

ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO QUÍMICO EN LA SÍNTESIS DE ACETATO DE BUTILO

Alvaro Orjuela[‡], Fernando Leiva, Alejandro Boyacá, Gerardo Rodríguez, Luis Carballo

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C. - Colombia

[‡] Profesor Dpto. Ing. Química. Cra. 30 Cl. 45, Ciudad Universitaria - Ed. 412. LIQ-209

Tel. 057-1-3165000-14307 Fax 057-1-3165334

E-mail. aorjuelal@unal.edu.co

Palabras clave: Resinas de Intercambio, Acetato de Butilo, Equilibrio Químico

Keywords: Ion exchange resins, Butyl acetate, Chemical Equilibrium

Introducción

La producción de ésteres a partir de ácidos carboxílicos y alcoholes es bien conocida desde hace tiempo, y su importancia a nivel industrial radica en sus múltiples y diversas aplicaciones. En particular el acetato de *n*-butilo, sintetizado a partir de ácido acético y *n*-butanol, es utilizado como base para lacas, tintas, adhesivos y colorantes, como solvente de pinturas, en la industria de cosméticos y fragancias (1, 2). Se espera que su consumo aumente en los próximos años, debido a su bajo impacto ambiental en comparación con otros solventes orgánicos, además de las nuevas y más eficientes tecnologías desarrolladas para su producción como la destilación reactiva (3-13) y la preevaporación (14)).

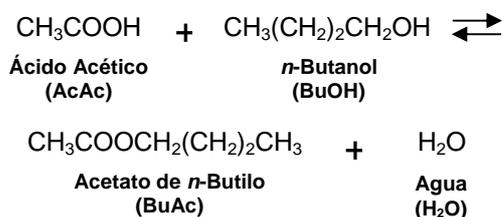


Figura 1. Síntesis de acetato de *n*-butilo

La esterificación, activada por la autoprotólisis del ácido carboxílico (Figura 2), es una reacción reversible y se verifica sin la presencia de catalizadores de forma extremadamente lenta, por tal razón, es promovida con el uso de catalizadores ácidos homogéneos (oleum, H₂SO₄, HCl, ácido *p*-

Toluen-sulfónico) o heterogéneos (resinas de intercambio, zeolitas, óxidos metálicos, heteropoliácidos) (15 – 22). Para sobrepasar las limitaciones del equilibrio químico, convencionalmente se recurre a afectar variables del proceso tales como el uso de exceso de reactantes, la remoción selectiva de los productos, el aumento de la temperatura, el uso de agentes de actividad superficial, y la admisión de solventes. (1, 23, 24).

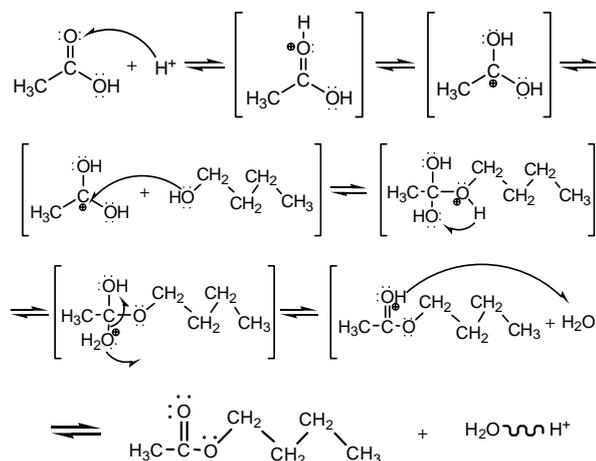


Figura 2. Mecanismo de reacción de esterificación

El uso de resinas ácidas como catalizadores, ha sido ampliamente referenciado para promover reacciones de esterificación (18, 23, 25 - 31), y se ha reportado, junto con otros sólidos ácidos, la posibilidad de utilizarlas en la síntesis de acetato de *n*-butilo

(3-6, 25, 26, 32-34). En estudios anteriores (8, 35, 36), se determinó que la resina Bayer® Lewatit® K-2431 era el catalizador más apropiado para adelantar la reacción.

Una alternativa para promover la reacción es hacer uso de las propiedades características de las resinas ácidas. Además, de su actividad catalítica, exhiben una adsorción (hinchamiento) selectiva, permitiendo una relación de reactivos a sitios activos muy diferente de la obtenida con catalizadores homogéneos convencionales. Cuando la matriz polimérica es particularmente selectiva, y como en el caso de la esterificación, tiende a remover uno de los productos de reacción de la matriz sólida (el éster), la velocidad de la reacción inversa (hidrólisis) disminuye y se evitan reacciones secundarias, teniendo como consecuencia un incremento en conversión y selectividad (23, 37-40).

