

Efecto del ácido para-toluensulfónico en la esterificación de ácido acético con butilglicol

Cynthia Eloisa Camacho Castillo^[1], Gabriela Martínez Legorreta^[2], Luis Edmundo Lugo Uribe^[3]

[1] Alumno del Posgrado, [2] Polioles, [3] CIATEQ

cynthia.camacho@polioles.com.mx

Resumen

La esterificación del ácido acético con butilglicol en presencia de ácido para-toluensulfónico como catalizador homogéneo fue estudiada en experimentos batch a 90°C. Los efectos de la relación molar de los reactivos y cantidad de catalizador fueron investigados. Los resultados experimentales muestran que con relación equimolar inicial y al incrementar la carga de catalizador tiene un efecto significativo en la conversión del ácido acético.

Palabras clave: butilglicol, acetato de butilglicol, esterificación

Introducción

Los ésteres son ampliamente utilizados en la industria química, su característica primordial es que son compuestos con altos puntos de ebullición y baja velocidad de evaporación, la aplicación más importante es en la industria de los recubrimientos debido a su baja volatilidad y poder disolvente. La metodología más utilizada para la síntesis de estos compuestos es la esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes en presencia de catalizadores ácidos como pueden ser H₂SO₄, HCl, HI o ácidos orgánicos.

En este trabajo, se investiga el efecto de la cantidad de catalizador y la relación molar de los reactivos en la esterificación de ácido acético con butilglicol usando el ácido para-toluensulfónico como catalizador.

Fundamentos

Se han reportado ampliamente estudios sobre la esterificación de varios ácidos carboxílicos, entre los cuáles, el más importante es el ácido acético y diferentes tipos de alcoholes primarios como son: etanol, butanol, isopropanol, etc.

La reacción de esterificación¹ está dada por:

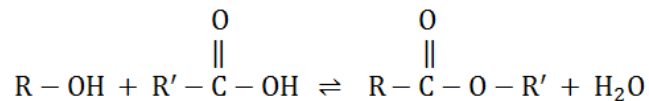


Figura 1. Reacción de esterificación

El mecanismo de reacción con catalizadores ácidos homogéneos, inicia cuando el ácido mineral protona el átomo de oxígeno del ácido carboxílico, dándole una carga positiva y convirtiendo al carbono del grupo carbonilo en un sitio más reactivo para el ataque nucleofílico del grupo OH del alcohol, produciendo un intermediario tetraédrico, que por eliminación de agua origina el éster². Recientemente se ha estudiado la reacción con catalizadores heterogéneos, sin llegar a un acuerdo sobre el mecanismo, aunque algunos estudios reportan el uso de resinas de intercambio catiónico con sitios ácidos Brønsted tienen un mecanismo de reacción de similar comportamiento que con catálisis homogénea^{4,5}. Se ha comprobado que los catalizadores homogéneos son más reactivos que los heterogéneos², el catalizador homogéneo más comúnmente utilizado es ácido sulfúrico debido a sus características altamente ácidas; sin embargo, presenta problemas de corrosión.

La reacción de esterificación es reversible, por lo que se llega a un estado de equilibrio, el cual es desfavorable para la formación del éster, la presencia de agua limita la conversión del producto deseado siendo independiente de la temperatura o de la relación molar de los reactantes^{6,7}. Para mejorar la conversión hacia el éster se pueden emplear diferentes relaciones molares de los reactivos^{3,8} o la simultánea remoción del agua formada para que la reacción prosiga hacia la formación de los productos^{8,9}.

Procedimiento

Materiales: Butilglicol (Solvente EB, pureza >99%, Polioles), ácido acético (pureza >98.87%, Alveg) y el catalizador ácido para-toluensulfónico (pureza >98.5%, Sigma Aldrich) fueron utilizados en el presente estudio sin ser sometidos a otro proceso de purificación. Estándar de acetato de butilglicol (Acetato de 2-Butoxietilo, pureza >99%, Sigma Aldrich)

Equipos: Los experimentos fueron realizados en un reactor de vidrio de un volumen de 500 mL usando agitación magnética y una mantilla de calentamiento, la temperatura se mantuvo constante ± 1 °C usando un controlador marca J-Kem, se utilizó un condensador en espiral para evitar la pérdida de componentes volátiles y mantener la reacción en reflujo. Con una jeringa se tomaron muestras líquidas de 1 mL para análisis.

