

## ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO CON 1-BUTANOL EN FASE LÍQUIDA CATALIZADO CON AL-MCM-41

### ESTERIFICATION OF ACRYLIC ACID WITH 1-BUTANOL IN LIQUID PHASE CATALYZED WITH AL-MCM-41

**Edson Avellaneda Maytán y Gustavo Paim Valença\***

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Caixa Postal 6066, CEP13081-970 Campinas, SP-Brasil

\*autor de contacto (e-mail: gustavo@feq.unicamp.br)

*Recibido: 17/02/2010 - Evaluado: 09/03/2010 - Aceptado: 22/03/2010*

#### RESUMEN

Este trabajo estudia la esterificación de ácido acrílico con 1-butanol usando como catalizador Al-MCM-41 con diferentes grados de acidez a diferentes temperaturas. La síntesis del Al-MCM-41 fue realizada a partir de bromato de cetil-trimetil amonio usado como agente direccionador,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%),  $\text{H}_2\text{O}$  des ionizada y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Los ensayos catalíticos fueron realizados por grupos y se trabajó a temperaturas entre 333 – 348 K y una pequeña muestra fue recolectada a intervalos de tiempos predeterminados para su posterior análisis en cromatografía gaseosa. Los resultados indican una conversión de 1-butanol a 348,15 K, 338,15 K y 333,15 K de 20,0 %, 17,8 % y 3,5 %, respectivamente, usando Al-MCM-41 como catalizador.

#### ABSTRACT

This work studies the esterification of acrylic acid with 1-butanol using Al-MCM-41 as catalyst with different degrees of acidity at different temperatures. Al-MCM-41 synthesis was made from bromate Cetyl trimethyl ammonium using as router agent,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%), deionized  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Catalytic tests were carried out by groups and worked with temperature ranges among (333 to 348) K and a small sample was collected at predetermined intervals of time for subsequent gas chromatography analysis. Results indicate a conversion of 1-butanol at 348.15 K, 338.15 K and 333.15 K of 20.0%, 17.8% and 3.5%, respectively, using Al-MCM-41 as catalyst.

Palabras clave: zeolitas, síntesis, catalizador, esterificación  
Keywords: Zeolites, synthesis, catalyst, esterification

## INTRODUCCIÓN

La primera zeolita, la estilbita, fue descubierta por Alex Cronsted, un mineralogista sueco, en 1756. El nombre de estos minerales como zeolitas, de las palabras griegas, *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra), porque ellos liberaban vapor de agua cuando eran suavemente calentados. Para obtener las zeolitas por métodos naturales son necesarios procesos de reacción muy lentos, necesitándose varios años. La figura 1 muestra las unidades principales, encontradas en la mayoría de las zeolitas, las zeolitas presentan poros con aberturas de hasta 20 Å.

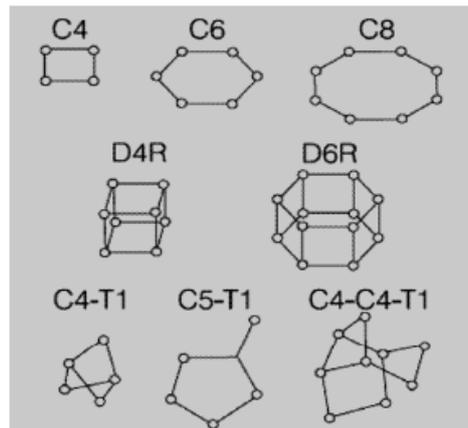


Fig. 1: Estructuras primarias de una zeolita

La propiedad de exclusión de las moléculas basadas en la dimensión molecular es definida por la estructura de los materiales, con poros de dimensiones homogéneos y ordenadamente distribuidos. Por causa de esta relación estructura-exclusión, hoy en día, son conocidas varias estructuras sin analogías naturales y varias composiciones diferentes de aluminio – silicatos.

