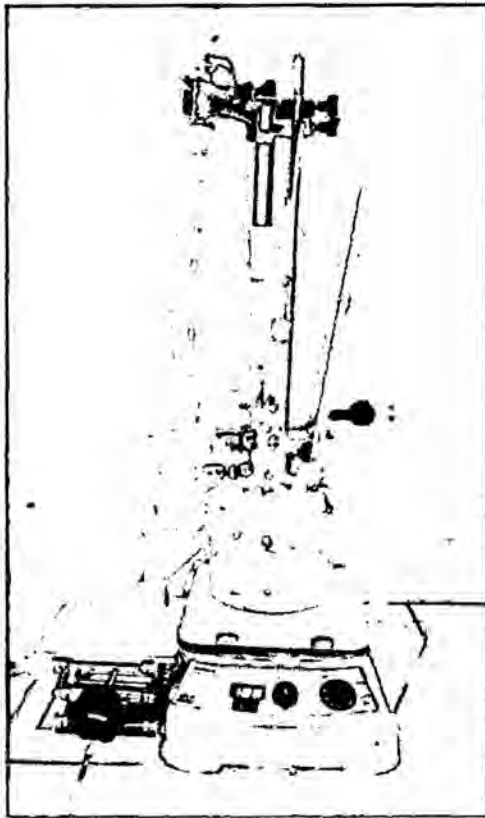
#### **Materiales**

- 12 erlenmeyer de 250 mL.
- 1 buretas de 100 mL.
- 12 pipetas volumétricas con bombilla de 1 mL.
- Soporte universal con juego de pinzas
- Recipiente cilíndrico para baño María.

- Cronómetro
- Termómetros 0-100 °C
- Aceite vegetal para baño María.

**El equipo para esterificación- destilación de diseño especial se muestra en la Figura N° 7, el cual consta de los siguientes componentes:**

- 1- Una plancha de calentamiento con agitación magnética. Con sistema para regular y controlar la temperatura y las rpm del agitador magnético.
- 2- Balón de 250 mL de cuatro bacas esmeriladas: usado como reactor batch con baño de aceite para calentamiento sin fluctuaciones de temperatura.
- 3- Separador Dean-Stark con refrigerante de bolas para reflujo
- 4- Termómetro de 0-100 °C
- 5- Dispositivo para tomar muestra de reactantes.
- 6- Magneto para agitación.
- 7- Un refractómetro de mesa tipo Abbe.



**Figura N° 7** Equipo experimental para esterificación-destilación de ácido acético con metanol utilizando como catalizador la resina ácida Amberlyst 15

Diseño propio.

### **4.3. Procedimiento experimental**

1. La alimentación, las condiciones de operación y el procedimiento son similares al del reactor batch.
2. A intervalos de tiempo pre establecido se toma 1 mililitro de muestra con una pipeta de 1 mL de capacidad provista de una bombilla succionadora y se vierte a un erlenmeyer refrigerado en hielo, para ser analizado el contenido por titulación utilizando

solución estándar de NaOH 0,1 M, empleando fenolftaleína como indicador, hasta que cambie de color a rosa pálida, reportándose el volumen de solución de NaOH 0,1 M gastado en la neutralización de cada muestra. Con ello se determina los moles convertidos de ácido láctico en cada intervalo

3. Simultáneamente se toma una muestra de destilado en alícuotas de 1 mL y utilizando un refractómetro, se determina en índice de refracción de la muestra para determinar la pureza de acetato de metilo..