Procedimiento experimental: Los reactivos ácido acético (AA) y butilglicol (EB) se mezclan en el reactor, se utilizaron dos diferentes relaciones molares AA:EB 1:1 y 1:2, el reactor fue calentado a 90°C, una vez alcanzada la temperatura deseada se cargó la cantidad establecida de ácido para-toluensulfónico (APTS), considerando ese momento el tiempo cero de la reacción. La cantidad de catalizador utilizada fue de 5, 25 y 50 mEq de APTS por cada mol de ácido acético. Las reacciones se mantuvieron a 90°C a reflujo, la duración fue de 4 horas con catalizador y 102 horas sin catalizador.

Análisis: La concentración de ácido acético durante los experimentos se determinó por medio de titulación potenciométrica con solución de hidróxido de potasio (Metrohm, modelo Dosimat Plus 876). La conversión hacia el acetato del butilglicol se calculó de acuerdo a la estequiometría de la reacción.

Caracterización: La identificación del acetato del butilglicol se realizó utilizando un espectrofotometro de infrarrojo (FT-IR marca Bruker modelo Tensor 27).

Resultados y análisis de resultados

La reacción de esterificación se lleva a cabo aún en la ausencia del catalizador debido a la débil acidez del ácido acético; sin embargo, se requieren al menos cuatro días para alcanzar el equilibrio en las condiciones establecidas. La relación molar de los reactantes no afecta el tiempo en que la reacción alcanza el equilibrio.

En la Figura 2, se observa que sin catalizador, con la relación molar AA:EB 1:1 se obtiene la mejor conversión de 49%, mientras que con la relación molar AA:EB 1:2 se alcanza una conversión del 21%.

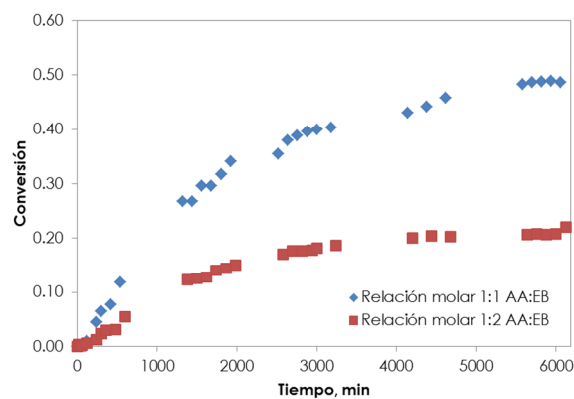


Figura 2. Esterificación de ácido acético con butilglicol sin catalizador, T = 90°C.

El efecto de la cantidad de catalizador fue estudiado en dos relaciones molares de AA: EB bajo las mismas condiciones de reacción, en ambas relaciones molares de los reactivos se observa que al incrementar la cantidad de catalizador se incrementa la velocidad de reacción, debido al incremento de sitios activos.

La conversión de la reacción sin catalizador no es significativa en comparación a las reacciones con catalizador en el mismo lapso de tiempo (4 horas).

En la Figura 3, se muestran los experimentos realizados con la relación molar AA:EB 1:1, con una carga de 5 mEq APTS/mol AA se alcanza el equilibrio a los 60 min con una conversión máxima de 46%, mientras que con 25 y 50 mEq APTS/mol AA a los 30 min la conversión alcanzada es de 66%.

En la Figura 4, se muestran los experimentos realizados con la relación molar AA:EB 1:2, con una carga de 5 mEq APTS/mol AA se alcanza el equilibrio a los 120 min con una conversión máxima de 38%, mientras que con 25 y 50 mEq APTS/mol AA a los 15 min con una conversión de 39 y 44% respectivamente.

En todos los experimentos realizados, se observa que la relación molar AA:EB 1:1 tiene el mejor desempeño con cualquier carga de catalizador, tal y como se muestra en las Figuras 5, 6 y 7.

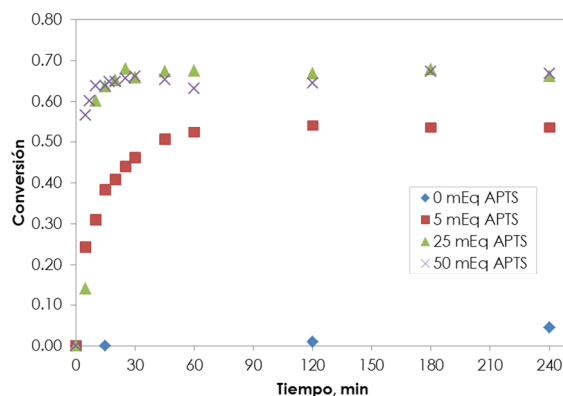


Figura 3. Efecto de cantidad de catalizador: relación molar 1:1 AA:EB, T = 90°C.