La búsqueda de métodos de síntesis que formen estructuras con funcionalidades diversas en los materiales naturales impone nuevos retos de síntesis en el laboratorio. En el inicio de la investigación de síntesis de zeolitas se pudo percibir que no solamente los cationes alcalinos y alcalinos son especies direccionadoras de la estructura a obtener, como ocurre en las zeolitas naturales, mas también aminas y cationes de alquinos amonio cuaternarios pueden presentar esta propiedad de direccionamiento. Eso posibilita la disminución de la cantidad de aluminio en las peñeras moleculares y favorece la formación de diversas composiciones diferentes de los aluminios silicatos.

Por otro lado, la reacción de esterificación está siendo usada extensamente en la catálisis homogénea y heterogénea. Esta reacción tiene las siguientes ventajas: a) Los efectos corrosivos del equipamiento son casi eliminados. b) La fácil recuperación del catalizador pudiendo ser fácilmente removida de la mezcla de reacción por decantación o filtración. c) La pureza del producto es alta desde que la reacción indeseada (paralela) puede ser completamente eliminada. Zeolitas y óxidos de metales ven siendo estudiadas en la reacción de esterificación (Corma y Garcia, 1997; Ma et al., 1996; Kirumakki et al., 2006; Lasperas et al., 1993; D'Souza y Nagaraju, 2001; Nagaraju et al. 1997; Kirumakki et al., 2002; Kirumakki et al., 2004). Aunque los mecanismos de esterificación con catalizadores homogéneos están bien establecidos, los mecanismos de reacción con catalizadores heterogéneos están aún en discusión. Chu et al. (1996), propusieron el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH) para esterificación de ácido acético en etanol, más el mecanismo de Eley-Rideal (ER) para la esterificación de ácido acético y butanol. Liu y Tan (2001), a partir de sus estudios de esterificación en fase líquida de ácido propanoico con n-butanol concluirán que el proceso de reacción de esterificación ocurre según la ruta de ER en catalizadores sólidos.

Los acrilatos (ésteres de ácido acrílico) son importantes precursores de barniz, adhesivos, y terminaciones en papeles y textiles. Ellos pueden ser producidos directamente a partir de alcoholes y ácido acrílico (Schwarzer y Hoffman, 2002). Aproximadamente el 53 % de ácido acrílico es usado para la producción de diferentes acrilatos (Markets & Economics, 2001). Los ésteres más producidos son metil-, etil-, butil- y 2-etilhexil-éster. En el año 2001 la producción mundial de ácido acrílico fue de aproximadamente 3,4 millones de toneladas por año (Markets & Economics, 2001).

También, el MCM-41 puede ser usado como catalizador para diversas reacciones en fase líquida como la esterificación, intercambio de éster y descomposición de ésteres a temperaturas moderadas (Izumi et al., 1992; Hu et al., 1993). Siguiendo este estudio, este trabajo propone la esterificación de ácido acrílico con 1-butanol en un sistema heterogéneo usando como catalizador la zeolita Al-MCM-41. Este estudio analiza los resultados a diferentes temperaturas de reacción con diferentes grados de acidez en el medio.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Síntesis de Al-MCM-41

El proceso de síntesis de Al-MCM-41 fue seguido según el procedimiento de Beck et al. (1992). Para la preparación se siguió el siguiente procedimiento: 2 g de bromato de cetil-trimetil amonio (CTMABr, agente direccionador) fueron desarrollados en una mezcla de 210 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 %) y 270 de agua desionizada, juntamente con cantidad adecuada de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Después de la solubilización, se adiciono 10 ml de tetraetil-ortosilicato (TEOS, fuente de silicio). La solución final obtenida fue mantenida sobre constante agitación magnética a 298 K de temperatura por 2 h. Obteniéndose, la siguiente composición molar 1 Si : 0,12 CTMABr : 33  $\text{NH}_4\text{OH}$  : 330  $\text{H}_2\text{O}$  : x Al (x = 0 - 15). Después de este periodo, el material obtenido fue filtrado, secado a 373 K y finalmente calcinado a 813 K por 1 h con un flujo 100 ml/min de nitrógeno y subsecuentemente sometido a un flujo de 60 ml/min de aire sintético por 6 h. En la figura 2 se puede observar el proceso de formación de Al-MCM-41 usando tenso activos como agentes direccionadores para obtener el catalizador ácido.