Los datos experimentales obtenidos son procesados y se presentan en tablas y en gráficos para ser analizados y dar las conclusiones correspondientes



## V. RESULTADOS

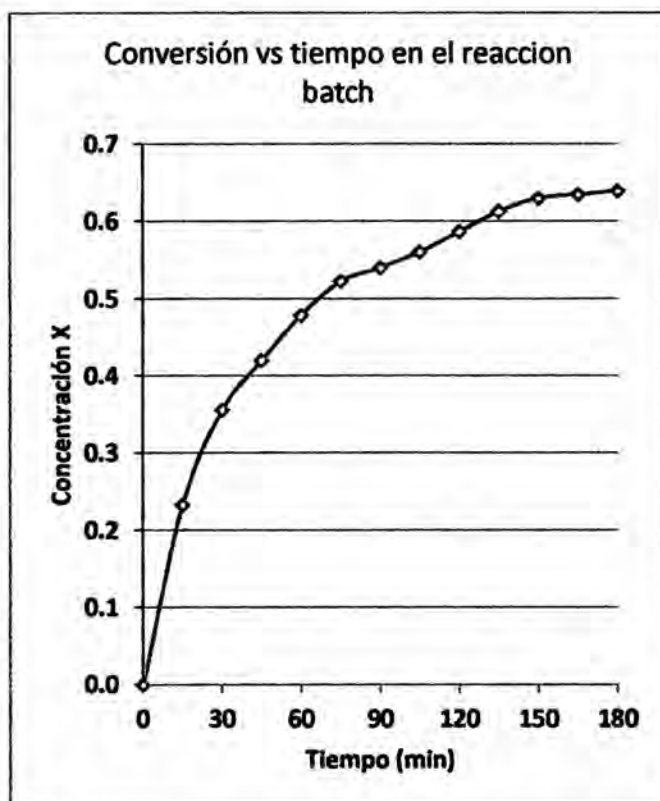
Los resultados obtenidos experimentalmente en el reactor batch (sin destilación) se muestra en la siguiente tabla N° 3

**Tabla N° 3** - Resultados del gasto de volumen de hidróxido de sodio en la titulación de la muestra, moles de ácido acético no reaccionado y la conversión en acetato de metilo en función al tiempo de reacción.

REACCION BATCH			
T (min)	V(NaOH) mL	n (HAc) Mol	X
0	-	1.0000	0.0000
15	78.4	0.7663	0.2337
30	65.9	0.6442	0.3558
45	59.3	0.5796	0.4204
60	53.3	0.5210	0.4790
75	48.8	0.4770	0.5230
90	47.0	0.4594	0.5406
105	44.9	0.4389	0.5611
120	42.2	0.4125	0.5875
135	39.5	0.3861	0.6139
150	37.8	0.3695	0.6305
165	37.3	0.3646	0.6354
180	36.8	0.3597	0.6403

Elaboración propia

**Figura N° 8-** Representación gráfica, con valores de la Tabla N° 3, conversión en función al tiempo, a la temperatura de 341,15 K en el reactor batch



Elaboración propia

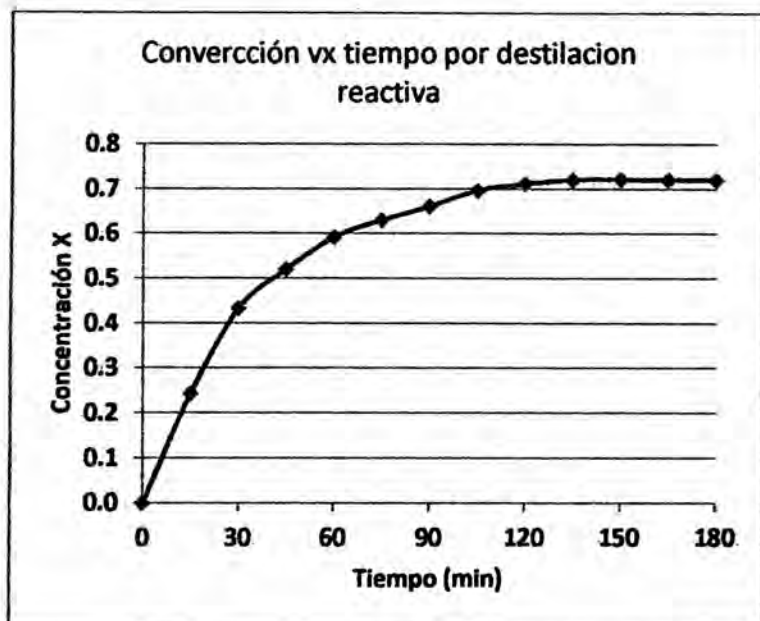
Los datos y los resultados obtenidos experimentalmente por esterificación-destilación se muestran en la siguiente tabla N° 4