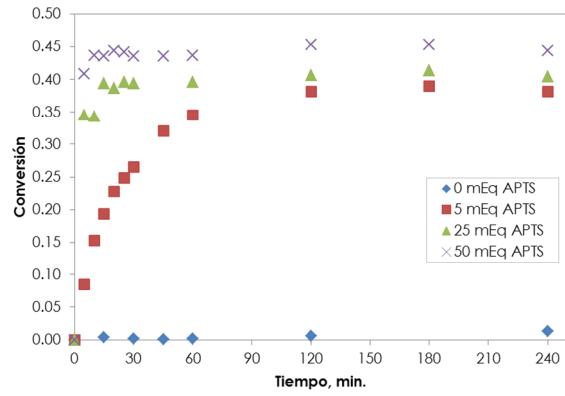


Figura 4. Efecto de la cantidad de catalizador: relación molar 1:2 AA:EB, T = 90°C

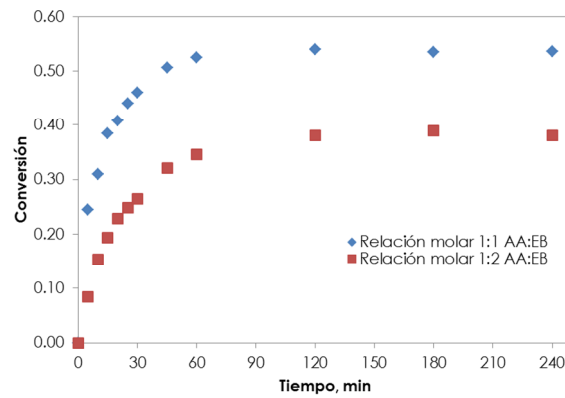


Figura 5. Efecto de la relación molar con catalizador 5 mEq APTS/mol AA, T = 90°C

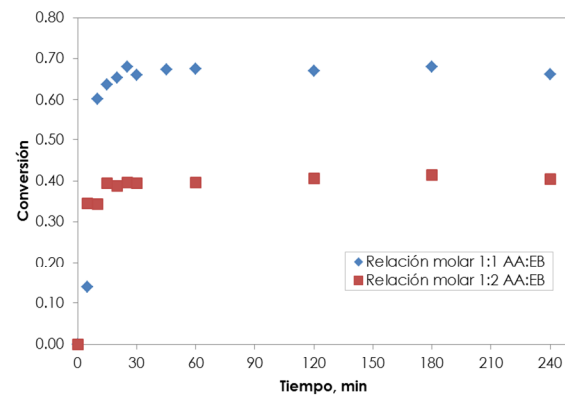


Figura 6. Efecto de la relación molar con catalizador 25 mEq APTS/mol AA, T = 90°C.

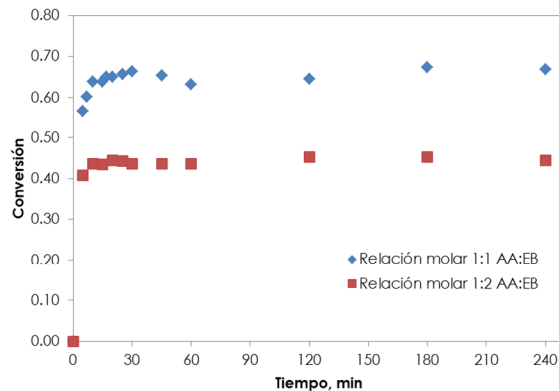


Figura 7. Efecto de la relación molar con catalizador 50 mEq APTS/mol AA, T = 90°C.

En el espectro de FT-IR del estándar del acetato de butilglicol, Figura 8, se observa una banda de tensión en 1744 cm^{-1} correspondiente al enlace C=O del éster, en 1236 cm^{-1} del enlace C-CO-O y en 1059 cm^{-1} se encuentra la señal correspondiente al enlace tipo éter C-O-C.

La muestra al tiempo de reacción de 240 min en cada experimento se analizó por FT-IR, Figura 9, donde se identificó la señal ubicada en 3422 cm^{-1} que corresponde a la vibración del -OH debida principalmente a la presencia de agua formada de la reacción y al butilglicol sin reaccionar, las señales ubicadas en 2950 y 2868 cm^{-1} corresponden a los grupos -CH₂ y -CH₃, asimismo encontramos su señal de confirmación en la región de 1460 cm^{-1} , las señales atribuibles a la formación del acetato de butilglicol son las ubicadas en 1750 cm^{-1} para el enlace C=O, 1236 cm^{-1} del enlace C-CO-O y la señal 1059 cm^{-1} del enlace C-O-C.

