

DESARROLLO DE UN MICRO-REACTOR DE LECHO EMPACADO PARA LA SÍNTESIS DE ACETATO DE METILO

Xiomara Pineda¹, Luzmila P. Chica¹, Jorge H. Sánchez¹, Jorge A. Velásquez¹, Edwin A. Alarcón², Aída L. Villa², J. Juan D. Martínez^{†1}

¹Grupo de Investigación de Pulpa y Papel, Universidad Pontificia Bolivariana, Cir. 1 #70-01, Medellín, Colombia.

²Grupo de Investigación de Catálisis Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia

Recibido 17 Febrero 2015; aceptado 24 Julio 2015
Disponibile en línea: 27 Octubre 2015

Resumen: Se desarrolló un prototipo experimental de un micro-reactor de lecho empacado para el estudio de la producción de acetato de metilo a partir de la esterificación isotérmica de metanol con ácido acético, usando una resina ácida de intercambio iónico (Amberlyst 15) como catalizador. Se evaluó el efecto del flujo de los reactivos, temperatura y masa de catalizador en la conversión del metanol. Los resultados experimentales fueron analizados estadísticamente y comparados con los obtenidos mediante simulación numérica. Se encontró que todos los parámetros evaluados tienen un efecto significativo sobre la conversión, y que ésta se ve favorecida con la disminución del flujo de los reactivos y el aumento de la temperatura y la masa de catalizador. Finalmente, se observó que los resultados de la simulación numérica subestiman la conversión, donde se obtuvo un valor máximo de 0.63 en comparación con la obtenida experimentalmente de 0.71.

Palabras clave: Micro-reactor, simulación numérica, prototipo, acetato de metilo, Amberlyst 15.

DEVELOPMENT OF A PACKED BED MICROREACTOR FOR PRODUCTION OF METHYL ACETATE

Abstract: An experimental prototype of a micro-packed bed reactor was developed to study the production of methyl acetate from isothermal esterification of methanol with acetic acid over an acidic ion exchange resin (Amberlyst 15) as catalyst. The effect of flow of the reactants, temperature and catalyst mass was evaluated on methanol conversion. The experimental results were statistically analyzed and compared with those obtained by numerical simulation. It was found that all the evaluated parameters have a significant effect on the conversion, and it is favored by decreasing flow of the reactants and increasing temperature and mass of catalyst. Finally, it was observed that the simulation results underestimated the conversion, where a maximum value of 0.63 was obtained, in comparison with a value of 0.71 that was experimentally obtained.

Keywords: Micro-reactor, numerical simulation, prototype, methyl acetate, Amberlyst 15

[†]Autor al que se le dirige la correspondencia:
Tel. (+574) 4488388 ext. 14116
E-mail: juandavid.martinez@upb.edu.co (Juan David Martinez).

1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas de microfabricación son cada vez más utilizadas para obtener estructuras con capacidad superior a los sistemas macroscópicos convencionales, por lo que la implementación de tecnología a microescala (micro-reactores) presenta ventajas en la síntesis química, almacenamiento y transporte de materiales tóxicos o explosivos, estudios cinéticos y desarrollo de procesos ([Haswell & Skelton, 2000](#)).

Los micro-reactores ofrecen facilidad en el control térmico de las reacciones, debido a que tienen una mayor disipación térmica, así mismo proporcionan menores tiempos de residencia, mejoran de manera significativa la transferencia de calor y masa, presentan alta proporción superficie/volumen, permiten una operación en forma continua y reacción más rápida de intermediarios inestables, lo que conduce a una mayor producción y selectividad de los productos deseados ([Jensen, 2001](#)).