**Tabla N° 4 -** Resultados de variación del gasto de volumen de hidróxido de sodio, moles de ácido acético no reaccionado y la conversión de acetato de metilo en función al tiempo de reacción.

Esterificación-destilación			
T (min)	V(NaOH) mL	n (HAc) mol	X
0	-	1.0000	-
15	77.4	0.7566	0.2434
30	58.0	0.5669	0.4331
45	49.0	0.4790	0.5210
60	41.7	0.4076	0.5924
75	37.8	0.3695	0.6305
90	34.6	0.3382	0.6618
105	31.0	0.3030	0.6970
120	29.5	0.2884	0.7116
135	28.6	0.2796	0.7204
150	28.5	0.2786	0.7214
165	28.6	0.2796	0.7204
180	28.6	0.2796	0.7204

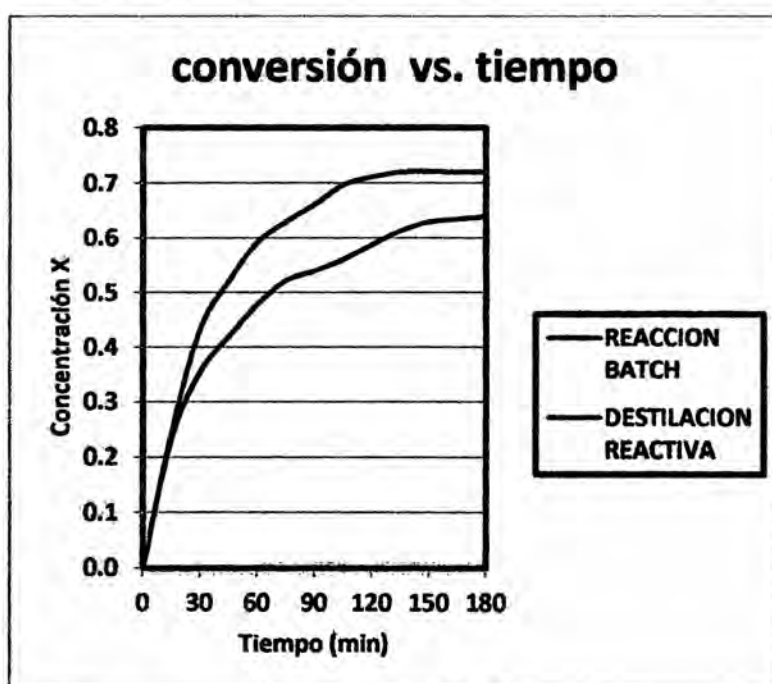
Elaboración propia

**Figura N° 9** - Representación gráfica, con valores de la Tabla N° 4, conversión en función al tiempo, a la temperatura de 341,15 K por esterificación-destilación



Elaboración propia

Figura N° 10 - Representación gráfica comparativa de la conversión en función al tiempo obtenido en el reactor batch y por esterificación-destilación, a la temperatura de 341,15 K



Elaboración propia

## VI. Discusión de resultados

Efecto de la agitación. Se mantuvo un alto grado de agitación con el fin de eliminar la resistencia de la película líquida. Se encontró que a la velocidad de agitación de 400 rpm es suficiente para mantener todas las partículas de catalizador en suspensión y que la velocidad del agitador no afecta a la velocidad de la reacción. Por lo tanto, en la gama de velocidades del agitador, la velocidad de reacción no se ve afectada por la resistencia de la película líquida.