En los estudios realizados sobre las condiciones de equilibrio químico en la síntesis de acetato de butilo, se distinguen varios reportes que involucran el uso de diversos catalizadores, y la representación del sistema reactivo a través de modelos

termodinámicos ideales y no-ideales. En la Tabla 1 se presenta una recopilación de algunas expresiones utilizadas para la evaluación de la constante de equilibrio de la reacción.

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

Metodología

La pureza de los reactivos utilizados, ácido acético (Merck 99.9%), *n*-butanol (Merck 99.5%), acetato de *n*-butilo (Merck 99.6%), agua desionizada, fueron confirmadas por cromatografía de gases. La resina ácida usada fue Bayer® Lewatit K-2431 (resina de intercambio catiónico comercial, con grupo funcional ácido sulfónico y matriz de Estireno-diVinilBenceno EDVB entrecruzada) y sus propiedades se resumen en la tabla 2.

Tabla 1. Expresiones reportadas para la evaluación de la constante de equilibrio en la síntesis de acetato de *n*-butilo con diferentes catalizadores

Referencia	Expresión	Catalizador	Valores	Detalles
Al-saadi (41)	$K_{X\ EQ} = \frac{C_{BuAc} C_{H_2O}}{C_{BuOH} C_{AcAc}}$	H ₂ SO ₄	16 – 28	Relación de concentraciones. Variación respecto de la carga de catalizador
Dhanuka (42)	$K_{X\ EQ} = \frac{C_{BuAc} C_{H_2O}}{C_{BuOH} C_{AcAc}}$	H ₂ SO ₄	2.7	Re-interpretación datos Leyes (45) Relación de concentraciones. Valor constante
Liu (43)	$K_{Eq} = 1.035 \times \exp\left(\frac{5810J/mol}{RT(^{\circ}K)}\right)$	Zr(SO ₄) ₂ •4H ₂ O	7.2 – 7.7	Relación de concentraciones.
Löning (7)	$K_{Eq} = e^{\left(0.2994 + \frac{962.25}{T(^{\circ}K)}\right)}$	Amberlyst 15	19.5 – 21.7	Relación de actividades Modelo UNIQUAC
Steinigeweg (9)	$K_{Eq} = 0.6206 \times \exp\left(\frac{10999J/mol}{RT(^{\circ}K)}\right)$	Amberlyst 15	24 - 28	Relación de actividades Modelo UNIQUAC
Venimadhavan (10)	$K_{a\ EQ} = \frac{a_{BuAc} a_{H_2O}}{a_{BuOH} a_{AcAc}}$	H ₂ SO ₄	12.7	Re-interpretación datos Leyes (45) Relación de actividades Modelo UNIQUAC Valor constante

Wasykiewicz (12)	$K_{Eq} = e^{\left(\frac{0.8 + \frac{450}{T(^{\circ}K)}}{T(^{\circ}K)}\right)}$	Sin Catalizador	7.7 – 8.1	Relación de actividades Modelo UNIQUAC
------------------	---	-----------------	-----------	--

Tabla 2. Características Físicoquímicas del Catalizador Lewatit K-2431 (26, 44)

Matriz	Estireno-diVinilBenceno	
Estructura	Macroreticular	
Grupos funcionales	SO ₃ H ⁺	
Forma Iónica	H ⁺	
Entrecruzamiento	6 – 10 (% DVB)	
D_p mm	0,56 – 0,66	
Cl - Reportada	1,2 eq/L	
% Agua	60 – 65	
T_{Operación} °C	-20 – 130	
ρ g/ml	1,18 – 1,38	
ρ_{EMPAQUE} Kg/m³	720 – 820	
Area (BET) m²/g	25	
Tamaño de Poro nm	40	
Volumen de Poro ml/g	0.35	
Apariencia (Esferas)	Beige, Opaca	
Cl^[33] medida	Eq/ Kg R. Seca	4,57
	Eq/ Kg R.	1,69

Previo a la utilización del catalizador húmedo, éste se sometió a lavados con etanol anhidro para retirar el agua y los oligómeros libres presentes, posteriormente se secó a 80 °C durante 24 h, y luego a vacío a 100 °C por 12 h. Finalmente se almacenó en un recipiente hermético, dentro de un desecador. Para confirmar su actividad, se determinó la capacidad de intercambio (CI) con el procedimiento descrito en la literatura (8).