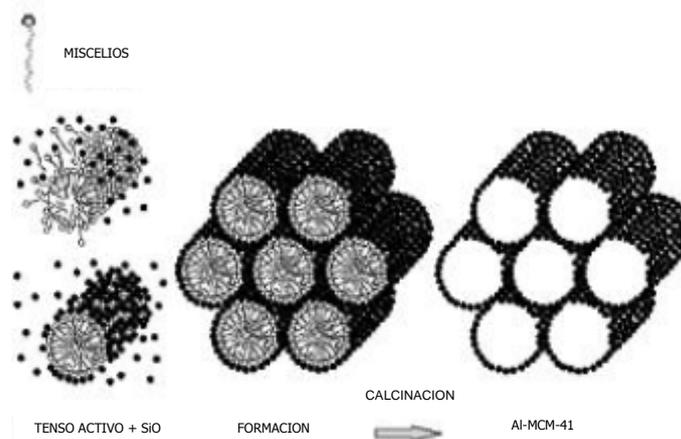


Fig. 2: Mecanismo de formación de Al-MCM-41

### Esterificación de ácido acrílico con 1-Butanol

La reacción de esterificación fue realizada en un balón de vidrio con tres entradas ( $250 \text{ cm}^3$ ), de fondo plano, equipado con un agitador magnético y todo esto conectado a un condensador refrigerado con agua. Los reactivos ácido acrílico (58,28 mmol) (Acros Organics, 99,5 %), 1-Butanol (43,7 mmol) (Acros Organics, 99,5 %)

y acetona (108,95 mmol) (Synth p.a.) usado como solvente, fueron introducidos directamente en el balón de vidrio para realizar la reacción. Fueron realizados dos testes para comparar los niveles de reacción de los catalizadores. En el primer teste fue usado  $H_2SO_4$  como catalizador pero no fueron hechos cálculos cinéticos, sino solo de conversión. El segundo teste fue realizado utilizando Al-MCM-41. En intervalos de tiempo, una muestra de solución de 0,065  $\mu$ l fue retirada de ambos testes, para posterior análisis.

#### Análisis de cromatografía

Para monitorear la reacción de esterificación, fue utilizada cromatografía gaseosa. Un equipo de cromatografía a gas (CG-3537-S) dotado de una columna 15 % Carbowax 20 M 5 % Chrom. WHP 80/100 con 3 m de longitud fue utilizado para la separación de reactivos y productos. La temperatura de la columna fue mantenida a 423,15 K con un volumen de 30 ml/min de gas helio usado como gas de arrastre. La conversión de los reactivos ( $X_{Rea}$ ) es determinado por la ecuación 1:

$$X_{Rea} = \frac{Q_i - Q_f}{Q_i} \quad (1)$$

donde,  $X_{Rea}$  es la conversión de reactivos,  $Q_i$  es el área inicial de reactivo y  $Q_f$  es el área final del reactivo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Influencia de la temperatura de reacción

La reacción de esterificación fue desarrollada en un intervalo de temperatura de (333 – 348) K con una masa de catalizador de 3,05 g de Al-MCM-41 y 1,87 mmol de  $H_2SO_4$  (Figura 3). En general la velocidad de conversión del alcohol se incrementa con el aumento de temperatura. La conversión de 1-Butanol tiene un moderado incremento de 3,53 a 20 % para la reacción catalizada con Al-MCM-41 y una elevada conversión de 68 a 86 % con  $H_2SO_4$  entre las temperaturas estudiadas.