La conversión de equilibrio experimental obtenido en el reactor batch es de 64,02 % y por esterificación- destilación es de 72,04 %, este último valor es atractivo que mejora el rendimiento del proceso de esterificación con destilación, es decir, esta tecnología mejora la conversión de equilibrio, por tanto hay incremento de productos.

La constante de equilibrio experimental es de 3,1660 en el reactor batch y de 7,6385 por esterificación-destilación a las mismas condiciones operacionales establecidas en esta investigación, es también un indicador de mejora del proceso.

En el proceso de esterificación-destilación el producto que se va obteniendo en el transcurso del proceso tiene alta pureza con un índice de refracción igual a 1,3525, en los reactivos comerciales este valor es 1,3600.

A partir de estos resultados se puede concluir que la esterificación destilación o destilación reactiva es atractiva, es de suponer que el proceso tradicional debe ser reemplazada por el proceso de destilación reactiva en la esterificación de ácido

acético con metanol utilizando como catalizador el Amberlyst 15, no requiere operaciones adicionales de separación, proceso que economiza y es amigable con el medio ambiente.

El Amberlyst 15, es un excelente fuente de ácido fuerte, que es utilizado en varias reacciones catalizadas por ácido. Seguro de usar, y se retira fácilmente al final de la reacción. Una ventaja adicional es que el catalizador se puede regenerar y se puede utilizar varias veces.

Es una tecnología aplicable para prácticas académicas en la enseñanza experimental de la ingeniería química donde el reactor-reacción es el corazón de todo proceso químico.

## NOMENCLATURA

$\rightleftharpoons$	doble flecha, simboliza una reacción química reversible
$\Delta H^\circ$	variación de la entalpía estándar, kJ/mol
$\Delta H_f^\circ$	entalpía de formación de un compuesto, kJ/mol
$\Delta G^\circ$	variación energía libre de Gibbs estándar, kJ/mol
$\Delta G_f^\circ$	energía libre de Gibbs de formación de un compuesto, kJ/mol
$\Delta S^\circ$	variación de la entropía estándar, kJ/(mol K)
$\Delta S_f^\circ$	entropía de formación de un compuesto, J/(mol K)
HAc ó A	acido acético

MeOH ó B	metanol o alcohol metílico
MeAc ó P	acetato de metilo
H-OH ó R	agua
$K_{eq}$	constante de equilibrio, a dimensional
R	constante universal de los gases, 8.314 J/(mol K) ó 8.314E-03 kJ/(mol K)
r ó v	velocidad de consumo de reactivos o de formación de productos.
$C_i$	concentración molar del componente i, mol/L
$k_1$	constante global de velocidad de reacción directa, $M^{-1} \text{ min}^{-1}$
$PM_i$	peso molecular de las especies i, g/mol
M	molaridad de la solución, mol/L
$n_i$	número de moles de la especie i, mol
$r_A$	velocidad de reacción, mol/g de cat. s
T	temperatura absoluta o termodinámica, K
t	tiempo, min.
w	peso seco de catalizador, g.
$X_i$	conversión del reactante, adimensional

Subíndices:

