

Desarrollo de un catalizador sólido de carácter ácido

3. Actividad y cinética

Miguel Ángel Gómez García - Watson L. Vargas**

RESUMEN

La esterificación del ácido acético con metanol utilizando como catalizador un óxido metálico sulfatado es conducida en un reactor Batch. Se comparan los resultados contra los obtenidos para catalizadores comerciales: ácido sulfúrico, y las resinas Amberlyst 15 y Purolite CT-124. Para el catalizador con mejor actividad, se realiza la reacción a diferentes niveles de temperatura, con el fin de determinar los parámetros cinéticos de la ecuación de velocidad. Los datos cinéticos pueden ser descritos por una expresión de velocidad basada en una reacción bimolecular reversible. Del análisis lineal y no lineal se concluye la importancia de considerar el fenómeno de adsorción sobre la superficie catalítica. Las bondades del catalizador son expuestas y discutidas.

INTRODUCCIÓN

El diseño de un catalizador sólido de características ácidas se ha desarrollado y discutido en dos trabajos anteriores [4,6]. Ahora, los catalizadores sintetizados son probados utilizando como reacción tipo la esterificación de ácido acético y metanol para producir acetato de metilo.

Estos catalizadores han sido ampliamente probados para gran cantidad de procesos, tales como la isomerización, cracking, hidrogenación de hidrocarburos, hidratación, alquilación, nitración, condensación, eterificación, oxidación, polimerización, esterificación, etcétera; aunque su uso es aún limitado debido a factores como el tamaño de partícula, problemas en la distribución de la fase activa, pérdida de actividad, entre otros.

En este trabajo se prueban los catalizadores desarrollados, y su actividad se compara con catalizadores ampliamente utilizados en la literatura como el ácido sulfúrico, y resinas de intercambio de tipo ácido como la Amberlyst 15 y la Purolite CT-124. De los catalizadores sintetizados el que presenta mejor actividad es evaluado a un nivel adicional de temperatura, con

el fin de determinar, del análisis de los datos cinéticos los parámetros de la ecuación de velocidad.

El análisis de los datos cinéticos se realiza mediante los métodos lineal (integral) y no lineal (mínimos cuadrados) de ajuste de datos. Para esto se asume una ecuación de velocidad basada en una reacción bimolecular reversible, la cual es manipulada para lograr su utilización en el método lineal de análisis de datos.

De la comparación de los métodos de análisis de datos pueden sacarse conclusiones acerca de la forma en que procede el fenómeno catalítico, estableciéndose la necesidad de tener en cuenta los parámetros de adsorción propios de los fenómenos catalíticos heterogéneos, aunque la reacción es conducida en fase líquida.

EXPERIMENTAL

A. REACTANTES

Oxicloruro de circonio octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, pureza > 99%); hidróxido de amonio (28%) y ácido sulfúrico (96%); fueron utilizados para preparar el óxido de circonio sulfatado. El precursor de platino fue el ácido hexacloroplatínico H_2PtCl_6 (0,0015 M). Para la reacción se utilizó metanol y ácido acético grado analítico. Todos estos reactivos fueron suministrados por Merck. Piridina (pureza >99 %) se utilizó para el análisis de acidez. Como comparación se utilizaron resinas ácidas de intercambio: Amberlist 15 (Rohm & Hass), Purolite CT-124 (Bro-Tech Corp.) y ácido sulfúrico (98%).

B. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

La preparación del catalizador fue ampliamente discutida en los trabajos anteriores [4,6], y sólo se presentan aquí los datos más importantes en los cuadros 1 y 2.

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química
Universidad Nacional de Colombia, Santa Fe de Bogotá.

* Dirección actual. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. Facultad de Ingeniería.