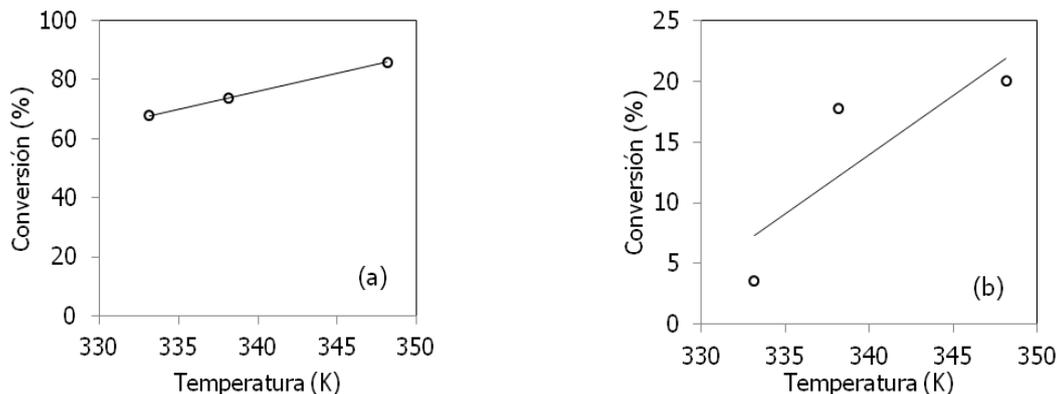


Fig. 3: Esterificación de 1-Butanol con ácido acrílico, efecto de la temperatura de reacción para dos tipos de catalizadores  $H_2SO_4$  (a) y Al-MCM-41 (b).

#### Influencia del tiempo de reacción

La reacción de esterificación para el  $H_2SO_4$  (Figura 4) alcanza el máximo de rendimiento después de 300 min de reacción. En el otro caso trabajando con la zeolita Al-MCM-41 (Figura 5) se tiene una conversión más

prolongada con tiempos de reacción mayores (hasta 30 h) observándose un leve incremento después de 25 h y un notable incremento de reacción en las posteriores horas.

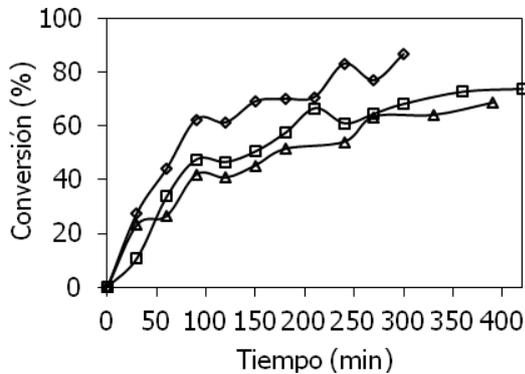


Fig. 4: Esterificación usando  $H_2SO_4$  para tres temperaturas  $\diamond$  348,15 K,  $\square$  338,15 K y  $\Delta$  333,15 K.

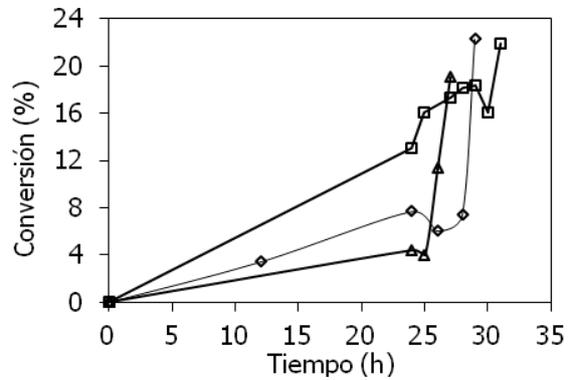


Fig. 5: Esterificación de con Al-MCM-41 para tres temperaturas  $\diamond$  348,15 K,  $\square$  338,15 K y  $\Delta$  333,15 K

Cinética de esterificación de 1-Butanol con ácido acrílico

Graficando el negativo del Ln (1-Conversion) contra el tiempo para la reacción de esterificación tenemos las Figuras 6 y 7 usando  $H_2SO_4$  y Al-MCM-41, respectivamente. Ambas con tendencia lineal, indicando que la reacción de esterificación podría ser de primer grado.

