



UTILIZACIÓN DEL PROCESO DE DESTILACIÓN SEMI-CONTINUO REACTIVA CATALÍTICA EN LA ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO HEPTANOICO

UTILIZATION OF SEMI CONTINUOUS CATALYTIC REACTIVE DISTILLATION PROCESS IN THE ESTERIFICATION OF HEPTANOIC ACID

L. Hernández-Ochoa^{1*}, Z. Mouloungui² y F. Sandoval-Salas²

¹ Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ciencias Químicas, Circuito No.1 Campus Universitario, Chihuahua, Chihuahua, México. C.P. 31125 Apartado postal 669.

² Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET, Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, 118 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex, France

Recibido 13 de Octubre 2009; Aceptado 31 de Agosto 2010

Resumen

El Heptanoato de etilo es preparado por esterificación directa del ácido heptanoico con etanol en presencia del ácido sulfúrico como catalizador. El proceso de destilación semi continuo catalítico reactivo (reactor extractor unido a una columna de tipo dean stark) fue utilizado como una alternativa en el proceso de esterificación. Tamiz molecular de tipo 3Å fue utilizado como agente de absorción para eliminar el agua formada durante la reacción de esterificación y desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de los productos. El heptanoato de etilo obtenido fue analizado por Cromatografía en Fase Gaseosa unida a Detector de Ionización de Flama (GC-FID) y caracterizado por Espectrometría en Infrarrojo (FTIR).

Palabras clave: ácido heptanoico, esterificación, destilación semi continuo catalítico reactivo, GC-FID, IR.

Abstract

Ethyl heptanoate was prepared by direct esterification of heptanoic acid with ethanol in presence of sulphuric acid utilized as catalyst. Semi continuous catalytic reactive distillation (reactor extractor coupled a dean stark tramp) process was utilized alternative process for esterification process. Molecular sieves of type 3A was used from adsorbed the water formatted in the esterification reaction and shift the equilibrium of the esterification towards the desired products. The purified ethyl heptanoate was analyzed by Gas chromatographic (GC-FID) and characterized by using a Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer.

Keywords: heptanoic acid, esterification, semi continuous catalytic reactive distillation, GC-FID, IR.

1 Introducción

Los ácidos grasos calificados como sustancias naturales, son sintetizados a partir de recursos renovables. Recientemente, han sido incorporados a productos como agroquímicos, cosméticos y productos farmacéuticos (Mouloungui *y col.* 1998). La utilización de los ésteres de

ácidos grasos a incrementado en aplicaciones industriales, desde el punto de vista ambiental y alimentario, esto debido esencialmente a su casi total biodegradabilidad (Bogaerts 1995). El interés en monoglicéridos es fundamentado en su estructura anfifílica que comprende una cadena lipofílica alifática y un grupo hidroxilo en la parte hidrofílica, esta estructura química permite según

* Autor para la correspondencia. E-mail: lhernandez@uach.mx
Tel. / Fax: + 52 614 2366000 ext. 4254

el estudio realizado por Mouloungui (1998), la posible aplicación de ésteres etílicos de ácidos grasos como agentes de penetración cuticular o agentes de transporte de productos fitosanitarios en las plantas.

El proceso de esterificación por el cual son sintetizados los ácidos grasos es usualmente utilizando un ácido catalizador donador de protones (H_2SO_4 , H_3PO_4 , y RSO_3H) o un catalizador metálico. El mecanismo de la reacción incluye la adición de un protón del oxígeno al grupo carbonilo, seguida por una reacción nucleofílica de un alcohol con un ácido protonado y la separación de agua y el protón, acompañada por la formación del éster (Fig. 1) (Lacaze-Dufaune 2000).

El agua es el subproducto formado a lo largo de la reacción, por lo cual tiene que ser eliminada continuamente para desplazar el equilibrio hacia la formación total del éster etílico. Por lo tanto, la eliminación del agua en la fase líquida es indispensable en el diseño del proceso de destilación reactiva. Además, debido al comportamiento termodinámico no ideal del sistema, se depende fuertemente en la reacción del enlace agua-alcohol. Por lo tanto, la selección del método de eliminación del agua está en parte, determinada por la volatilidad de los componentes de la mezcla de reacción (agua-etanol).