Cuadro 1. Estado de las variables de trabajo

Valor / variable	Temperatura de calcinación	Temperatura de precipitación	Concentración fuente de ion sulfato mol/ml
Alto (↑)	1073 K	298 K	0,0184
Bajo (↓)	873 K	333 K	0,0005

Cuadro 2. Manipulación de las variables de trabajo

Catalizador	Variables		
	T. calcinación	T. precipitación	Concentración fuente ion sulfato
1.	↑	↑	↑
2.	↑	↑	↓
3.	↑	↓	↑
4.	↑	↓	↓
5.	↓	↑	↑
6.	↓	↑	↓
7.	↓	↓	↑
8.	↓	↓	↓

C. EQUIPO DE REACCIÓN Y PROCEDIMIENTO

Un reactor batch como el mostrado en la figura 1 fue utilizado para los experimentos. El reactor de vidrio encaquetado, con una capacidad de 50 ml, contenía una barra agitadora en su interior que era accionada mediante un equipo auxiliar de calentamiento – agitación magnética. El calor necesario para la reacción fue suministrado a través de la chaqueta utilizando como fluido de servicio una mezcla de etilenglicol – agua la cual era reciclada mediante un calorímetro isotemp 1013 (Fisher Scientific) que permite el control de temperatura en un rango de $\pm 0,01$ grados.

En todos los experimentos el metanol fue primero alimentado, después el reactor se elevó a la temperatura de reacción, 313 K, se adicionó luego el catalizador y posteriormente el ácido acético. El momento de la adición del ácido acético se consideró, entonces, como el inicio de la reacción. Los reactantes se alimentaron en una relación de metanol/ácido acético de 3:1, con el fin de aportarle una fuerza impulsora adicional que permita, para esta reacción de equilibrio, una mejor observación del transcurso de la reacción.

Muestras de aproximadamente 1,5 ml fueron tomadas cada 5 minutos durante los primeros 20 minutos de reacción, y luego cada 10 minutos hasta completar 1 hora de reacción. Las muestras fueron sometidas a centrifugación para separar el catalizador que las acompañaba y se mantuvieron refrigeradas en un baño de hielo hasta su análisis en el cromatógrafo.

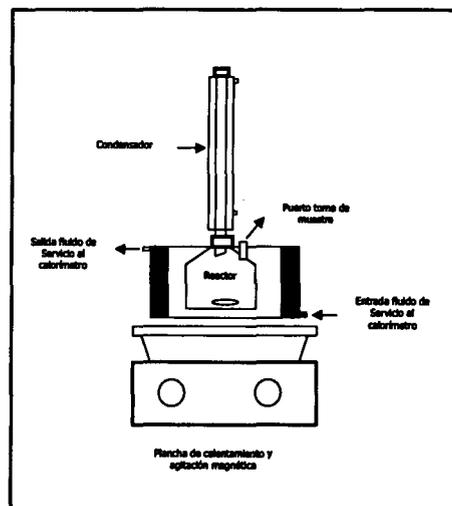


Figura 1. Esquema de Reaccion

D. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los resultados obtenidos de la evaluación se presentarán en función de la concentración de acetato de metilo como variable de respuesta. Los resultados obtenidos después de 1 hora de reacción se muestran en la figura 2.

Para comparar la actividad del catalizador sintetizado, a partir de los resultados de acidez [5], se calculó la cantidad de H_2SO_4 , Amberlist 15 y Purolite CT-124 que presentaron el mismo número de equivalentes gramo.

De los resultados puede determinarse que el mejor catalizador en cuanto a actividad para la reacción bajo estudio fue el catalizador 7 (conversión a acetato de metilo = 28,94 %), el cual fue promovido con platino, catalizador 9. Los resultados para el catalizador 7, catalizador 9, y los comerciales ácido sulfúrico, y las resinas Amberlist 15 y Purolite CT-124, se muestran en la figura 3. El efecto de promoción provocado por el platino se puede observar por comparación de las curvas. Aunque los resultados no presentan un comportamiento constante que permita emitir una conclusión, pese a que inicialmente se nota claramente el efecto promotor del metal, al final del período estudiado se obtuvo, para el catalizador promovido, un resultado ligeramente menor.

En cuanto a la comparación de los catalizadores comerciales y el sintetizado, en las condiciones de operación antes mencionada, las resinas comerciales utilizadas presentaron una actividad menor que el sintetizado.

Los resultados de actividad para el catalizador 7 a diferentes temperaturas se presentan en la figura 4.