Alrededor del mundo diferentes investigaciones se han llevado a cabo en torno a este tema. Así, [Haswell y Skelton \(2000\)](#) han trabajado durante años en la investigación de micro-reactores basados en las reacciones catalíticas, mientras que [Jensen \(2001\)](#), se ha enfocado en los aspectos de la seguridad de las reacciones especialmente en lo referente a explosividad y toxicidad. [Dumann et al. \(2003\)](#), estudiaron la nitración de un anillo aromático en un micro-reactor encaquetado, alcanzando una excelente transferencia de calor, además de un incremento en la conversión. [Chambers et al. \(1999\)](#), desarrollaron un micro-reactor para la fluoración selectiva y perfluoración de compuestos orgánicos de manera controlable; así mismo, [Maurer y Renken \(2003\)](#) desarrollaron un sistema de microreacción integrado para la deshidrogenación de metanol a formaldehído anhidro, obteniendo una selectividad del 80% a conversiones del 97%. Adicionalmente, estudios sobre la transferencia de masa en microreactores de lecho empacado, a partir del método de disolución de cobre, fueron realizados por [Tidona et al. \(2012\)](#). Finalmente, se han reportado algunas revisiones bibliográficas acerca de las diferentes aplicaciones de los microreactores ([Chevalier et al, 2008](#); [Roberge et al, 2009](#); [Šalić et al, 2012](#)).

Las simulaciones de reacciones químicas en conjunto con la experimentación, tienen un papel fundamental en la tecnología de micro-reactores, debido a que permite realizar un análisis de estos, diseñar nuevos sistemas y evaluar ventajas de desempeño frente a los reactores convencionales ([Huang et al, 2009](#); [Medina & Orozco, 2009](#)).

La reacción de esterificación para la producción de acetato de metilo tiene gran importancia a nivel industrial, debido a la cantidad de productos que se obtienen a partir de ésta ([Whitten et al, 2008](#)). En la literatura se reportan diferentes estudios en torno a esta reacción, como los realizados por [Pöpken y Gmehling \(2000\)](#) y [Tsai et al. \(2011\)](#), en los que presentan la cinética de la reacción de esterificación de ácido acético con metanol en un reactor por lotes, catalizada heterogéneamente con las resinas ácidas de intercambio iónico Amberlyst 15 y Amberlyst 36, respectivamente.

En este artículo se presenta el desarrollo y estudio de un micro-reactor de lecho empacado para la esterificación de ácido acético con metanol sobre Amberlyst 15, a diferentes condiciones de operación. Mediante análisis estadístico se evalúa el efecto que sobre la conversión tienen el flujo de los reactivos, temperatura y masa de catalizador. Adicionalmente, los resultados experimentales son comparados con los obtenidos por simulación numérica del micro-reactor

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Se emplearon metanol y ácido acético grado analítico (>99% de pureza), y se seleccionó una resina ácida de intercambio iónico, Amberlyst 15 (Sigma-Aldrich), como catalizador de la reacción de esterificación.

Catalizador

Previo a las pruebas catalíticas, el catalizador se lavó con metanol y sucesivos enjuagues con agua destilada, hasta observar que el líquido sobrenadante era incoloro, lo que evidenciaba la remoción de impurezas. Posteriormente la suspensión se filtró al vacío y el sólido se secó a 70°C hasta alcanzar peso constante. Finalmente el

catalizador se maceró y tamizó hasta obtener un diámetro de partícula promedio de 300 μm .

Experimentos de esterificación

Se utilizó como microreactor un tubo metálico de acero inoxidable de 10 cm de longitud y diámetro interno de 1.5 mm, con accesorios de entrada y salida (Swagelok). En la [Fig. 1](#) se muestra un esquema del prototipo. El tubo se empacó con una cantidad conocida de catalizador, lo que conlleva a la formación de microcanales a través de la estructura interna del lecho ([Santacesaria et al, 2011](#)). Así, la resistencia a la transferencia de masa externa se puede despreciar debido a la corta longitud para los procesos de transporte ([Kockmann, 2008](#)). Se ubicó una malla de tela inerte en uno de los extremos del tubo para mantener el catalizador dentro del micro-reactor durante los experimentos. Los reactivos se alimentaron al micro-reactor con flujos equimolares usando dos bombas de jeringa New Era Pumps modelo NE-1000. La temperatura del micro-reactor se mantuvo constante sumergiéndolo en un baño maría y utilizando una plancha con control de temperatura marca Corning.

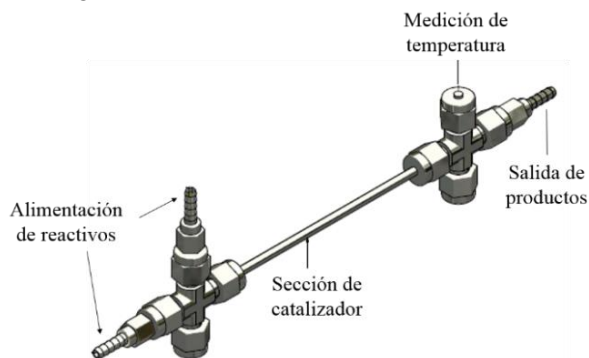


Fig. 1. Representación esquemática del microreactor de lecho empacado.