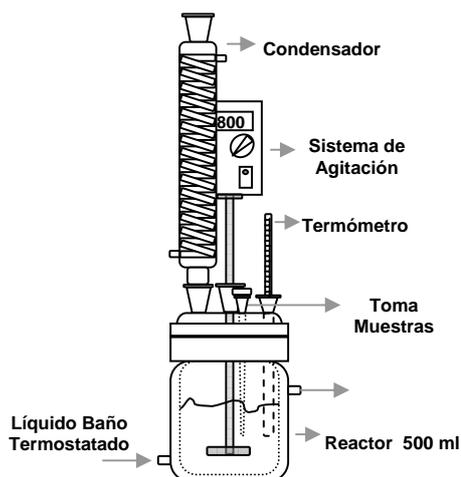


Figura 3. Sistema de reacción por lotes utilizado en los ensayos de laboratorio

Para la evaluación en reacción se utilizó un reactor de vidrio con chaqueta, de 500 ml, (Figura 3) al que se adaptó un sistema de agitación, un condensador para operación a reflujo total, un termómetro y una toma de muestras. El control de temperatura se mantuvo por medio de un baño de recirculación con aceite térmico (Julabo 4[®], Julabo Labortechnik GMBH), el cual mantenía el valor de temperatura constante en un intervalo de ±0.1 °C.

Las condiciones de operación para evaluar el efecto de las variables de reacción, se establecieron con base en las reportadas en la literatura (3, 4, 7, 9, 11, 13, 41-43, 45, 46); relación molar inicial de reactivos ácido/alcohol 1:2, 1:1 y 2:1; temperatura de reacción 73°C, 80°C, 87°C; carga de catalizador correspondiente en equivalentes ácidos, a concentraciones en peso de H₂SO₄ de 0.5%, 1%, y 2%; velocidad de agitación 800 rpm.

Para el seguimiento de la reacción, se utilizó un cromatógrafo de gases, en las condiciones descritas en la tabla 3. Dichas muestras se diluían en etanol anhidro justo antes de su inyección para evitar la separación en dos fases inmiscibles (orgánica y acuosa). Se obtuvieron los factores de respuesta individuales respecto del etanol, y las calibraciones fueron verificadas con mezclas aleatorias de los componentes (8).

Tabla 3. Condiciones de los ensayos de caracterización por cromatografía de gases

Equipo	HP 5890A	
Detector	TCD	
Volumen Inyección μl	1	
Columna	Tipo	Empacada
	Longitud m	3
	Fase	Poropak Q
	Espesor μm	300
	Malla	80/100
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Inyección	140
	Detector	230
Programa de Temperaturas en Columna	T. Inicial $^{\circ}\text{C}$	140
	Tiempo min.	7,5
	Rampa $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$	70
	T. Final $^{\circ}\text{C}$	230
Gas de Arrastre	Helio	
	Flujo por Columna ml/min	48

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

Resultados y Discusión

En aplicaciones industriales el catalizador más usado es el ácido sulfúrico, con cargas que oscilan entre un 0.5 y 2 % (1, 2, 13, 45). Como herramienta de comparación, se evaluó el desempeño en reacción de la resina de intercambio, respecto del mostrado por la esterificación catalizada con ácido sulfúrico 2% P/P (con equivalentes ácidos de la resina iguales a los de H_2SO_4), y en ausencia de catalizador (ver Figura 4).

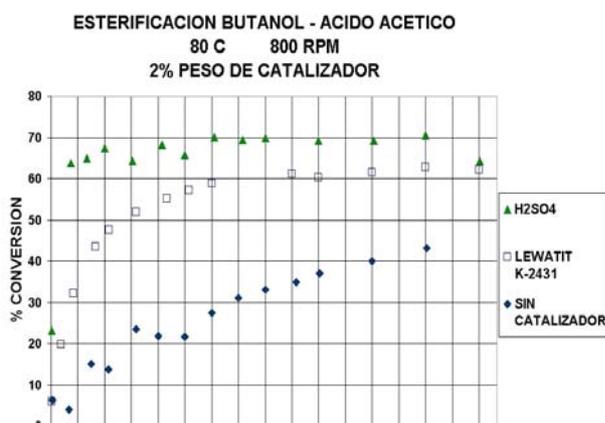


Figura 4. Conversión en reacción para operación con y sin catalizador (Relación Molar 1:1; 80 $^{\circ}\text{C}$; 800 rpm; 2 % peso de catalizador)