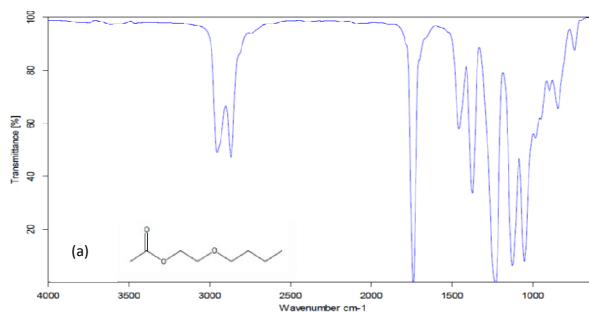


Figura 9. Espectro de infrarrojo: Estándar de acetato de butilglicol

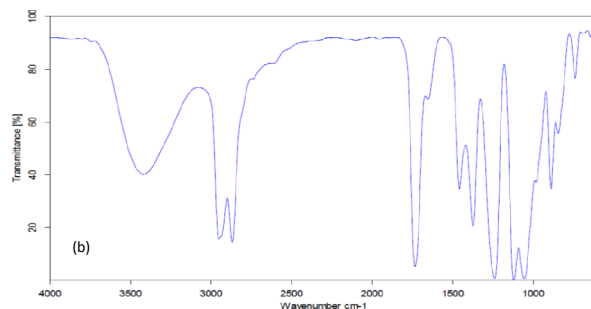


Figura 9. Espectro de infrarrojo: Muestra a 240 min. con relación molar 1:2 AA:EB, 5 mEq APTS/mol AA a 90°C

Conclusiones

Se estudió el efecto de la relación molar en la esterificación del ácido acético con butilglicol y se evaluó el desempeño del catalizador ácido para-toluensulfónico. Con la relación equimolar de ácido acético y butilglicol se obtiene la mejor conversión aún en la ausencia de catalizador. El catalizador ácido para-toluensulfónico favorece la reacción reduciendo el tiempo para alcanzar el equilibrio, se determinó que al incrementar los sitios activos se incrementa la conversión, con la relación molar de 1:1 AA:EB y una concentración de catalizador de 25 mEq APTS/mol AA se alcanza la conversión de 66%.

Referencias bibliográficas

- [1] Rönneck, Rönneck; Salmo, Tapio; Vuori, Antti; Haario, Heikki; Lehtonen, Juha.; Sundqvist, Anna; Tirronen, Esko. "Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst". *Chemical Engineering Science*. 1997, vol. 52, No. 19, p. 3369-3381.
- [2] Liu, Yijun; Lotero, Edgar; Goodwin, Jr. James G. "A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis". *Journal of Catalysis*, 2006, vol. 242, p. 278-286.
- [3] Saha, B.; Chopade, S.P.; Mahajani, S.M. "Recovery of dilute acetic acid through esterification in reactive distillation column". *Catalysis Today*, 2000, vol. 6, p.147-157.
- [4] Hanika, Jiří; Kolena, Jiří; Smejkal, Quido. "Butylacetate via reactive distillation – modelling and experiment". *Chemical Engineering Science*, 1999, vol. 54, p.5205-5209.
- [5] Lilja, J.; Murzin, D. Yu; Salmi, T.; Aumo, J.; Mäki-Arvela, P.; Sundell, M. "Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with

- Taft equation". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, vol.182-183, p.555-563.
- [6] Liu, Yijun; Lotero, Edgar; Goodwin, Jr. James G. "Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, vol. 245, p. 132-140
- [7] Park, Ji-Yeon; Wang, Zhong-Ming; Kim, Deog-Keun; Lee, Jin-Suk. "Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts". *Renewable Energy*, 2010, vol. 35, p. 614-618.
- [8] Deshmukh K.S., Chandra-Gyani V., Mahajani S.M., Esterification of butyl cellosolve with acetic acid using ion exchange resin in fixed bed chromatographic reactors, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, Vol. 7, 2009
- [9] Wang, San-Jang; Huang, Hsiao-Ping. "Design of entrainer-enhanced reactive distillation for the synthesis of butyl cellosolve acetate". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2011, vol. 50, p. 709-717.