Los productos de reacción se identificaron por cromatografía de gases usando un GC-MS Agilent 7890N, columna capilar DB-1, detector FID y automuestreador, gas portador He a 1 mL min^{-1} , relación de división 200:1; el horno se calentó a 40 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 min y luego se aumentó la temperatura a 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta 120 $^{\circ}\text{C}$ a la que se mantuvo durante 2 min. La cuantificación de metanol, acetato de metilo y ácido acético se llevó a cabo mediante curvas de punto de calibración con múltiples factores de respuesta relativos utilizando decano disuelto en 1,4-

dioxano (0,0625 M) como estándar interno. Con el fin de evitar una alta concentración de ácido acético en el GC, se utilizó una relación de división alta, y una cantidad conocida de muestra (50 μL) se diluyó con 500 μL de solución de patrón interno antes del análisis.

Para el análisis de los resultados se adoptó un diseño experimental factorial 2^3 con 5 repeticiones al centro. Un resumen de las diferentes pruebas experimentales realizadas se muestra en la [Tabla 1](#).

Tabla 1. Pruebas experimentales y resultados para la conversión de metanol. T : temperatura, Q : flujo total, m_c : masa de catalizador, X : conversión.

| Ensayo | T ($^{\circ}\text{C}$) | Q (cm^3/h) | m_c (g) | X_{sim} | X_{exp} |
|--------|----------------------------|--------------------------------|-----------|------------------|------------------|
| 1 | 45 | 1.56 | 0.11 | 0.5 | 0.69 |
| 2 | 40 | 1.04 | 0.07 | 0.44 | 0.55 |
| 3 | 45 | 1.56 | 0.11 | 0.5 | 0.66 |
| 4 | 45 | 1.56 | 0.11 | 0.5 | 0.66 |
| 5 | 50 | 1.04 | 0.14 | 0.63 | 0.71 |
| 6 | 40 | 2.08 | 0.14 | 0.44 | 0.54 |
| 7 | 45 | 1.56 | 0.11 | 0.5 | 0.53 |
| 8 | 45 | 1.56 | 0.11 | 0.5 | 0.68 |
| 9 | 50 | 2.08 | 0.14 | 0.55 | 0.29 |
| 10 | 50 | 2.08 | 0.07 | 0.46 | 0.24 |
| 11 | 40 | 2.08 | 0.07 | 0.35 | 0.42 |
| 12 | 40 | 1.04 | 0.14 | 0.54 | 0.41 |
| 13 | 50 | 1.04 | 0.07 | 0.55 | 0.67 |

Simulación numérica

En la formulación del modelo matemático del micro-reactor se hicieron las siguientes consideraciones: (i) estado estacionario, (ii) flujo pistón y (iii) operación isotérmica. El micro-reactor se dividió en 20 segmentos, cada uno de los cuales se modeló como un reactor CSTR ([Fogler, 2008](#)). La expresión empleada para la velocidad de reacción se basa en un modelo cinético de adsorción sobre el catalizador, reportada por [Pöpkén et al. \(2000\)](#):

$$r = m_c \left(\frac{k_1 a'_{\text{AcOH}} a'_{\text{MeOH}} - k_{-1} a'_{\text{MeOAc}} a'_{\text{H}_2\text{O}}}{a'_{\text{AcOH}} + a'_{\text{MeOH}} + a'_{\text{MeOAc}} + a'_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1)$$

con $a'_i = \frac{K_i a_i}{M_i}$,

donde K_i es la constante de adsorción de la especie i (Pöpken et al., 2000), a_i es su actividad y M_i su peso molecular. Las propiedades termodinámicas necesarias para el modelo fueron obtenidas con la ecuación de estado de Patel-Teja y las reglas de mezclado de Panagiotopolus-Reid (Forero & Velásquez, 2010).