Las técnicas más reportadas para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación del éster en el proceso de esterificación son: trabajar en exceso de alcohol o la adición de un solvente azeotrópico (Vieville 1995). Los ésteres de ácidos grasos son frecuentemente producidos en un reactor batch por catálisis homogénea. Sin embargo, el proceso batch es penalizado por importantes inconvenientes, por ejemplo, un post-tratamiento costoso, así como, el proceso de

destilación acoplado al sistema necesario para la separación de los productos de condensación de la reacción, y evidentemente la purificación de producto.

El proceso destilación semi continuo reactivo catalítico (RD) representa una alternativa para la síntesis de ésteres de ácidos grasos desde el punto de vista económico y ecológico. La mayor ventaja del proceso consiste, en la separación de los gases de condensación (azeótropo formado por alcohol y agua de la reacción) por la acción de una columna de destilación unida al reactor catalítico, que permite la separación y el reflujo del alcohol al sistema, ocasionando así, el trabajo en exceso en la zona reactiva, produciendo uniformidad en el medio de reacción (Omota 2003).

Unida a esta técnica, uno de los métodos utilizados recientemente para separar el azeótropo agua-etanol es la destilación-adsorción, en la cual los agentes de adsorción utilizados son de tipo desecantes (Eychenne1999, Eisenbraun 1999), por ejemplo, el tamiz molecular de tipo 3A es el más utilizado en la separación de este azeótropo, debido al diámetro del tamaño del poro del tamiz que permite la adsorción de moléculas inferiores a 3Å (Meffert 1984).

En este trabajo, se realizó la reacción de esterificación del ácido heptanoico con etanol en presencia del ácido sulfúrico como catalizador, utilizando el sistema modificado de destilación semi continua catalítico reactivo (constituido por un reactor extractor unido a una columna de tipo Dean stark rellena de tamiz molecular de tipo 3A (con tamaño de poro de 3Å) como agente adsorbente) como un proceso alternativo a la esterificación de ésteres de ácidos, analizando los tiempos de reacción y el efecto de la concentración molar inicial del ácido heptanoico-etanol.

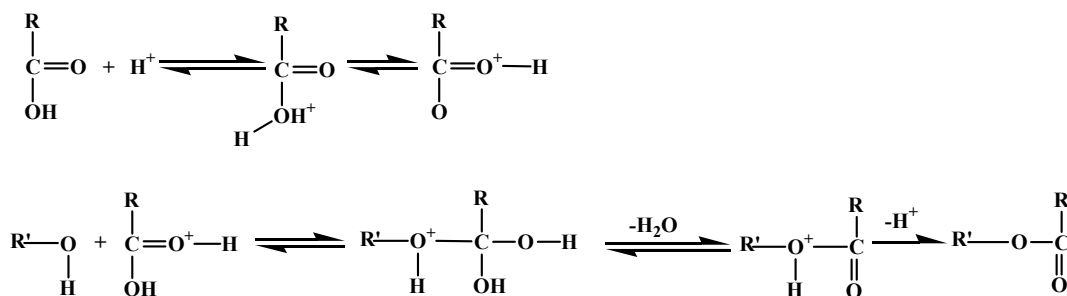


Fig. 1: Mecanismo de reacción de la esterificación acido-catalizado

El heptanoato de etilo obtenido fue analizado por Cromatografía en Fase Gaseosa unida a Detector de Ionización de Flama (GC-FID) y caracterizado por Espectrometría en Infrarrojo (FTIR).

2 Procedimiento experimental

2.1 Materiales y métodos

El ácido heptanoico (98.5% pureza) es suministrado por Autofina, Francia. El ácido sulfúrico (a 96% pureza), etanol (95%) y tamiz molecular (3Å, 1.6mm) por Prolabo Francia.

2.2 Caracterización

Heptanoato de etilo fue caracterizado utilizando el espectrómetro infrarrojo (FTIR). Los espectros generados en IR fueron recuperados en el espectrómetro infrarrojo (Perkin-Elmer Fourier transform infrared) en una región de 400-4000 cm^{-1} . La determinación de la transmitancia fue medida utilizando el método de placas de KBr.