HAc: Acido acético

MeAc: Acetato de metilo

MeOH: Metanol

W: Agua

## VII. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. ANDREW, S. P. S., Theory and Practice of the Formulation of Heterogeneous Catalyst. Chem. Eng. Sci. 1981, 36, 1431 – 1445.
2. BIRD, R. B., STEWARD, W.E., LIGHFOOT, E.N. Fenómenos de Transporte: México, Limusa Wiley 2<sup>da</sup> ed. 2006.
3. CARBALLO, S. L. M.: Introducción a la Catálisis Heterogénea. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. 2002.
4. CUTLIP, M. B. and SHACHAM, M. Problem Solving in Chemical and Biochemical Engineering with Polymath, Excel and Matlab. Boston: Prentice Hall, Second Edition. 2008.
5. DHANUKA, V. R.; MALSHE, V.C. and CHANDALIA, S. B. Kinetics of the Liquid Phase Esterification of Carboxylic Acids with Alcohols in the Presence of Acid Catalyst. Chem. Eng. Sci. 1997, 32, 551-556.
6. FISHER, S. y KUNIN, R. Routine Exchange Capacity Determinations of Ion Exchange Resins. Anal. Chem., 1955, 27, 1191- 1194.
7. FOGLER SCOTT, H.: Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. México: Prentice Hall, 3<sup>ra</sup> Edición. 2001.
8. FOX, M. A. y WHITESELL, J. K. Química Orgánica. México: Adison Wesley Longman, 2da. Edición. 2000.
9. GARCIA, C. F. La Investigación Tecnológica: Investigar, Idear e Innovar en Ingeniería. México: Ed. Limusa S. A. 2005.
10. GARCIA, O. F.; ROMERO, A.; SANTOS, V. E. y RODRIGUEZ, C. Estudio del Método Diferencial en la Determinación de Modelos



- Cinéticos de Reacciones Complejas. Anales de Química, 1989, 85, 542-556.
11. GONZALES, J. R.; GUTIERREZ, J. I.: *Cinética Química Aplicada*. Madrid (España). Ed. Síntesis, S. A. 1999.
  12. IZC, L. A., HOSGUN, H. Kinetics of Synthesis of Isobutyl Propionate over Amberlyst -15. Turca J. Chem., 2007, 31, 493 – 499.
  13. KIRK, R. E. y OTHMER, D. F.: *Encyclopedia of Chemical technology*. New York: John Wiley, 4ta. Ed. 1998.
  14. MALONE, M. F., DOHERY, F. Reactive Distillation. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 39 2000, p: 3953.
  15. MARTINEZ DE LA CUESTA, P. J. y MARTINEZ, R. E. *Operaciones de Separación en Ingeniería Química. Métodos de cálculo*. Madrid (España), Ed. Prentice Hall, 2004.
  16. MAZZOTTI, M.; NERI, B.; GELOSA, D.; KRUGOLV, A. y MORBIDELLI, M. Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 3-10.
  17. MURPHY, M. REGINA. *Introducción a los Procesos Químicos: Principios, Análisis y Síntesis*. México: McGraw Hill, 1ra. Ed. 2007.
  18. ORJUELA A.; LEIVA F. Y OTROS. Cinética de Esterificación de Acetato de Butilo Catalizada por Lewatit K-2431. Ingeniería e investigación. Publ. Fac. Ing; Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. Vol. (26), 2, 2006.
  19. PÖPKEN, T. GOTZE, L. and GMEHLING, J. Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously

- Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39, 2601-2511.
20. PRIMO YUFERA, E.: Química Orgánica Básica y Aplicada. De La Molécula a la Industria. Barcelona: Ed. Reverté, S.A. 2007.
21. REID, R.C., PRAUSNITS, J. M., and POLING, B. F. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill. 4ta edit. 1987.
22. SANCHEZ, F. and RODRIGUEZ, G. Esterificación. Ingeniería e Investigación. Publicación Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia (Bogotá). 1996, 9, 87 – 94.
23. SANTAMARIA, J., HERGUIDO, J., MENENDEZ, M. and MONZON, A. Ingeniería de Reactores. España: Edit. Síntesis. 2002.
24. SIGMA-ALDRICH. Ion Exchange Resins: Amberlite and Amberlyts Resins. Technical Information Bulletin, 2008, 1 - 6.
25. SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. México: McGraw Hill, 5ta. Edición. 1997.
26. TISCARIÑO, L. F. ABC para Comprender Reactores Químicos con Multireacción. México: Edit. Reverté S.A., primera edición, 2008.
27. XU, Z. P. and CHIANG, K. T. Kinetics of Acetic Acid Esterification over Ion Exchange Catalyst. Can. J. Chem. Eng., 1996, 74, 493-500.
28. YAWS, L. CARL. Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals. New York: McGraw Hill. 1999.