El conjunto de ecuaciones que describen el sistema se resolvió mediante un proceso iterativo, empleando las herramientas TermoPTPR®, para el cálculo de las actividades, y HomoSolver® de Excel.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La [Tabla 1](#) presenta la conversión del metanol obtenida experimentalmente y por simulación. La conversión experimental más alta fue del 71% para un flujo de 1.04 cm³/h, masa de catalizador de 0.14 g y temperatura de 50 °C. Este resultado difiere del 63% de conversión obtenido por la simulación para las mismas condiciones de operación, lo cual puede deberse a los modelos empleados para la velocidad de reacción y el cálculo de propiedades termodinámicas.

La [Fig. 2](#) muestra un análisis de varianza (ANOVA) de los resultados experimentales para la conversión de metanol. Se observa un efecto estadísticamente significativo de cada uno de los parámetros evaluados, así como de su interacción, sobre la conversión.

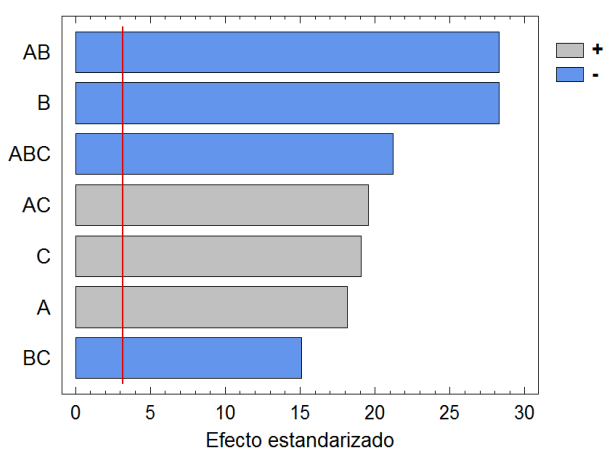


Fig. 2. Diagrama de Pareto. A: temperatura, B: flujo volumétrico, C: masa de catalizador.

En la [Fig. 3](#) Se evidencia además que la temperatura y la masa de catalizador tienen un efecto positivo sobre la conversión, lo que es acorde a los resultados reportados por [Tsai et al. \(2011\)](#) en la esterificación de ácido acético con metanol sobre Amberlyst 36, y [Ehteshami et al. \(2006\)](#) para la hidrólisis catalítica reversible de acetato de metilo sobre Amberlyst 15. Sin embargo, el flujo de los reactivos tiene un efecto negativo, lo que indica que un aumento en el tiempo de residencia favorece la conversión del metanol.

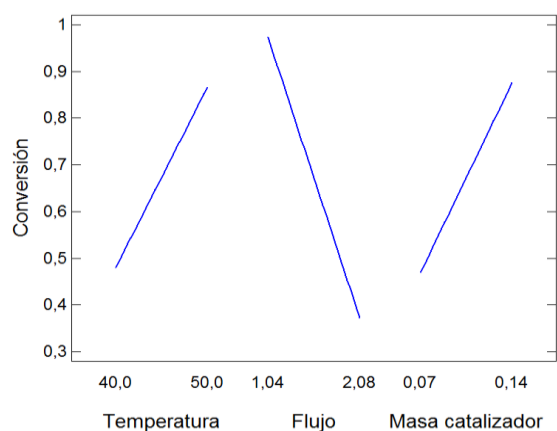


Fig. 3. Efecto de los parámetros sobre la conversión de metanol.

Por otro lado, la [Fig. 4](#) muestra la interacción de dos factores de los diferentes parámetros seleccionados para el experimento, y que presentaron un efecto estadísticamente significativo (ver [Fig. 2](#)).

En la [Fig. 4a](#) se observa un incremento en la conversión con la temperatura para el flujo mínimo de reactivos; sin embargo, a flujos altos se evidencia un efecto contrario. Esta misma tendencia se observa para la masa de catalizador, [Fig. 4c](#), donde para una mayor cantidad de catalizador usada en el micro-reactor, el aumento en la temperatura favorece la conversión. Lo anterior puede deberse a que la permanencia de los reactivos por más tiempo en el reactor, o la presencia de una mayor cantidad de sitios activos para la reacción, supera el efecto adverso de la temperatura sobre la adsorción; siendo este último el modelo que mejor describe los resultados cinéticos para la esterificación de ácido acético con metanol (Pöpken et al., 2000).