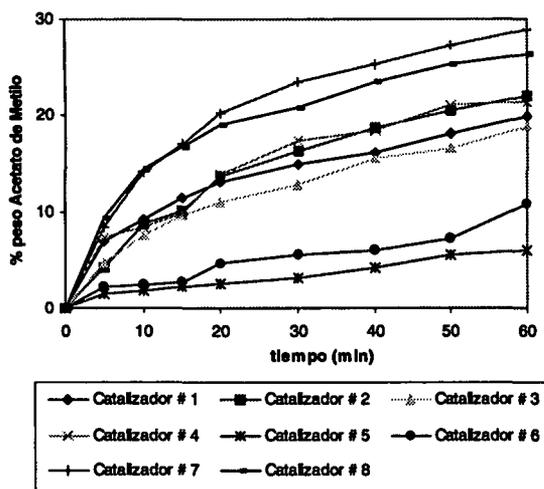


Figura 2. Formación de Acetato de Metilo

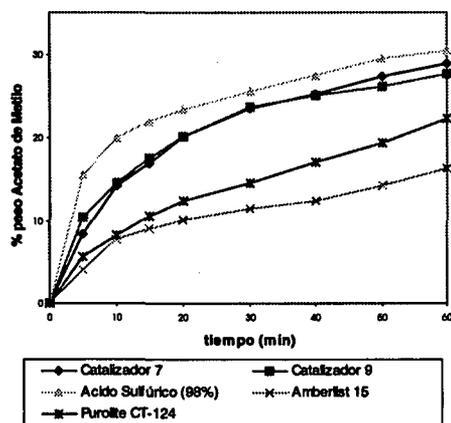
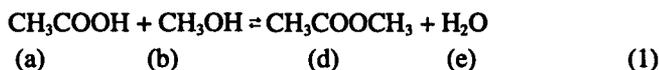


Figura 3. Formación de Acetato de metilo por catalizadores comerciales y sintetizados

E. ANÁLISIS CINÉTICO

La reacción de esterificación de metanol con ácido acético procede básicamente como:



Para la determinación de la ecuación cinética completa, se realizará inicialmente el análisis de los datos utilizando el método no lineal de los mínimos cuadrados, el cual es útil para determinar los mejores valores de los parámetros de una ecuación de velocidad determinada cuando éstos son numerosos. Los valores correctos de los parámetros serán aquellos que minimicen la suma de las diferencias al cuadrado de la velocidad de reacción medida y la velocidad de reacción calculada [2,3].

Esto es, si se llevan a cabo N experimentos, debe determinarse el valor de los parámetros que pueden minimizar la cantidad:

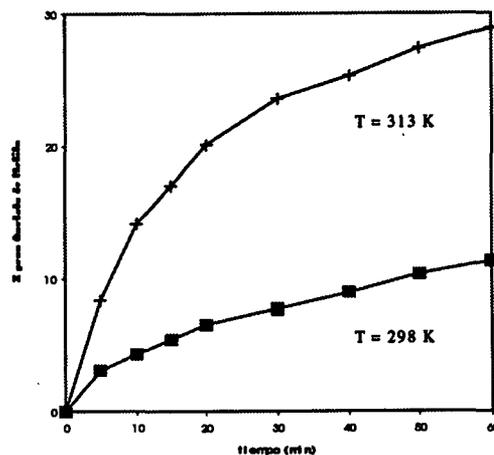


Figura 4. formación de Acetato de Metilo a diferentes temperaturas de reacción

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^N [(r_E - r_C)^2 / (N - K - 1)] \quad (2)$$

Donde:

K = número de parámetros para ser determinados.

r_E = velocidad de reacción experimental

r_C = velocidad de reacción calculada.

Suponiendo que la velocidad de reacción es el paso controlante, la función de velocidad de la ecuación (2) puede ser expresada como:

$$-dCb/dt = k_1 CdCe - k_1 CaCb \quad (3)$$

Donde

C_i es la concentración del componente i adsorbido.

Realizando el balance de sitios sobre la superficie catalítica y efectuado algunas simplificaciones se obtienen, del modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), dos ecuaciones de velocidad.