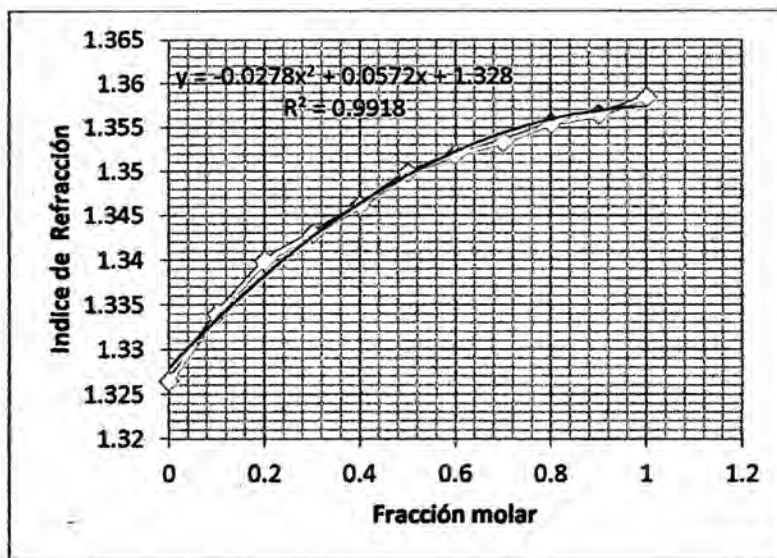
## VIII. APÉNDICE

**Tabla N° 5 – Correlación de fracción molar- Índice de refracción para el sistema acetato de metilo y metanol.**

Fracción molar, X	$\eta$
0	1.3265
0.1	1.334
0.2	1.34
0.3	1.343
0.4	1.3462
0.5	1.3499
0.6	1.352
0.7	1.3534
0.8	1.3555
0.9	1.3565
1	1.3585

Elaboración propia

**Figura N° 8 Gráfica de Fracción molar Vs índice de refracción**



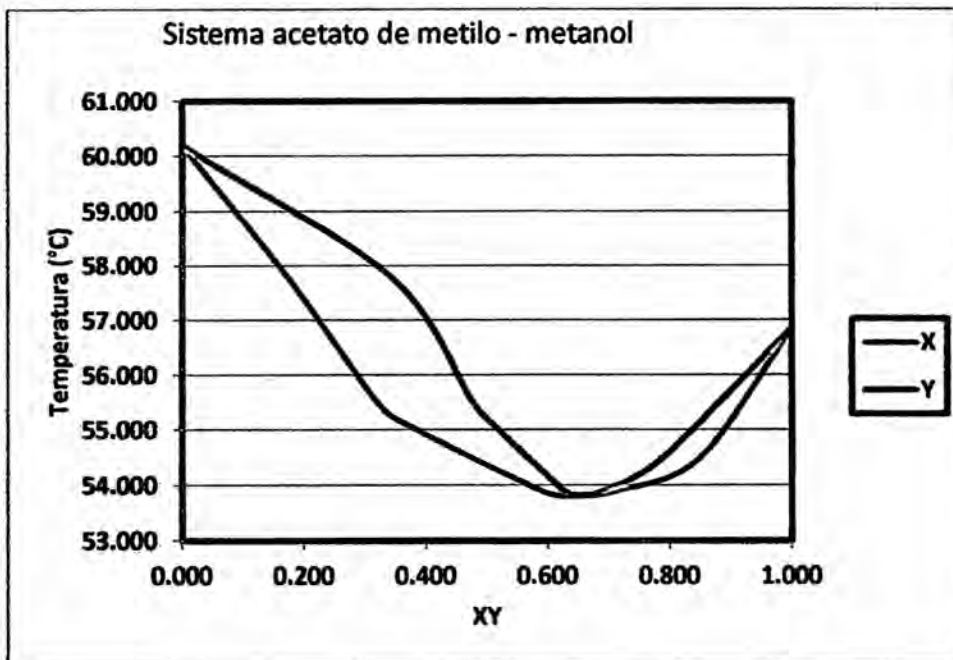
Elaboración propia

**Tabla N° 6 - Datos de equilibrio Temperatura Vs XY para el sistema acetato de metilo y metanol a la presión atmosférica.**

