



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Desarrollo de un proceso intensificado para la producción de acetato de isoamilo mediante tecnología de membranas

Wilmar Osorio Viana

Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia

2014

Desarrollo de un proceso intensificado para la producción de acetato de isoamilo mediante tecnología de membranas

Wilmar Osorio Viana

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctor en Ingeniería Química

Director:

Ing. Qco., M. Sc., Ph. D. Miguel Ángel Gómez García

Codirector:

Ing. Qco., M. Sc., Ph. D. Javier Fontalvo Alzate

Asesor:

Qco. M. Sc., Ph. D. Izabela Dobrosz-Gómez

Línea de Investigación:

Procesos Catalíticos

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías - GIANT -

Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2014

"Together we stand, divided we fall"

Hey you

Pink Floyd

Agradecimientos

Sobre todo lo terreno, agradecer a Dios, quién todo lo puede y todo lo hace posible, incluida esta tesis.

A los profesores Miguel Ángel Gómez, Izabela Dobrosz-Gómez y Javier Fontalvo, por sus enseñanzas, guía, apoyo incondicional e inspiradora dedicación a la docencia y la investigación.

A los ingenieros químicos con los que compartí esta experiencia de investigación en sus diferentes facetas: *Ing.* Jesús David Quintero, *Ing.* Miguel Duque Bernal, *Ing.* Harold Norbey Ibarra e *Ing.* Ana Catalina Duque.

Con gran aprecio a las siguientes personas por su invaluable ayuda, soporte y compañía: Sonia J. Ovalle Ávila, *Ing.* Sandra Milena López Zamora, *Ing.* Jorge Eduar Cardona Flores, *Ing.* Julián García, *Ing.* Mario Noriega, *Ing.* Benjamín Calderón, *Ing.* Cesar Augusto Sánchez, *Ing.* María Fanny Ocampo.

A mis padres Matilde Viana y Alonso Osorio, por su amor infinito y su bondad, soporte esencial durante el desarrollo de este trabajo. A Erika Lorena Soto Chavarro por creer en mí y por iluminarme con su amor.

A mis estudiantes de Ingeniería Química, por su estímulo y comprensión.

Se agradece el apoyo financiero a esta investigación proporcionado por ECOPETROL-COLCIENCIAS-UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA, SEDE MANIZALES (Según el proyecto No: 1119-490-26022).

Resumen

El aceite de fusel es un residuo agroindustrial obtenido durante la producción de etanol por fermentación, el cual está constituido por una mezcla de alcoholes pesados. El principal componente del aceite de fusel es el alcohol isoamílico. En este trabajo se propone el uso de dicho alcohol isoamílico en un proceso de esterificación con ácido acético para la obtención de acetato de isoamilo, un producto de valor agregado con múltiples aplicaciones en la industria química, alimenticia y farmacéutica. Para ello, se propone el uso de un proceso simultáneo de reacción-separación con membranas denominado pervaporación. El diseño de este proceso involucra el estudio de cuatro aspectos básicos: las características termodinámicas de la mezcla reactiva, la cinética de la reacción química, la síntesis, preparación, caracterización y evaluación de una membrana selectiva al agua y el diseño conceptual del proceso, simulación, optimización y evaluación económica. Se presenta un modelo de actividad para el sistema bajo estudio correlacionado a partir de datos experimentales, que resulta tener mejores capacidades predictivas que los previamente disponibles. Se ajustaron modelos cinéticos tanto para la reacción no-catalizada como para la reacción catalizada por la resina de intercambio Amberlite IR-120. Una membrana cerámica del tipo xerogel hidrofílico de sílice fue fabricada, caracterizada y probada experimentalmente para la realización del proceso, correlacionándose un modelo de permeación. Se presenta el diseño y evaluación experimental de dos prototipos a escala de laboratorio para el proceso de pervaporación reactiva. Finalmente, se presenta un estudio de simulación del proceso que hace uso de los modelos termodinámicos, cinéticos y de permeación previamente validados. Entre diferentes alternativas tecnológicas evaluadas, los procesos con membrana resultan ser más competitivos que las tecnologías convencionales, por usar las materias primas de una manera más eficiente, así como por su menor costo y consumo energético.

Palabras clave: esterificación, acetato de isoamilo, aceite de fusel, membranas, pervaporación, diseño, procesos químicos, intensificación de procesos.