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

En general, los sistemas reactivos de esterificación involucran compuestos de naturaleza fisicoquímica bien diferente, de tal forma que sus mezclas presentan un comportamiento bien alejado de la idealidad (6, 9, 10, 12, 35, 40, 43, 46). En estos sistemas la expresión para el cálculo de la constante de equilibrio esta dada por la relación de las actividades a de los productos respecto de los reactivos:

$$K_{aEQ} = \frac{a_{\text{BuAc}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{BuOH}} a_{\text{AcAc}}}$$

Por lo tanto, se debe incluir un modelo termodinámico, capaz de representar adecuadamente el equilibrio de fases de las diferentes mezclas, y que permita evaluar de forma adecuada los coeficientes de actividad del sistema multicomponente. Así, el cálculo de las condiciones del equilibrio se puede realizar como sigue:

$$K_{a\ EQ} = K_{x\ EQ} \times K_{\gamma\ EQ} \quad 2$$

$$K_{a\ EQ} = \frac{x_{BuAc} x_{H_2O}}{x_{BuOH} x_{AcAc}} \times \frac{\gamma_{BuAc} \gamma_{H_2O}}{\gamma_{BuOH} \gamma_{AcAc}} \quad 3$$

Para el cálculo de los coeficientes de actividad γ a las respectivas fracciones molares x , se usó el modelo de UNIQUAC, y los coeficientes de interacción binaria para su evaluación (Tabla 4) se obtuvieron de los reportados por Venimadhavan (10). El valor de la constante de equilibrio evaluada con la ecuación 3, se obtuvo con el promedio de los tres últimos conjuntos de datos de composición (fracción molar) de cada ensayo de reacción, para los cuales se calcularon las actividades correspondientes (ver Tabla 5).

Tabla 4. Parámetros de interacción binaria para la ecuación de UNIQUAC (cal/mol)* (10)

U_{11}	0	U_{21}	68.0083	U_{31}	-343.593	U_{41}	685.71	r_1	0.92	q_1	1.4
U_{12}	581.1471	U_{22}	0	U_{32}	-131.7686	U_{42}	24.6386	r_2	3.4543	q_2	3.052
U_{13}	527.9269	U_{23}	148.2833	U_{33}	0	U_{43}	712.2349	r_3	2.2024	q_3	2.072
U_{14}	461.4747	U_{24}	82.5336	U_{34}	-298.4344	U_{44}	0	r_4	4.8274	q_4	4.196

Agua (1), Butanol (2), Ácido acético (3), Acetato de Butilo (4).

Tabla 5. Datos experimentales para determinación de condiciones de equilibrio

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

23	2	1	353.15	24.081	0.1867	0.1490	0.1357	0.5284	0.7304	0.1593	0.1525	0.6341
24	2	2	353.15	24.147	0.2345	0.3643	0.0306	0.3704	0.6299	0.3474	0.0311	0.5788
25	2	0.5	360.15	23.275	0.1968	0.0493	0.3874	0.3663	0.7301	0.0447	0.4105	0.4824
26	2	1	360.15	24.166	0.2228	0.1394	0.1263	0.5113	0.8215	0.1430	0.1336	0.6394
27	2	2	360.15	25.204	0.2208	0.3722	0.0244	0.3824	0.5976	0.3615	0.0246	0.5802

$\%P_{CAT}$ - porcentaje en peso de la carga de catalizador correspondiente a H_2SO_4 , en equivalentes ácidos. R - relación molar de alimentación Ac/BuOH, P_{CAT} - peso de resina de intercambio

En la figura 5, se presenta la muestra de los datos obtenidos en uno de los ensayos realizados. Observando los perfiles anteriores y los datos de equilibrio de la Tabla 5, se nota que las concentraciones de los productos de la reacción, no corresponden al carácter equimolar de la misma. En una condición ideal, los perfiles de concentración del acetato de butilo y el agua como productos que son, deberían superponerse. Este hecho confirma la adsorción selectiva de los componentes sobre la matriz de la resina, que en orden de magnitud corresponde a Agua \gg Butanol \approx Ácido acético $>$ Butilacetato (35, 40).