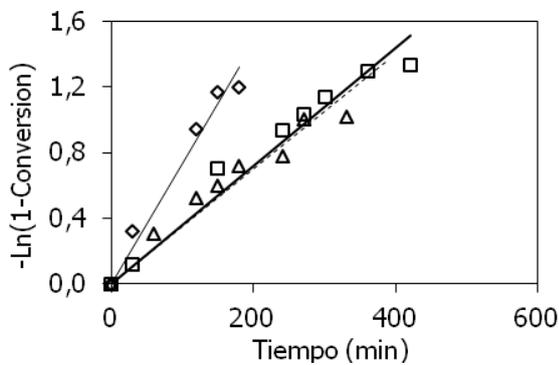


Fig. 6: Ecuación de primer grado para esterificación de ácido acrílico y 1-Butanol con  $H_2SO_4$  para tres temperaturas  $\diamond$  348,15 K,  $\square$  338,15 K y  $\Delta$  333,15 K.

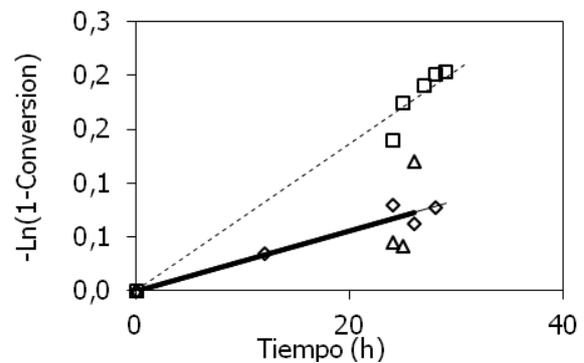


Fig. 7: Ecuación de primer grado para esterificación de ácido acrílico y 1-Butanol con Al-MCM-41 para tres temperaturas  $\diamond$  348,15 K,  $\square$  338,15 K y  $\Delta$  333,15 K.

Mecanismo

Según Kirumakki et al. (2006), el mecanismo de reacción para las zeolitas puede ser descrito por cualquier modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) o Eley-Rideal (ER) o cualquiera de sus métodos modificados. Esto entra en controversia con lo que menciona Derouane (2002) que defiende que el mecanismo de Eley-Rideal no puede ser usado para describir con precisión el comportamiento de catalizadores zeolíticos utilizados en la síntesis de

química fina en fase líquida. Porque ambos reactivos son confinados dentro de los poros de la zeolita y existe una adsorción competitiva de reactivos en la superficie de la zeolita. En este trabajo fueron correlacionados los datos experimentales con ambos modelos cinéticos. La velocidad de reacción para el mecanismo de LH es mostrada en la ecuación 2 (Kirumakki et al., 2006).

$$r_A = \frac{k_s K_N K_A C_A}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2} \tag{2}$$

Los términos  $K_A$  e  $K_B$  son constantes de equilibrio de ácido acrílico y 1-Butanol, y  $C_A$ ,  $C_B$  son las concentraciones iniciales de ácido acrílico y 1-butanol. Las ecuaciones 3 y 4 muestran una velocidad inicial para el mecanismo ER (Kirumakki et al., 2006).

a) Sin adsorción competitiva para 1-Butanol.

$$r_E = \frac{k'_s K_A C_A}{1 + K_A C_A} \tag{3}$$

b) Con adsorción competitiva para 1-Butanol.

$$r_E = \frac{k'_s K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \tag{4}$$

donde  $k'_s = k_s$  (Constante de la velocidad) si fuera adsorción de 1-butanol la etapa limitante, y  $k_s = k_s C_B$  si fuera la reacción química la etapa limitante (Becker et al., 1973; Corma et al., 2000).