T (°C)	X	Y
60.200	0.000	0.000
57.800	0.173	0.342
55.500	0.321	0.477
55.040	0.380	0.516
53.880	0.595	0.629
53.820	0.648	0.657
53.900	0.710	0.691
54.500	0.849	0.788
56.860	1.000	1.000

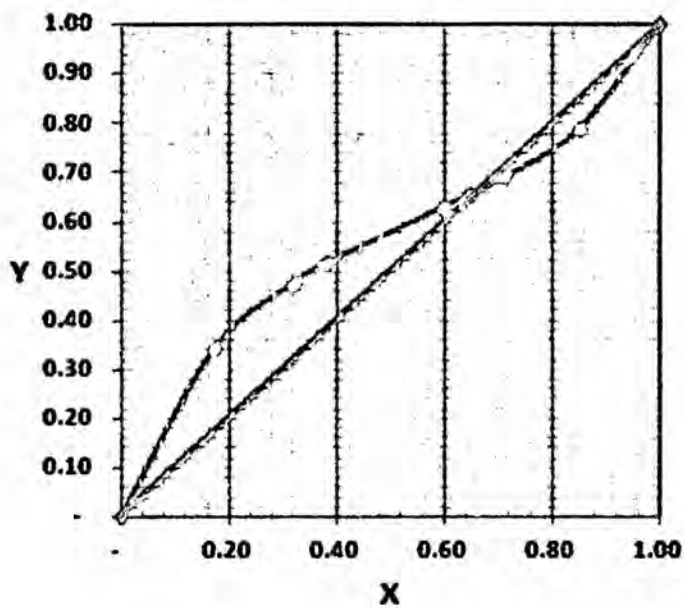
Elaboración propia

**Figura N° 9- Diagrama de ebullición para la mezcla acetato de metilo y metanol**



Elaboración propia

**Figura N° 10- Diagrama de equilibrio**



Elaboración propia

**Tabla N° 7 -Propiedades físicas de reactantes y productos, a 25 °C.**

Nombre	Fórmula	Peso fórmula(g/ml)	Densidad (g/mL)	Indice de refracción	Temp. de ebullicion (°C)
Ac.acético	$C_2H_4O_2$	60,053	1,043	1,3698	117,9
Metanol	$CH_4O$	32,042	0,787	1,3265	64,7
Acetato de metilo	$C_3H_6O_2$	74,079	0,927	1,3589	56,94
Agua	$H_2O$	18,015	1,000	1,3333	100

Elaboración propia

## IX. ANEXO

### **Anexo N° 1. Información general y características estructurales de Amberlyst-15**

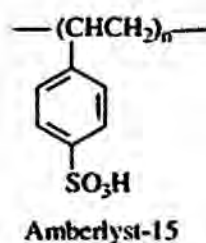
En la última década, la química de Amberlyst-15 ha experimentado un rápido desarrollo. Este creciente interés en Amberlyst-15 se debe principalmente a su propiedad suave y altamente selectiva, combinada con su carácter ambientalmente benigna y disponibilidad comercial. Amberlyst-15 ahora se utiliza de forma rutinaria en la síntesis orgánica como otros catalizadores ácidos heterogéneos para reutilizables diversas transformaciones selectivas de moléculas simples y complejas. El propósito de la presente revisión es resumir la utilidad de Amberlyst-15, con énfasis en la reciente sintética aplicaciones, cobertura de la literatura es a través de finales de 2011