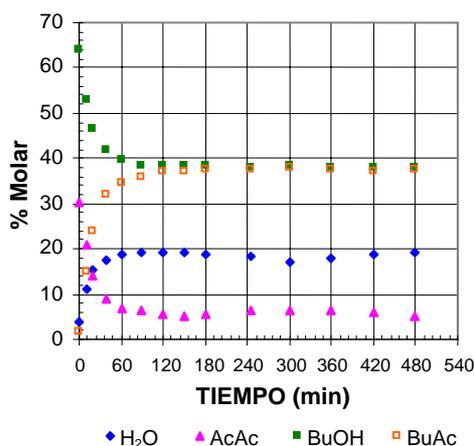
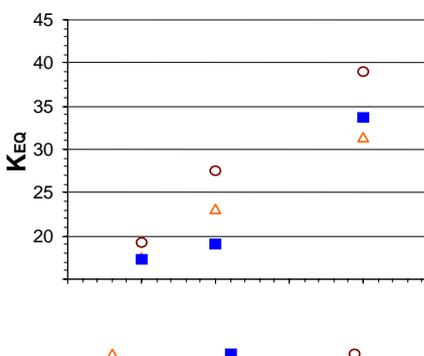
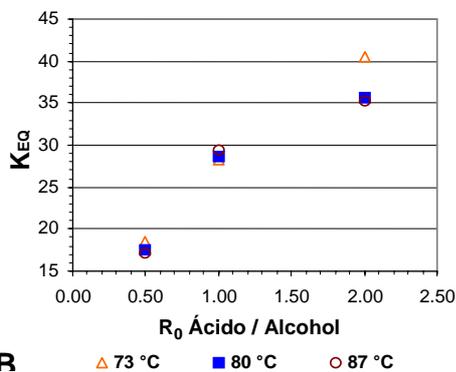
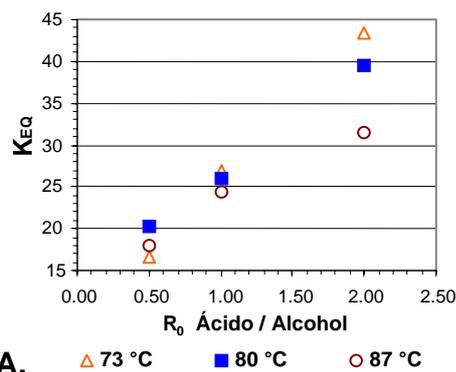


Figura 5. Datos experimentales para el ensayo 1. Esterificación $\%P_{CAT}$ 0.5, Rel. AcAc/BuOH 1/2, T 346.15 °K.

En la Figura 6, se observa el comportamiento de la constante de equilibrio respecto de la carga de catalizador y la relación inicial de reactivos ácido/alcohol cargados al reactor. No se observa una dependencia notoria respecto de la carga de catalizador utilizada en los ensayos, sin embargo, se advierte una fuerte incidencia de la relación molar inicial AcAc/BuOH. Este comportamiento había sido reportado anteriormente por Lee (29) y Liu

(30) en estudios de esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes, utilizando una resina de intercambio catiónico como catalizador.

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



se puede hacer uso de la expresión Vann't Hoff:

$$\frac{\partial \ln K_{EQ}}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad 4$$

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

$$\ln \frac{K_{EQ}}{K_{EQ}^0} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad 5$$

Para dar un estimativo de la variación de la constante de equilibrio, en un intervalo más amplio de temperaturas, se siguió el procedimiento descrito por Song (40). Este sugiere la inclusión de datos de condiciones de equilibrio reportados en la literatura, a temperaturas diferentes a las estudiadas, para lograr una correlación más eficiente de los datos experimentales. Venimadhavan (10) realiza una reinterpretación de los datos reportados por Leyes (45) en la esterificación de ácido acético y butanol, obteniendo el valor de las constantes de equilibrio a 100 y 120 °C respectivamente. En éste trabajo se utilizaron la ecuación de UNIQUAC y los mismos parámetros descritos en la tabla 4.

Figura 6. Variación de la constante de equilibrio respecto de la razón inicial de reactivos AcAc/BuOH, evaluada con diferentes cargas de catalizador. A) 0.5 % B) 1% C) 2%

Los datos obtenidos indican que la constante de equilibrio aumenta, con el incremento en la relación inicial ácido/alcohol. Como se observa en el diagrama de equilibrio líquido-líquido de la mezcla cuaternaria (Figura 7), el ácido aumenta la solubilidad de los componentes orgánicos en el agua. Al aumentar la solubilidad en el sistema reactivo, disminuye la resistencia para la difusión dentro de la matriz del catalizador (enriquecida principalmente con agua) para el ingreso del butanol y el ácido, y la salida del acetato.