Adicionalmente, la [Fig. 4b](#) muestra que, independiente de la masa de catalizador usada, un incremento en el flujo de reactivos disminuye la conversión. Este efecto es más importante para la mayor cantidad de catalizador, con la que se alcanzan mayores conversiones.

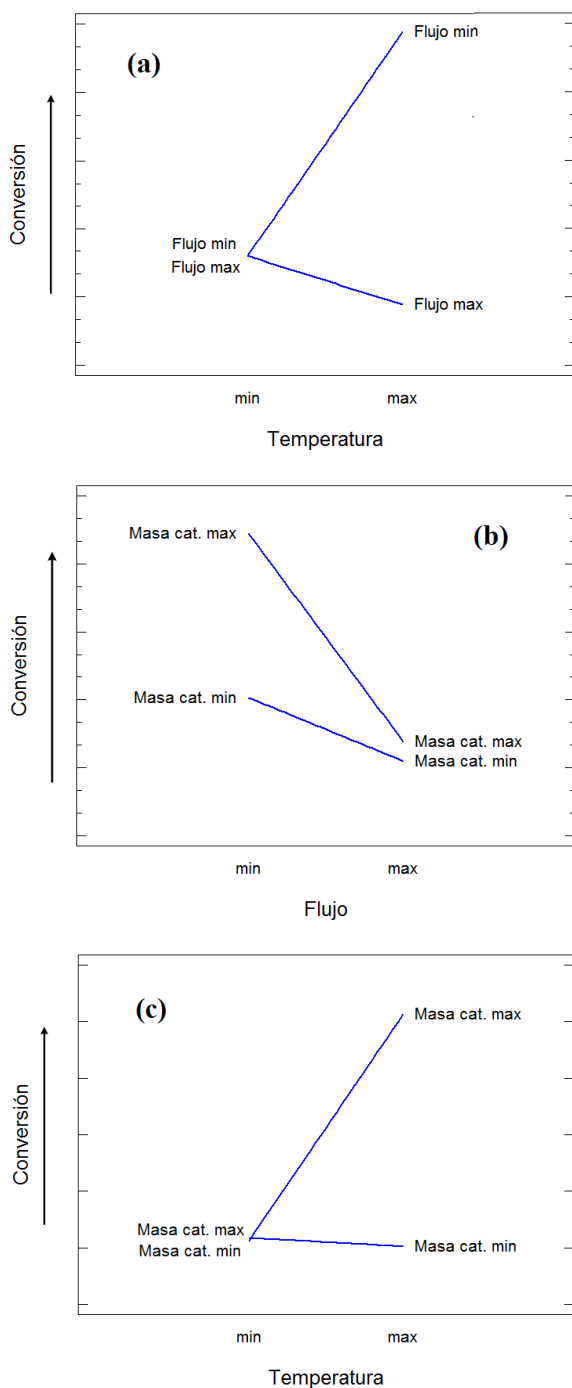


Fig. 4. Efecto de la interacción de dos factores sobre la conversión de metanol: (a) flujo-temperatura, (b) masa de catalizador-flujo, y (c) masa de catalizador-temperatura.

Finalmente, la [Fig. 5](#) muestra que los resultados para la conversión, obtenidos por simulación numérica, difieren con los resultados obtenidos experimentalmente. Estas diferencias pueden deberse al menor tamaño de partícula utilizado para los experimentos de este trabajo en comparación con el utilizado por [Pöpken et al. \(2000\)](#) para la obtención del modelo cinético. En dicho estudio se determinó que una reducción del diámetro de partícula incrementa la velocidad de reacción, lo que indica un efecto considerable de la transferencia de masa interna. Dado que la ecuación de velocidad está basada en la adsorción de las diferentes especies involucradas en la reacción ([Pöpken et al, 2000](#); [Song et al, 1998](#)), el proceso de reducción de tamaño puede incrementar el área superficial de los mesoporos por la fractura de estructuras “tipo-botella”, aumentando así la capacidad de adsorción del material ([Matsui et al, 2004](#)). Adicionalmente, la presión positiva en la entrada del microreactor, puede permitir alcanzar sitios activos en poros de difícil acceso. Por lo tanto, y de acuerdo a los resultados experimentales, el modelo cinético empleado para las simulaciones no representa apropiadamente la velocidad de reacción del micro-reactor en continuo.