Si la reacción de esterificación es según el mecanismo de LH debe pasar por un periodo máximo y lo contrario ocurre para el mecanismo ER que no pasa por un periodo máximo. Los datos experimentales son mostrados en la Figura 8.

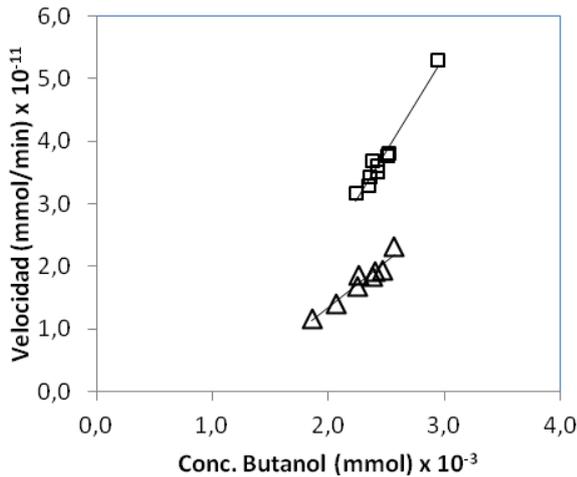


Fig. 8: Esterificación de 1-Butanol con ácido acrílico a □ 338,15 K y Δ 333,15 K.

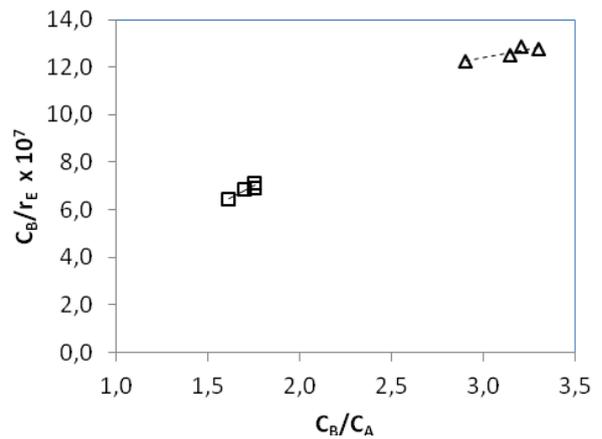


Fig. 9: Expresando  $C_B/r_E$  vs.  $C_B/C_A$  para esterificación de ácido acrílico a □ 338,15 K y Δ 333,15 K. Con los ajustes lineales: (-)  $y = 4 \cdot 10^7 X + 2 \cdot 10^6$ , (--)  $y = 2 \cdot 10^7 X + 8 \cdot 10^7$

En la figura 8 se puede observar que la velocidad de reacción inicial aumenta linealmente con la concentración de alcohol. Esto sugiere que la esterificación del alcohol con ácido acrílico sigue el mecanismo de ER competitivo definido por la ecuación (5), por que se tiene una disminución de la velocidad cuando se incrementa la concentración de alcohol, saturando los sitios activos de la zeólita y bloqueando la adsorción acida.

$$r_E = \frac{k_s C_B K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \tag{5}$$

Linealizando la ecuación 5 se tiene  $C_B/r_E$  contra  $C_B/C_A$  (Figura 9) valores que se utilizan para calcular la constante de la velocidad. Obteniéndose, la velocidad de reacción a 65 °C ( $5,0 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ ) y 60 °C ( $12,5 \times 10^{-8} \text{ min}^{-1}$ ). Además, según los estudios de Kirumakki et al. (2006), se tiene planteado un posible mecanismo de reacción de esterificación del 1-Butanol con ácido acrílico en zeólitas como puede ser observado en la Figura 10.