Para la velocidad de reacción superficial como paso controlante (LHHW-2):

$$-dCb/dt = \frac{k_2 (CdCe - CaCb/K_{eq})}{(1 + k_{a,d}Cd + k_{a,e}Ce)^2} \quad (4)$$

Cuando la adsorción de uno de los reactantes es el paso controlante (LHHW-1):

$$-dCb/dt = \frac{k_2 (CdCe - CaCb/K_{eq})}{(1 + k_{a,d}Cd + k_{a,e}Ce)} \quad (5)$$

Donde:

K_{eq} = constante de equilibrio.

$k_{a,i}$ = constante de adsorción del componente i .

Para la solución de las ecuaciones (4) y (5) se realizaron reacciones a dos niveles de temperatura, 298K y 313 K (véase figura 4). Los valores de las concentraciones de cada compuesto involucrado en la reacción se encuentran tabulados en los cuadros 3 y 4.

Cuadro 3. Concentración de los compuestos de la reacción de esterificación (moles/litro). Temperatura de reacción: 298 K.

Tiempo (mín)	Ca	Cb	Cd	Ce
0	1,800	0,450	0,000	0,189
5	1,758	0,372	0,099	0,079
10	1,672	0,306	0,1671	0,169
15	1,645	0,279	0,2002	0,164
20	1,598	0,245	0,2380	0,209
30	1,549	0,201	0,2781	0,275
40	1,508	0,187	0,2873	0,371
50	1,501	0,159	0,3224	0,320
60	1,474	0,139	0,3410	0,354

Cuadro 4. Composición de los compuestos de la reacción de esterificación (moles/litro). Temperatura de reacción: 313 K.

Tiempo (mín)	Ca	Cb	Cd	Ce
0	1,800	0,450	0,000	0,189
5	1,758	0,372	0,099	0,079
10	1,672	0,306	0,1671	0,169
15	1,645	0,279	0,2002	0,164
20	1,598	0,245	0,2380	0,209
30	1,549	0,201	0,2781	0,275
40	1,508	0,187	0,2873	0,371
50	1,501	0,159	0,3224	0,320
60	1,474	0,139	0,3410	0,354

Los resultados de los parámetros obtenidos del ajuste del modelo se resumen en el cuadro 5.

Cuadro 5. Resultados del método no lineal de ajuste de datos.

Parámetro	LHHW-2		LHHW-1	
	298 K	313 K	298 K	313 K
k_2	0,0057	0,028	0,0058	0,0289
K_{eq}	0,0361	1,515	0,0360	1,5720
$k_{d,ad}$	1,2002	0,179	2,6612	1,3051
$k_{e,ad}$	0,4327	1,1889	0,9472	2,8924

Se puede observar el buen ajuste de los datos de la velocidad de reacción calculada contra los datos experimentales en las figuras 5 y 8.