2.3 Método analítico

El sistema CG-DIF (Cromatógrafo de Gases unido a un Detector de Ionización de Flama) fue utilizado para la caracterización y determinación del heptanoato de etilo. El análisis se llevo a cabo utilizando la unidad Hewlett-Packard® 5890 II GC system, equipada con una columna de tipo DB-5MS (30m x 0.25mm i.d., 0.25 μm), utilizando gas helio como gas de arrastre, en un rango de flujo de 100 ml/min. La temperatura inicial en el sistema es 70°C incrementando 2°C/min, hasta 100°C. La temperatura del inyector y detector fueron establecidas en 280°C y 300°C respectivamente.

2.4 Proceso de destilación semi continuo catalítico reactivo

El proceso de destilación semi continuo catalítico reactivo fue implementado y adaptado a partir del sistema propuesto por Hernández-Ochoa (2005), esta constituido por un reactor extractor unido a una trampa de tipo dean stark, incorporando agentes desecantes y un sistema de reflujo, como se muestra en la Fig. 2.

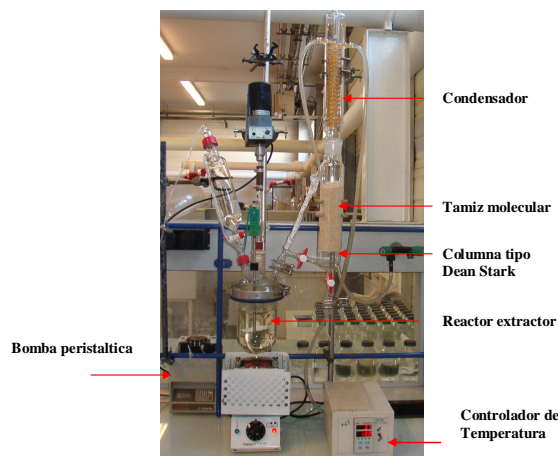


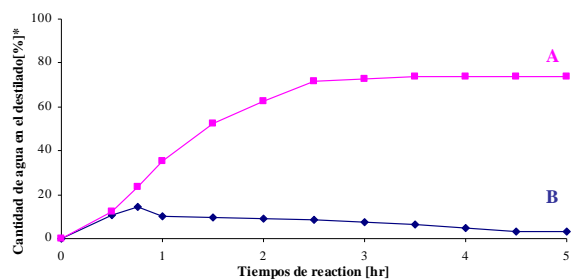
Fig. 2: Diagrama del proceso de destilación semi continuo catalítico reactivo en el proceso de esterificación.

El ácido heptanoico, el etanol, y el catalizador (ácido sulfúrico) son incorporados en un reactor-extractor de capacidad de 1L, con una cabeza de reactor de 3 aberturas de diámetros diferentes; en una abertura se ensambló la columna de tipo Dean Stark, la cual es unida a un condensador de poder. En otra se instaló el sistema mecánico de agitación (500 revoluciones por minuto), y un termómetro. La temperatura de reacción de esterificación es limitada a 85°C, que es la temperatura de ebullición del azeótropo formado por el agua (subproducto de reacción) y etanol (reactivo en exceso) dentro del reactor extractor. La trampa de tipo Dean Stark que contiene una coraza porosa de vidrio, impide el transporte de partículas hacia el medio reactivo, generadas en la recirculación del solvente. La trampa fue rellena con tamiz molecular de tipo 3A. Después de pasar a través del tamiz molecular, el azeótropo es separado y la recirculación del etanol hacia la zona de reacción es controlada por la acción de una bomba peristáltica y una válvula instalada en la parte inferior de la columna.

3 Resultados y discusión

3.1 Reacción de esterificación

Los resultados obtenidos durante la reacción de esterificación se presentan en la Fig. 3, se observa la acción del tamiz molecular utilizado como agente desecante en función del tiempo de reacción, los resultados demuestran que es



*gr de agua por 100g de destilado

**Sin tamiz molecular (A), y después del paso a través del tamiz molecular (B).

Fig. 3: Concentración de agua en el azeótropo destilado durante la reacción de esterificación.

posible absorber alrededor del 80% del agua generada durante la reacción de esterificación en las primeras 2 horas de la reacción. Esto puede ser atribuido a la selectividad del tamiz molecular utilizado (de tipo 3A), que tiene una capacidad de absorber moléculas con diámetro de partícula de 3Å, como es el caso de la molécula del agua, que tiene un diámetro de 2.8 Å, contrariamente al diámetro de la molécula de etanol que es de 4.46 Å. permitiendo así, la separación y adsorción del agua del azeótropo formado durante la esterificación y permitiendo el paso de etanol a través del tamiz sin ser retenido. El etanol producto de este proceso de separación es reincorporado a la zona reactiva dentro del reactor, aumentando así la eficiencia de la reacción al trabajar en exceso uno de los productos y desplazando la reacción hacia la formación del éster.