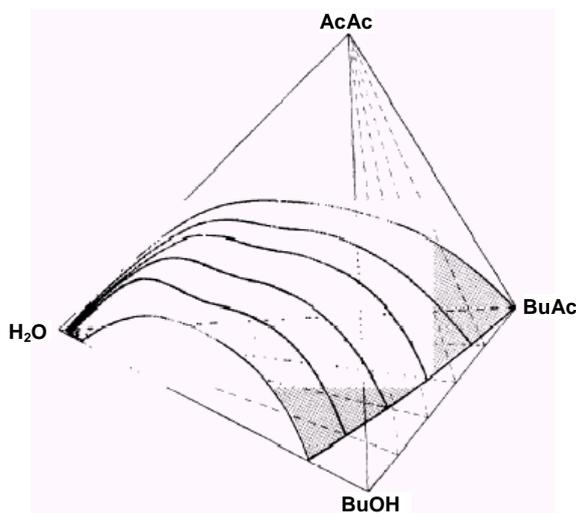


Figura 7. Representación de la superficie de solubilidad en el equilibrio líquido-líquido a 25 °C y 1 atm, determinada por Bevia (47)

Para determinar la influencia de la temperatura sobre la constante de equilibrio,

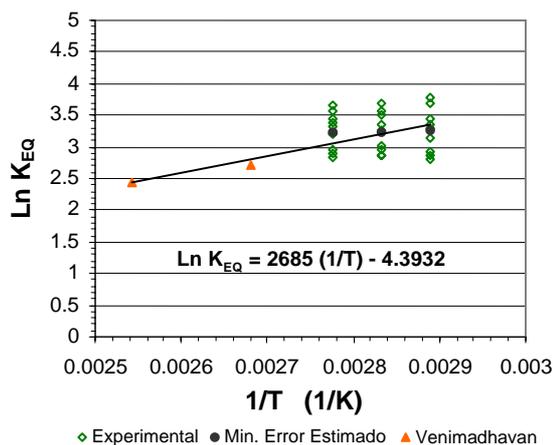


Figura 8. Variación de la constante de equilibrio de reacción con el recíproco de la temperatura

La figura 8 presenta los valores del logaritmo de la constante de equilibrio en función del inverso de la temperatura absoluta, para todos los ensayos realizados (representados por los puntos promedio de mínima desviación, a cada temperatura), y los datos reportados en la literatura. La pendiente de la línea de ajuste corresponde a:

$$\frac{\Delta H^0}{R} = 2685 \text{ } ^\circ\text{K} \quad 6$$

De donde se obtiene un valor de cambio de energía de reacción $\Delta H^0 = -5.335 \text{ Kcal/mol}$. La dependencia del cambio en la energía estándar de Gibbs para la reacción esta dada por:

$$\ln K_{EQ} = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad 7$$

El estimativo de la energía libre promedio para el intervalo de temperaturas estudiado, corresponde a $\Delta G^0 = -1.874 \text{ Kcal/mol}$. Estos valores concuerdan con lo reportado para reacciones de esterificación similares (1, 7, 45).

Para analizar el efecto de la relación inicial de alimentación sobre de la constante de equilibrio, de forma independiente a la temperatura, se evaluó la relación entre la constante experimental, y la calculada por la ecuación 5 ($K_{EQ \text{ EXP.}} / K_{EQ} (T)$).

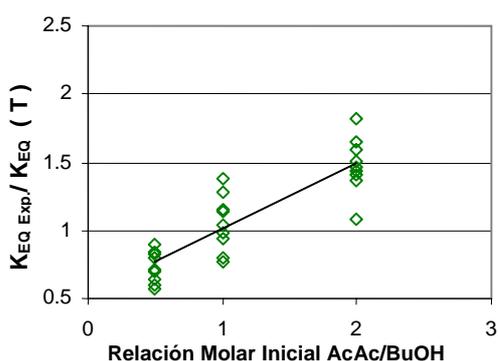


Figura 2. Variación de la constante de equilibrio respecto de la carga molar inicial de reactantes