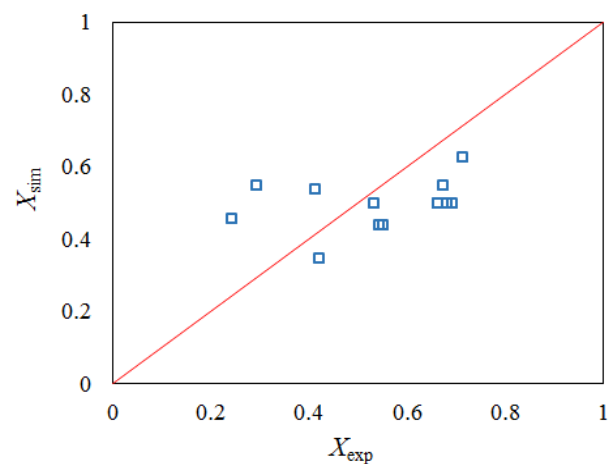


Fig. 5. Comparación entre la conversión obtenida por simulación y experimentalmente.

4. CONCLUSIONES

Se implementó un micro-reactor de lecho empacado para la síntesis de acetato de metilo a partir de la esterificación isotérmica de ácido acético con metanol, usando Amberlyst 15 como

catalizador. Se evaluó el efecto del flujo de reactivos, temperatura y masa de catalizador sobre la conversión del metanol.

Los resultados muestran una conversión máxima de 0.71 obtenida a una temperatura de 50°C, flujo de 1.04 cm³/h y masa de catalizador de 0.14 g. A partir del análisis estadístico de los resultados se determinó que todos los parámetros evaluados, así como sus interacciones, tienen un efecto significativo sobre la conversión.

La temperatura y masa del catalizador mostraron tener un efecto positivo sobre la conversión, mientras que el flujo de reactivos exhibió un efecto negativo. Se presentaron diferencias entre los resultados numéricos y experimentales, lo cual se atribuyó al incremento en el área disponible para la adsorción de los reactivos por el proceso de reducción de tamaño del catalizador. Así, el modelo cinético de Pöpkén et al., no representa apropiadamente la velocidad de reacción de este sistema.

Finalmente, el desarrollo del prototipo de micro-reacción abre las puertas a futuras investigaciones en las que se considere el estudio de otras reacciones, cinéticas de reacción, sistemas en tres fases, banco de micro-reactores, entre otras configuraciones. Adicionalmente, el prototipo desarrollado permitirá evaluar la viabilidad de utilizar esta tecnología en reacciones específicas a escala industrial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del proyecto por parte de la Universidad de Antioquia y del Centro de Investigación para el Desarrollo y la Innovación (CIDI) de la Universidad Pontificia Bolivariana (No. Rad. 073B-02/13-21).

REFERENCIAS

Chambers, R. & Spink, R. (1999) Microreactors for elemental fluorine. *Chemical Communications*, **10**: 883-884.
Chevalier, B., Lavric, E. D., Cerato-Noyerie, C., Horn, C. R. & Woehl, P. (2008) Microreactors for industrial multi-phase applications. *Chemistry Today*, **26** (2): 38-42.

Dummann, G., Quittmann, U., Gröschel, L., Agar, D. W., Wörzb, O. & Morgenschweis, K. (2003) The capillary-microreactor: a new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid-liquid reactions. *Catalysis Today*, 433-439.
Ehteshami, M., Rahimi, N., Eftekhari, A. & Nasr, M. J. (2006) Kinetic study of catalytic hydrolysis reaction of methyl acetate to acetic acid and methanol. *Iranian Journal of Science & Technology*, **30**: 595-606.
Fogler, S. (2008) *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, 4th edition. México: Pearson Education.
Forero, L. A. & Velásquez, J. A. (2010) A Method To Estimate the Patel-Teja Equation of State Constants. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **55** (11): 5094-5100.
Haswell, S. J. & Skelton, V. (2000) Chemical and biochemical microreactors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **19** (6): 389-395.
Huang, J., Weinstein, J. & Besser, R. S. (2009) Particle loading in a catalyst-trap microreactor: Experiment vs. simulation. *Chemical Engineering Journal*, **155** (1-2): 388-395.
Jensen, K. F. (2001) Microreaction engineering — is small better? *Chemical Engineering Science*, **56** (2): 293-303.
Kockmann, N. (2008) *Transport phenomena in micro process engineering*. Berlin: Springer.
Matsui, Y., Murase, R., Sanogawa, T., Aoki, N., Mima, S., Inoue, T. & Matsushita, T. (2004) Micro-ground powdered activated carbon for effective removal of natural organic matter during water treatment. *Water Science and Technology: Water Supply*, **4** (4): 155-163.
Maurer, R. & Renken, A. (2003) Dehydrogenation of Methanol to Anhydrous Formaldehyde in a Microstructured Reactor System. *Chemical Engineering Research and Design*, **81** (7): 730-734.
Medina, C. & Orozco, E. (2009) *Simulación de la producción de hidrógeno a partir de gas natural en un reactor de microcanales*. BSc Thesis Universidad Pontificia Bolivariana.
Pöpkén, T., Götze, L. & Gmehling, J. (2000) Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39** (7): 2601-2611.