A fin de evaluar los parámetros cinéticos del proceso de esterificación, las condiciones de reacción (temperatura, velocidad de agitación de mezclado) y cantidad de catalizador fueron fijadas. La Fig. 4, muestra los cambios sufridos en el contenido de ácido heptanoico en el medio de reacción en función de tiempo de reacción. La temperatura de proceso es de 85°C, a una velocidad 500 revoluciones por minuto, y ácido sulfúrico como catalizador. Podemos observar que la disminución más alta de la acidez en la reacción fue observada durante los primeros 60 minutos, llegando a valores de acidez del medio de reacción menores al 25%, así mismo conforme la reacción se lleva a cabo en un tiempo aproximado de 3 horas, se observan valores menores del 10 % de acidez, esto sugiere una conversión de más del 90% del ácido heptanoico en éster etílico a

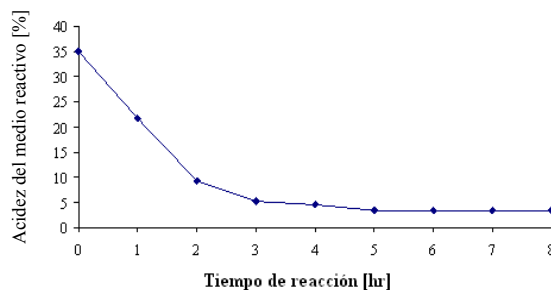


Fig. 4: Acidez del medio reactivo en función del tiempo de reacción en la concentración molar 1:1 del ácido heptanoico-etanol.

este tiempo de reacción en una relación molar de 1:1 de ácido heptanoico-etanol. Diferentes muestras fueron tomadas durante la reacción para monitorear la formación del heptanoato de etilo por medio del cromatógrafo de gases unido a un detector de ionización de flama.

3.2 Efecto de la concentración molar inicial ácido heptanoico-etanol

Se analizó el efecto de la concentración molar inicial de ácido heptanoico-etanol en la reacción de esterificación, se modificaron las concentraciones molares de 1:1 hasta 1:7 de los reactivos respectivamente, fijando las variables de tiempo de reacción, concentración de catalizador y velocidad de agitación. Los resultados obtenidos son ilustrados en la Fig. 5, en la cual podemos observar que desde una concentración de 1:1 el rendimiento de conversión es ligeramente superior a 85%, confirmando así los valores obtenidos y mostrados en la Fig. 4. Este valor es muy significativo ya que los rendimientos finales de conversión obtenidos por otros autores (Hickey 1987), utilizando concentraciones molares mayores a 1:5 ácido heptanoico-etanol, y sistemas similares de reacción superan ligeramente el 85% durante todo el proceso de esterificación, es decir, después de más de 5 horas de reacción y trabajando en exceso de etanol. De la misma manera, se observa que la conversión del ácido heptanoico en heptanoato de etilo es casi total (99 %) a partir de una concentración molar de 1:5. Estos resultados sugieren que la modificación al proceso de destilación semi continuo reactivo catalítico utilizando el tamiz molecular como agente desecante en la reacción de esterificación, ha aumentando el rendimiento de la reacción,

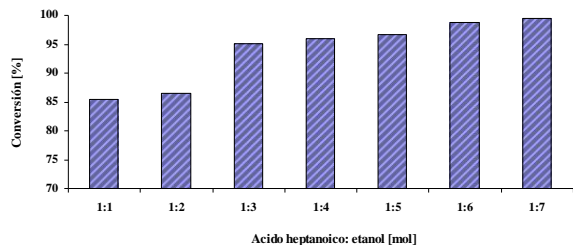


Fig. 5: Efecto de la concentración molar de ácido heptanoico-etanol en la formación del heptanoato de etilo.