La figura 8 muestra la dependencia de esta relación, respecto de la razón molar inicial de reactantes, que en el intervalo estudiado, puede ser interpretada a través de una expresión lineal. La expresión final para el cálculo de la constante de equilibrio es:

$$K_{EQ} = [0.489650 \times (\text{AcAc} / \text{BuOH})_0 + 0.518675] \times \text{Exp} \left(\frac{2685}{T(^{\circ}\text{K})} - 4.3932 \right) \quad 8$$

Conclusiones y Resultados

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

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

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

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

Agradecimientos

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

Bibliografía

1. Groggins, P. (1958). *Unit Processes in organic synthesis*. Mc. Graw Hill Book Co. New York.
2. Kirk, R.; Othmer, D. (1998). *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4ª Ed. John Wiley & Sons Inc.
3. Gangadwala, J. *Et al.* (2003). Esterification of Acetic Acid with Butanol in the presence of Ion-exchange resins as Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. (42) : 2146-2155.
4. Gangadwala, J. *Et al.* (2004). Production of Butyl Acetate By Catalytic Distillation: Process Design Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. (43) : 136-143.
5. Hanika, J. *Et al.* (2003). Multi-functional trickle bed reactor for Butylacetate Synthesis. *Catalysis Today*, Vol. 79-80 : 83 - 87.
6. Hanika, J. *Et al.* (1999). Butylacetate via reactive distillation - modelling and experiment. *Chem. Eng. Sci.* , Vol. 54; 5205-5209.
7. Löning S. *Et al.* (2000). Theoretical Investigation on the quaternary system n-butanol, butyl acetate, acetic acid and water. *Chem. Eng. Tech.*, Vol. (23), No. (9) : 789-793.
8. Orjuela, A. (2003). *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.
9. Steinigeweg, S. ; Gmehling, J. (2002). *n*-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5483-5490.
10. Venimadhavan, G. *Et al.* (1999). A novel distillate policy for batch reactive distillation with application to the production of butyl acetate. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. (38) : 714-722.
11. Wang, S. *Et al.* (2003). Control of a Reactive Distillation Column in the Kinetic Regime for the Synthesis of *n*-butyl Acetate. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. (42) : 5182-5194.
12. Wasylkiewicz, S., Ung, S. (2000). Global phase stability analysis for heterogeneous reactive mixtures and calculation of reactive liquid-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria* 175, No. 1-2 : 253-272.
13. Zhicai, Y.; *Et al.* (1998). Esterification-Distillation of Butanol and Acetic Acid. *Chem. Eng. Sci.* Vol. (53) : 2081-2088.
14. Liu, O. *Et al.* (2001). Study on the coupling of esterification with pervaporation. *Journal of Membrane Science* 182 : 173 – 181.
15. Baba, T.; Ono, Y. (1986). Heteropolyacids and their salts supported on acidic ion-exchange resin as highly active solid-acid catalysts. *Applied Catalysis*, 22 : 321-324.
16. Bourbigou, H.; Magna, L. (2002). Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182–183 : 419–437.
17. Choudhary, V. *Et al.* (2001). Selective esterification of tert-butanol by acetic acid anhydride over clay supported InCl₃, GaCl₃, FeCl₃ and InCl₂ catalysts. *Catalysis Communications* 2 : 57 – 61.
18. Harmer, M.; Sun, Q. (2001). Solid acid catalysis using ion-exchange resins. *Appl. Catalysis A: General*, 221: 45-62.
19. Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. (1998). Advances in liquid-phase organic reactions using heteropolyacid and clay. *Micro. and Meso. Mat.* 21: 227 - 233.
20. Ma, Y. *Et al.* (1996). Zeolite-catalyzed esterification I. Synthesis of acetates, benzoates and phthalates. *Applied Catalysis A: General* 139 : 51 – 57.
21. Santacesaria, E. (1984). Acetic acid Esterification catalyzed by mordenite. *Notes Journal of Catalysis* Vol. 85 : 519-520.