#### **Tiene las siguientes propiedades físicas**

- Amberlyst-15 es sólido de color marrón-gris
- Forma iónica según lo enviado: hidrógeno
- *La concentración de sitios activos:*  $\geq 1,7 \text{ eq / L}$ ;  $\geq 4,7 \text{ eq / kg}$
- Capacidad de retención de humedad: 52 a 57% (H + formulario)
- Peso del envío: 770 g / L
- Tamaño de las partículas: 0,600-0,850 mm
- Promedio de diámetro de poro: 300 Å
- Volumen de poros total: 0,40 ml / g

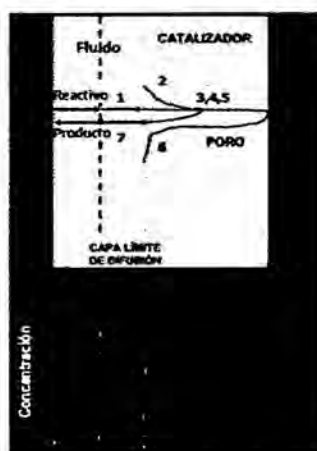
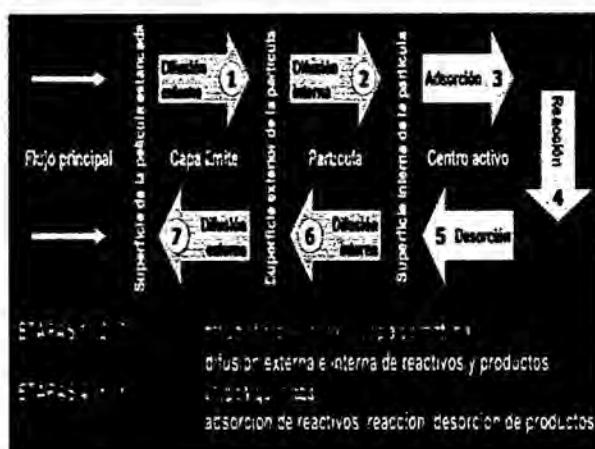
- Temperatura máxima: 120 ° C (250 ° F)

**Figura:** (Izquierda) muestra un SEM de resina Amberlyst-15. Se trata de un poliestireno reticular macro basado resina de intercambio iónico fuertemente ácida con grupo sulfónico (Figura N° 11, derecha).



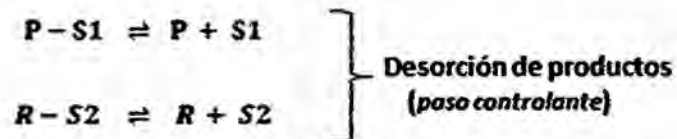
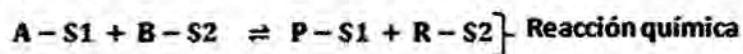
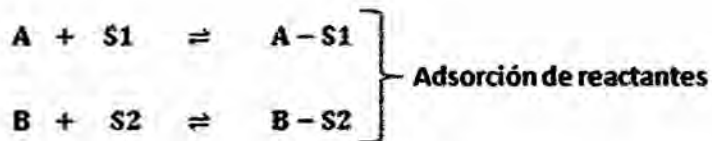
**Fuente:** Department of Chemistry, Acharya Jagadish Chandra Bose College,  
1/1B, A. J. C. Bose Road, Kolkata 700 020, India  
E-mail: pal\_rammohan@yahoo.com

## Anexo N° 2. Etapas en el mecanismo de la reacción catalítica heterogénea.



**Fuente:** Reacciones químicas sobre catalizadores sólidos, de López F. R. Universidad del País Vasco 2006.

**Anexo N° 3** –Modelo para un mecanismo de doble sitio S1 y S2 modificado con las siguientes etapas, indicando el paso o etapa controlante.



**Fuente:** Introducción a la catálisis heterogénea, por Carballo S. L. Universidad nacional de Colombia. 2002.