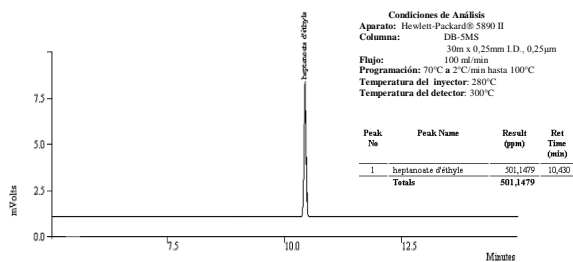


Fig. 6: Cromatogramas obtenidos por CG-FID para el heptanoato de etilo

desplazandola hacia la formación del heptanoato de etilo.

Estos resultados obtenidos después de la reacción de esterificación del ácido heptanoico y etanol en presencia del ácido sulfúrico como catalizador por el proceso de destilación semi continuo reactivo catalítico se pudieron confirmar por medio de los cromatogramas obtenidos por cromatografía de gases unido a espectrometría de masas (Fig. 6) y los espectros infrarrojo del heptanoato de etilo obtenido, estos nos permitieron confirmar la presencia del heptanoato de etilo al termino de la reaccion de esterificacion, así como la pureza del mismo, debido a que no se encontraron trazas de reactivos u otras sustancias.

Conclusiones

La esterificación del ácido heptanoico con alcohol etílico en presencia del ácido sulfúrico como catalizador fue estudiada modificando el método de destilación semi continuo reactivo catalítico, el proceso fue presentado como una alternativa al proceso de esterificación por su características, principalmente de eficiencia, debido a los altos rendimientos de esterificación obtenidos. Utilizando tamiz molecular de tipo 3A como agente adsorbente, el azeótropo formado durante

el proceso de esterificación (agua-etanol) fue separado, permitiendo la recirculación del etanol con alto grado de pureza a la fase reactiva dentro del reactor, desplazando así el equilibrio de la reacción hacia la formación del heptanoato de etilo, obteniendo porcentajes de formación del heptanoato de etilo mayores al 90%, con un alto grado de pureza. Los resultados fueron confirmados por las técnicas de Cromatografía en Fase Gaseosa unida a Detector de Ionización de Flama (GC-FID) y Espectrofotometría Infrarrojo (IR), obteniendo cromatogramas representativos del heptanoato de etilo, que fueron comparados con los obtenidos en la bibliografía consultada.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por la Universidad Nacional del Litoral de la ciudad de Santa Fe, República Argentina, para realizar el presente trabajo de investigación.

Referencias

- Bogaerts, L. (1995) Esters: Performance oleochemicals for food and industrial usage, *Proceedings of the world conference on Oleochemicals into the 21st century; Journal of American Oils Chemists' Society press*, 1991, Champaign, IL, 251-255., 251-255.
- Eisenbraun, E. J., Payne, K. W. (1999). Dean-Stark apparatus modified for use with molecular sieves. *Industrial Engineering Chemistry Research* 38, 4521-4524.
- Eychenne V., Mouloungui, Z. (1998). Deacidification of synthetic oil with an anion exchange resin. *Journal of American Oil Chemists' Society* 10, 1437-1440.
- Eychenne V., Mouloungui, Z. (1999). High concentration of 1-(3-) monoglycerides by direct partial esterification of fatty acids with glycerol. *Fett/Lipid* 101, 424-427.
- Hernandez-Ochoa L. (2005). Substitution de solvants et matières actives de synthèse par un combiné solvant/actif d'origine végétale. *Institute National Polytechnique of Toulouse. Toulouse (France)* 3, 101-116.

- Hickey, F.L. (1987). Methyl esters of fatty acids as pesticides formulations and applications aids. *Pesticide formulations and applications systems*. ASTM STP 968, G.B. Beestman and D.I.B. Vander Hoover Eds. 67-74.
- Lacaze-Dufaune, C., Mouloungui, Z. (2000). Catalysed or uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2-ethyl hexanol. *Applied Catalysis A* 204, 223-227.
- Meffert, A. (1984). Technical uses of fatty acid esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61, 2.
- Mouloungui, Z., Gauvrit, C. (1998) Synthesis and influence of fatty acid esters on the foliar penetration of herbicides. *Industrial Crops and Products* 8, 1-15.
- Omota, F., Dimian, A. C., Bliet, A. (2003). Fatty acid esterification by reactive distillation. Part 1: equilibrium-based design. *Chemical Engineering Science* 58, 3159-3174.
- Vieville, C., Mouloungui, Z., Gaset, A. (1995). Synthesis and analysis of the C1-C18 alkyl oleates. *Chemistry and Physics of Lipids* 75,101-108.