22. Tanabe, K.; Hölderich, W. (1999). Industrial application of solid acid-base catalysis. *Appl. Catalysis A: General*, 181 : 399 - 434.
23. Anasthas, H.; Gaikar, V. (2001). Removal of acetic acid impurities from ethyl acetate by adsorption on ion exchange resins. *Separation Science and Technology*, 36(12), 2623-2646.
24. Armor, J. N. (2001). Overcoming equilibrium limitations in chemical processes. *Appl. Catalysis A: General* 222 : 91-99.
25. Altiokka, M.; Çýtak, A. (2003). Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst. *Appl. Catalysis A: General* 239 : 141-148.
26. Bayer AG. (2001). Catalysis and chemical processing with Lewatit®. Technical Information, Leverkusen - Germany.
27. Di Girolamo, M.; Marchionna, M. (2001). Acidic and basic ion exchange resins for industrial applications. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 177 : 33-40.
28. Lee, M. *Et al.* (2000). Kinetics of Catalytic Esterification of Acetic Acid and Amyl Alcohol over Dowex. *Ind. Eng. Chem. Res. Vol. (39) :* 4094-4099.
29. Lee, M. *Et al.* (2002). Kinetics of Catalytic Esterification of Propionic Acid and *n*-Butanol over Amberlyst 35. *Ind. Eng. Chem. Res. Vol. (41) :* 2882-2887.
30. Liu, W.; Tan, C. (2001). Liquid-phase esterification of propionic acid with *n*-butanol. *Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 40.* 3281-3286.
31. Xu, Z.; Chuang, K. (1996). Kinetics of Acetic Acid Esterification over Ion Exchange Catalysts. *The Canadian Jour. of Chem. Eng. Vol (74):* 493-500.
32. Chu, W. *Et al.* (2004). Design and Elaboration of New Solid Acids for the Synthesis of Butylacetate. *Catalysis Today*, 90 : 349 – 353.
33. El-Sharkawy, E., Al-Shihry, S. (2004). Preparation of Butyl Acetate Using Solid Acid Catalysts: Textural and Structural Characterization. *Materials Letters* 58 : 2122 – 2127.
34. Esquivel, M.; Bernardo-Gil, M. (1990). Liquid-liquid equilibria for the systems water – alcohols - acetic acid. *Fluid Phase Equilibria*, 57 : 307-316.
35. Orjuela, A. *Et al.* (2004). Estudio de la Síntesis de Acetato de Butilo – 1. Selección del Catalizador. *Ingeniería e Investigación*, Publ. Fac. Ing.; Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Vol. (45) : 50-60.
36. Orjuela, A. *Et al.* (2001). Evaluación de resinas de intercambio comerciales como catalizadores en reacciones de esterificación. *NOOS, Revista Depto. Ciencias, UN-Manizales*, No. 14, 157-169.
37. Bianchi, C. *Et al.* (2003). A new method to clean industrial water from acetic acid via esterification. *Applied Catalysis B: Environmental* 40 : 93 – 99.
38. Lee, M. *Et al.* (2000). Simultaneous Chemical and Phase Equilibria for Mixtures of Acetic Acid, Amyl alcohol, Amyl Acetate, and Water. *Ind. Eng. Chem. Res. Vol. (39) :* 4383-4391.
39. Mazzotti, *Et al.* (1997). Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins. *Ind. Eng. Chem. Res. Vol. (36) :* 3-10.
40. Song, W. *Et al.* (1998). Measurement of Residue Curve Maps and Heterogeneous Kinetics in Methyl Acetate Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res. Vol. (37):* 1917-1928.
41. Al-Saadi, A.; Jefreys, G. (1981). Esterification of butanol in a two-phase liquid/liquid system. *AIChE Journal* 27 : 754 - 773.
42. Dhanuka, V. R. *Et al.* (1977). Kinetics of liquid phase esterification of carboxylic acid with alcohols in the presence of acid catalysts. *Chem. Eng. Sci. Vol. 32,* p 551-556.
43. Liu, O.; Chen, H. (2002). Modeling of esterification of acetic acid with *n*-butanol in the presence of Zr(SO₄)₂·4H₂O coupled pervaporation. *Journal of Membrane Science* 196 : 171 – 178.
44. Bayer AG. (2001). Bayer Catalyst K 2431 Product Information, Leverkusen - Germany.
45. Leyes, C.; Othmer D. (1945). Continuous Esterification of Butanol and Acetic Acid, Kinetic and Distillation Considerations. *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.*; Vol. 41; 157-196.
46. Smejkal, Q.; Soos, M. (2002). Comparison of computer simulation of reactive distillation using ASPEN PLUS and HYSYS software. *Chem. Eng. and Proc.*, Vol. 41, 413-418.

47. Bevia, F. *Et al.* (1984). Quaternary liquid-liquid equilibrium: water – acetic acid – butanol – *n*-butyacetate at 25 °C. *Fluid Phase Equilibria*, 18 : 171-183.