- Roberge, D. M., Gottspomer, M., Eyholzer, M. & Kockmann, N. (2009) Industrial design, scale-up, and use of microreactors. *Chemistry Today*, **27** (4): 8-11.
- Santacesaria, E., Tesser, R., Serio, M. D., Russo, V. & Turco, R. (2011) A new simple microchannel device to test process intensification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50** (5): 2569-2575.
- Song, W., Venimadhavan, G., Manning, J. M., Malone, M. F. & Doherty, M. F. (1998) Measurement of residue curve maps and heterogeneous kinetics in methyl acetate synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37** (5): 1917-1928.
- Tidona, B., Desportes, S., Altheimer, M., Ninck, K. & von Rohr, P. R. (2012) Liquid-to-particle mass transfer in a micro packed bed reactor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **55** (4): 522-530.
- Tsai, Y.-T., Lin, H.-m. & Lee, M.-J. (2011) Kinetics behavior of esterification of acetic acid with methanol over Amberlyst 36. *Chemical Engineering Journal*, **171** (3): 1367-1372.
- Whitten, K. W., Davis, R. E., Peck, M. L. & Stanley, G. G. (2008) *Química*, 8th edition. México: Cengage Learning.
- Šalić, A., Tušek, A. & Zelić, B. (2012) Application of microreactors in medicine and biomedicine. *Journal of Applied Biomedicine*, **10** (3): 137-153.

SOBRE LOS AUTORES

Xiomara Pineda Serrano

Estudiante de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Áreas de interés investigativo: Diseño y simulación de procesos químicos.

Luzmila Chica Arrieta

Estudiante de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Áreas de interés investigativo: Diseño y simulación de procesos químicos.

Jorge Hernán Sánchez Toro

Profesor Titular de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Ingeniero Químico de la Universidad Pontificia

Bolivariana, Magister en Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia y Doctor en Ingeniería Química de la Universidad de Puerto Rico. Áreas de interés investigativo: Reología de suspensiones, Microdispositivos, Fenómenos de transporte.

Jorge Juan David Martínez Arboleda

Profesor Asociado de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Ingeniero Químico de la Universidad Pontificia Bolivariana y Doctor en Ingeniería de la Universidad Pontificia Bolivariana. Áreas de interés investigativo: Pulpa y Papel, Polímeros, Microdispositivos.

Jorge Alberto Velásquez Jiménez

Profesor Titular de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Ingeniero Químico de la Universidad Pontificia Bolivariana, Magister en Ciencias Forestales de la Universidad de Guadalajara y Doctor en Ingeniería Química de la Universitat Rovira i Virgili. Áreas de interés investigativo: Pulpa y Papel, Simulación de procesos químicos.

Edwin Alexis Alarcón Durango

Profesor Asistente del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Antioquia. Ingeniero Químico de la Universidad de Antioquia y Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Antioquia. Áreas de interés investigativo: Aceites esenciales, Catálisis heterogénea, Cinética.

Aída Luz Villa Holguín

Profesora Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Antioquia. Ingeniera Química de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, Magister en Ciencias Químicas de la Universidad de Antioquia, Doctor en Ciencias Biológicas de la Katholieke Universiteit Leuven (Bélgica). Áreas de interés investigativo: aceites esenciales, catálisis, cinética, oxidación, diseño de reactores.