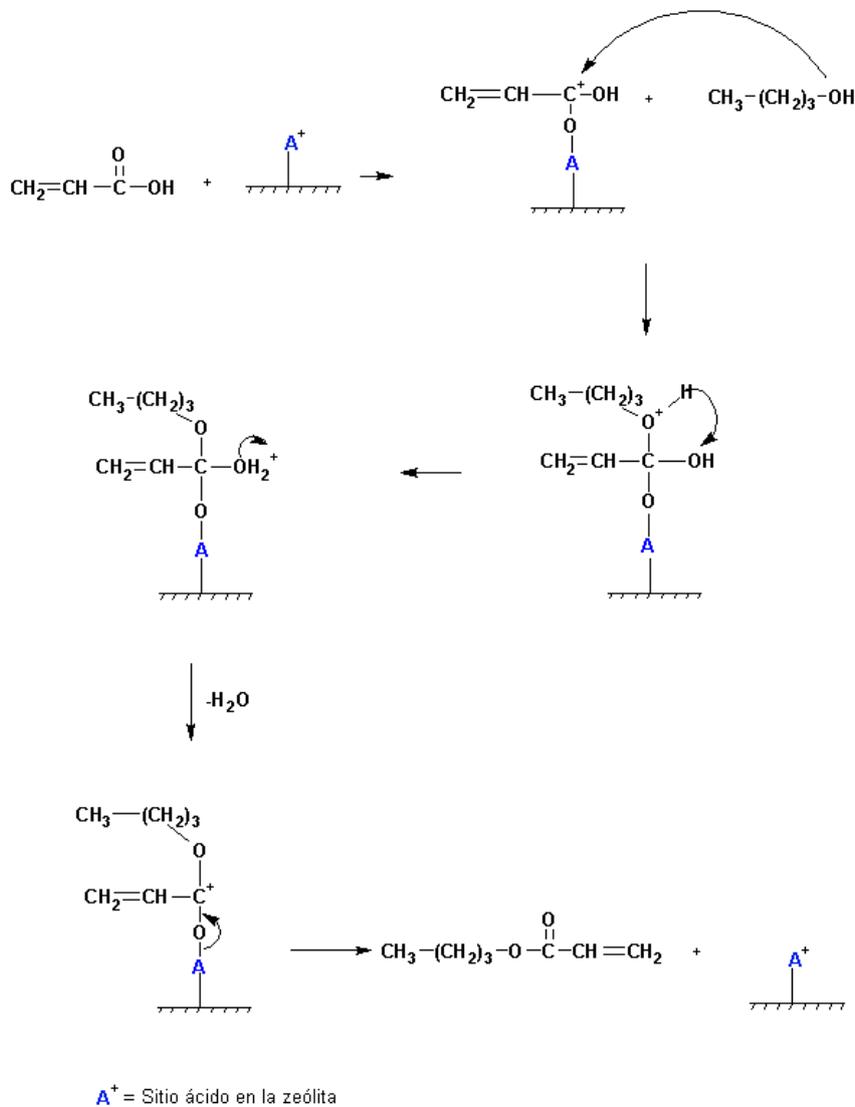


Fig. 10: Posible mecanismo de reacción de esterificación de 1-Butanol con ácido acrílico en zeólitas.

## CONCLUSIONES

La reacción de esterificación en fase líquida catalizada con Al-MCM-41 fue estudiada. Los resultados de reacción del catalizador muestran una velocidad de reacción muy baja. También, se observa para este catalizador sólido tipo Al-MCM-41 dos mecanismos de reacción. Para la parte superficial del catalizador el mecanismo de reacción es de tipo Eley-Rideal describe mejor los datos experimentales por otro lado para la parte interna del catalizador el mecanismo de reacción de Langmuir-Hinshelwood representa mejor el comportamiento del mismo. Entonces se puede inferir que la fusión de los dos mecanismos podría describir mejor el comportamiento catalítico de esta zeolita.