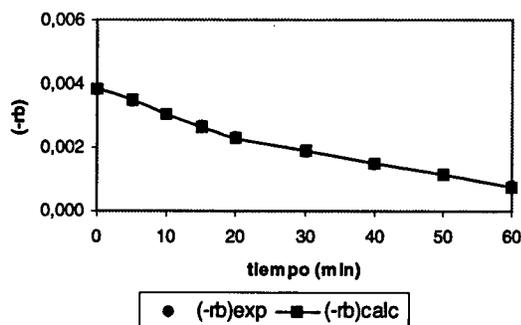


Figura 5. Comparación ajuste de modelo LHHW-2 T de reacción 298 K

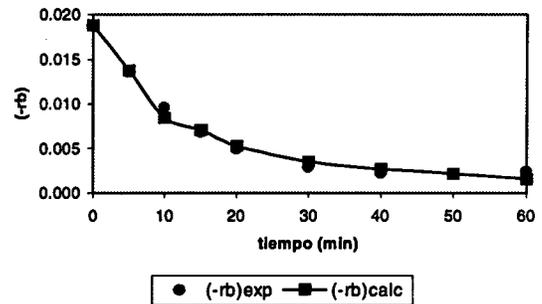


Figura 6. Comparación ajuste de modelo LHHW-2 T reacción 313 K

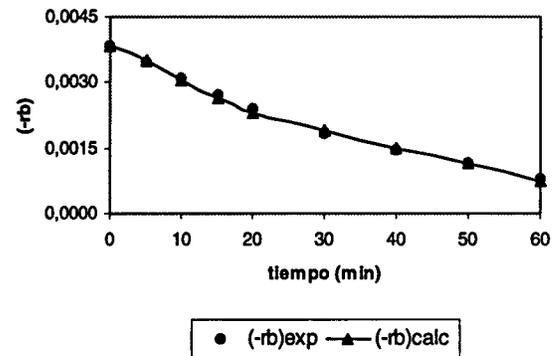


Figura 7. Comparación ajuste de modelo LHHW-1. T reacción 298 K

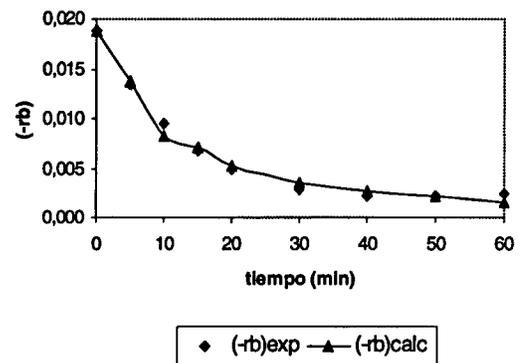


Figura 8. Comparación ajuste de modelo LHHW-1. T reacción 313 K

El valor de los parámetros puede expresarse en función de la temperatura según la ecuación de Arrhenius como:

$$k_i = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (6)$$

Donde k_0 = factor preexponencial, E_a = energía de activación y R = constante universal de los gases.

Los valores obtenidos de graficar $\ln k_i$ contra $1/T$ se muestran en el cuadro 6:

Cuadro 6. Parámetros de la ecuación de Arrhenius.

Parámetro	LHHW-2		LHHW-1	
	ko	Ea	ko	Ea
	(l/mol.mfn)	(cal/mol)	(l/mol.mfn)	(cal/mol)
k_2	$1,54 \cdot 10^{12}$	19686,36	$2,10 \cdot 10^{12}$	19862,55
K_{eq}	$1,81 \cdot 10^{34}$	48697,85	$6,27 \cdot 10^{32}$	46708,19
$k_{d,ad}$	$6,31 \cdot 10^8$	12500,65	$1,25 \cdot 10^{10}$	13806,61
$k_{e,ad}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$	10394,69	15,15	1030,35

Algunos autores [7-9] tratan estas reacciones como cuasihomogéneas, que es muy discutible, para lo cual asumen que la adsorción de todos los componentes es despreciable. Si asumimos esto, la manipulación de la ecuación (4) se reduce a:

$$-dCb/dt = k_2 (CdCe - CaCb/K_{eq}) \quad (7)$$

Con la constante de equilibrio, K_{eq} , determinada del análisis no lineal como 1,85, el único parámetro que se requiere encontrar en la ecuación (7) sería k_2 . Luego, si se aplica el análisis integral, lineal, a esta ecuación, se obtiene que inicialmente la ecuación integrada será:

$$\frac{1}{\sqrt{B^2 - 4AC}} \ln \left[\frac{(B + \sqrt{B^2 - 4AC})C_d + 2C}{(B + \sqrt{B^2 - 4AC})C_d + 2C} \right] = k_2 t \quad (8)$$

Donde: $A = 1 - 1/K_{eq}$.

$B = -C_{a0} - C_{b0} - C_{c0}$.

$C = C_{a0} \cdot C_{b0}$ y C_{i0} = concentración del componente i en el tiempo cero.

Si este modelo cinético es válido, graficar el término izquierdo de la ecuación (8), Y , contra el tiempo, t , debe generarse una línea recta que pase por el origen de coordenadas cuya pendiente equivale al valor de k_2 .