## REFERENCIAS

- Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T-W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J. L. (1992); "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *J. Am. Chem. Soc.*: 114, 10834-10843.
- Becker, K.A.; Karge, H.G.; Streubel, W.D. (1973); "Benzene alkylation with ethylene and propylene over H-mordenite as catalyst", *J. Catal.*: 28, 403.
- Chu, W.; Yang, X.; Ye, X.; Wu, Y. (1996); "Vapor phase esterification catalyzed by immobilized dodecatungstosilicic acid ( $SiW_{12}$ ) on activated carbon", *Appl. Catal. A: Gen.* 145, 125.
- Corma, A.; Garcia, H. (1997); "Organic reactions catalyzed over solid acids", *Catal. Today*: 38, 257.
- Corma, A.; Martinez-Soria, V.; Schnoefeld, E. (2000); "Alkylation of benzene with short-chain olefins over MCM-22 zeolite: catalytic behaviour and kinetic mechanism", *J. Catal.*: 192, 163.
- D'Souza, J.; Nagaraju, N. (2001); "A study on the catalytic activity of zirconia and its modified forms in the preparation of benzyl acetate", *Indian J. Chem. B*: 40, 266.
- Derouane, E.G. (2002); "Zeolite chemistry and catalysis: Quo vadis?", *Cattech*: 6, 11.
- Hu, C.; Hashimoto, M.; Okuhara, T.; Misono, M. (1993); "Catalysis by heteropoly compounds .XXII. Reactions of esters and esterification catalyzed by heteropolyacids in a homogeneous liquid-phase effects of the central atom of heteropolyanions having tungsten as the addenda atom", *J. Catal.*: 143, 437.
- Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. (1992); "Zeolite, clay, and heteropolyacids in organic reactions", Kodansha/VCH, Tokyo.
- Kirumakki, S.R.; Nagaraju, N.; Murthy, K.V.V.S.B.S.R.; Narayanan, S. (2002); "Esterification of salicylic acid over zeolites using dimethyl carbonate", *Appl. Catal. A: Gen.* 226, 175.
- Kirumakki, S.R.; Nagaraju, N.; Narayanan, S. (2004); "A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H $\beta$ , HY and HZSM5", *Appl. Catal. A: Gen.* 273, 1.
- Kirumakki S. R., Nagaraju N. y Komandur V.R.C. (2006); "Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H $\beta$ , HY and HZSM5", *Applied Catalysis A: Gen.* 299, 185-192
- Lasperas, M.; Graffin, P.; Geneste, P. (1993); "One-pot selective synthesis of ethyl esters from aromatic nitriles using Acid Faujasites as Catalysts", *J. Catal.*: 139, 362.

Liu, W.T.; Tan, C.S. (2001); "*Liquid-Phase esterification of propionic acid with n-Butanol*", Ind. Eng. Chem. Res.: 40, 3281.

Ma, Y.; Wang, Q.L.; Yan, H.; Ji, X.; Qiu, Q. (1996); "*Zeolite-catalyzed esterification I. Synthesis of acetates, benzoates and phthalates*", Appl. Catal. A: Gen. 139, 51.

Markets & Economics (2001); Acrylic acid, *Chemical Week*: January 3. [www.chemweek.com/articles/2001/01/03/034.html](http://www.chemweek.com/articles/2001/01/03/034.html)

Nagaraju, N., Peeran, M. y Prasad, D. (1997); "*Synthesis of isoamyl acetate using NaX and NaY zeolites as catalysts*", React. Kinet. Catal. Lett.: 61, 155.

Schwarzer, S.; Hoffman, U. (2002); "*Experimental reaction equilibrium and kinetics of the liquid-phase butyl acrylate synthesis applied to reactive distillation simulations*", Chem. Eng. Technol.: 25, 975-980.