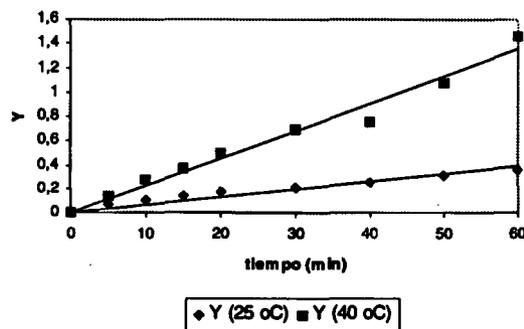


Figura 9. Analisis Integral de los datos Cinéticos

Un tratamiento análogo al realizado anteriormente, permite calcular el valor de Ea y k_0 . Los resultados para los dos niveles de temperatura se muestran en la figura 9 y el cuadro 7.

Tabla 7. Resultados para el método integral.

Parámetro	Temperatura 25°C	Temperatura 40°C
r^2 (correlación)	0,9760	0,9742
k_2 (pendiente)	0,0055	0,0221

$$k_0 = 1,3052 \cdot 10^{10}$$

$$Ea = 17519,49 \text{ cal/mol.}$$

La comparación de los datos experimentales contra los calculados con este modelo se presenta en las figuras 10 y 11.

Los modelos LHHW-2 y LHHW-1 representan con gran exactitud los datos experimentales, como se muestra en las figuras 5 a 8. Los valores altos obtenidos para la energía de activación son un indicativo de que el paso controlante seleccionado de la reacción, reacción superficial, es el correcto. Además, el valor determinado para los parámetros (véase cuadro 6) guarda correspondencia con los registrados en la literatura para este tipo de reacciones [1,9].

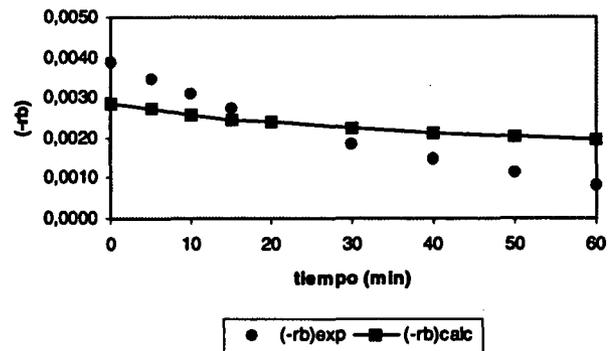


Figura 10. Comparación ajuste modelo pseudohomogéneo T. Reacción 298 K.

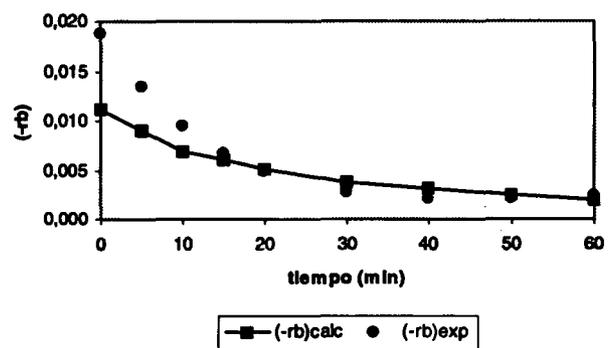


Figura 11. Comparación ajuste modelo pseudohomogéneo T. Reacción 40°C

Los valores de la constante cinética, k_2 , y constante de equilibrio, K_{eq} , aumentan su valor con la temperatura de

reacción. El valor determinado para las constantes de adsorción las convierte en factores importantes para la representación de los resultados experimentales.

Aunque el modelo lineal cumple los requerimientos intrínsecos de su desarrollo (véase figura 9), su aplicación es muy discutible debido a las grandes simplificaciones a las que fue sometido, hecho que se demuestra en la poca correspondencia de los datos calculados frente a los experimentales mostrados en las figuras 10 y 11.

F. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las reacciones de esterificación requieren la presencia de una fuerza ácida impulsora para acelerar la velocidad de reacción, objetivo principal del catalizador.

En cuanto a los métodos de preparación de los catalizadores [2], y los resultados de actividad pueden sacarse las siguientes conclusiones:

- Los mejores resultados se obtienen de temperaturas de precipitación bajas e independientemente de la concentración de la fuente de ion sulfato.
- Adicionalmente, la combinación de altas temperaturas de precipitación con bajas de calcinación es contraproducente para la actividad, aunque no su contrario.
- La temperatura de calcinación representa un factor importante cuando las otras dos condiciones adicionales objeto de este estudio se mantienen en los niveles altos y menos para sus niveles bajos.
- Un efecto interesante que puede observarse y al que no se le ha prestado mayor atención en la literatura, es el de la combinación de temperaturas de precipitación altas con altas concentraciones de ion sulfato, pues conduce a altas pérdidas de actividad (comparar resultados de los catalizadores 5 y 7 con 8).
- Las ecuaciones de velocidad de los dos modelos que asumen adsorción de las especies representan bien el fenómeno catalítico en estudio.
- Aunque los valores obtenidos por el método lineal para el factor preexponencial y energía de activación fueron similares a los obtenidos por el método no lineal, la realidad es que los procesos heterogéneos reúnen fenómenos como el de adsorción, los cuales no pueden dejar de tenerse en cuenta en este tipo de análisis.

CONCLUSIONES

- Se sintetizó un catalizador sólido de carácter ácido activo para la reacción de esterificación del metanol y el ácido acético.
- A las condiciones de operación en estudio, el catalizador sintetizado presentó mejor actividad que las resinas comerciales Amberlyst 15 y Purolite CT-124, y una actividad comparable después de 1 hora de reacción con la del ácido sulfúrico concentrado.
- Dados estos resultados, no pensamos que el catalizador sintetizado reúna las condiciones para considerarlo como superácido, aunque el concepto de superacidez es discutible a la luz de muchas inconsistencias registradas en la literatura.
- Los modelos cinéticos del tipo Langmuir – Hinshelwood – Hougen – Watson representan bien los datos experimentales y quedan de la forma:

Para el modelo LHHW-2:

$$-dCb/dt = \frac{1,54 \cdot 10^{12} \exp(-19686,36/T) (CdCe - CaCb / (1,81 \cdot 10^{14} \exp(-48697,85/T)))}{(1 + 6,31 \cdot 10^8 \exp(-12500,65/T)Cd + 2,88 \cdot 10^8 \exp(10394,69/T)Ce)^2}$$

Para el modelo LHHW-1:

$$-dCb/dt = \frac{2,10 \cdot 10^{12} \exp(-19862,55/T) (CdCe - CaCb / (6,27 \cdot 10^{12} \exp(-46708,19/T)))}{(1 + 1,25 \cdot 10^{10} \exp(-13806,61/T)Cd + 15,15 \exp(1030,35/T)Ce)}$$

En resumen, el presente estudio confirma la posibilidad de generación de sitios ácidos en la mezcla de óxido de circonio con ion sulfato. La posibilidad de utilizar catalizadores sólidos del tipo óxidos metálicos para reacciones tradicionalmente realizadas por catalizadores líquidos ha quedado comprobada.

BIBLIOGRAFÍA.

1. AGREDA, V., PARTIN, L., Heise, W. *Chem. Eng. Proc.* 86, 2, 40 - 46, 1990.
2. FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 2nd edition, Prentice Hall. 1992.
3. FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2nd edition, John Wiley and Sons. 1990.
4. GÓMEZ G., M. A., VARGAS, W. "Desarrollo de un catalizador sólido de carácter ácido. 1. Diseño del catalizador". *Ingeniería e Investigación*. 39, marzo de 1998.
5. _____ "Desarrollo de un catalizador sólido de carácter ácido. 2. Preparación y Caracterización". *Revista Colombiana de Química* 27, 1, 61- 75.1998.
6. GÓMEZ G., M. A. *Desarrollo de un catalizador sólido de carácter ácido para reacciones de esterificación* Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Santa Fe de Bogotá. 1997.
7. KUMBAR, P.S.; YADAV, G.D. *Chem. Eng. Sci.* 44, 11, 2535-2544, 1989.
8. XU, Z.P.; CHUANG, K.T. *Can. Journal. Chem. Eng.* 74, 493-500, 1996.
9. YADAV, G.D.; MEHTA, P.H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2198-2208, 1994.