Abstract

Fusel oil is a mixture of heavy alcohols generated as an agricultural residue during the fermentative production of ethanol. Isoamyl alcohol is the main component of fusel oil. In this work, it is proposed the use of such isoamyl alcohol in a esterification process with acetic acid to obtain isoamyl acetate, a value added product with multiple applications in the chemical, food and pharmaceutical industries. A simultaneous reaction-separation process called pervaporation, a membrane technology, is proposed. Process design involves four basic aspects: thermodynamic features of the reactive mixture; reaction kinetics; synthesis, fabrication, characterization and evaluation of a suitable membrane selective to water; process synthesis and conceptual design including simulation, optimization and economic evaluation. An activity model is presented for the system, correlated using experimental data, which has better prediction capabilities than the current available models. Kinetic models were fitted for the non-catalytic and catalytic reaction using ion exchange resin Amberlite IR-120. A ceramic hydrophilic xerogel membrane was developed and tested for the process and a permeation model was proposed. It is shown the design and experimental evaluation of two laboratory scale prototypes for reactive pervaporation process. Finally, a simulation study is presented that uses the aforementioned thermodynamic, kinetic and permeation models, previously validated. Among different process alternatives, membrane processes are more competitive than conventional technologies because they are more efficient using raw materials and for its lower cost and energy requirements.

Keywords: esterification, isoamyl acetate, fusel oil, membranes, pervaporation, design, chemical processes, process intensification.

Contenido

Resumen	IX
Lista de Figuras	XV
Lista de Tablas	XIX
Lista de Símbolos y Abreviaturas	XXIX
1 Enfoque de la tesis	1
1.1 Introducción. El Aceite de fusel: un residuo agroindustrial aprovechable	1
1.2 Alcoholes amílicos: en la búsqueda de un producto de valor agregado	2
1.3 Tecnologías de producción de acetatos: una intensificación necesaria	3
1.4 Esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico: preguntas por responder	5
1.5 Objetivos, metodología y alcances de la investigación	6
2 Modelo de actividad y características termodinámicas del sistema Ácido Acético / Alcohol Isoamílico / Acetato de Isoamilo/ Agua	9
2.1 Introducción	10
2.2 Antecedentes de la información termodinámica	11
2.3 Estructura topológica más probable	15
2.3.1 Consistencia topológica del sistema no-reactivo	16
2.3.2 Consistencia topológica del sistema reactivo	19
2.4 Mediciones experimentales	22
2.4.1 Materiales y métodos	22
2.5 Resultados y discusión	23
2.5.1 Correlación del modelo de actividad	23
2.5.2 Predicciones y validación del modelo de actividad correlacionado	26
2.5.2.1 Caracterización topológica de los puntos fijos	26
2.5.2.2 Desviaciones en la predicción del ELV	27
2.5.2.3 Mapas de curvas de residuo no-reactivas	28
2.5.2.4 Mapas de curvas de residuo reactivas	29
2.5.2.5 Prueba de estabilidad de fases y envolvente líquido-líquido	32
2.5.2.5.1 Sistema no-reactivo	32
2.5.2.5.2 Sistema reactivo	35
2.6 Conclusiones	36

3	Cinética de la esterificación del Ácido Acético con Alcohol Isoamílico	39
3.1	Introducción	40
3.2	Modelos cinéticos	40
3.2.1	Mecanismo de la reacción homogénea	40
3.2.2	Modelos cinéticos para la reacción homogénea	41
3.2.3	Selección del catalizador	45
3.2.4	La resina de intercambio como catalizador	46
3.2.5	Modelos cinéticos para la reacción heterogénea	48
3.3	Caracterización del catalizador	50
3.3.1	Capacidad de intercambio	50
3.3.2	Granulometría	51
3.3.3	Hinchamiento y equilibrios de sorción	53
3.4	Reacción homogénea	58
3.4.1	Materiales y métodos	58
3.4.2	Procedimiento de correlación	60
3.4.3	Resultados	62
3.5	Reacción catalizada	68
3.5.1	Materiales y métodos	68
3.5.2	Procedimiento de correlación	71
3.5.3	Resultados	71
3.6	Reacción catalizada usando reactivos industriales	77
3.6.1	Materiales y métodos	77
3.6.2	Resultados	78
3.7	Conclusiones	81
4	Síntesis de una membrana cerámica de sílice y su evaluación en la pervaporación de la mezcla reactiva de la esterificación del Ácido Acético con Alcohol Isoamílico	83
4.1	Introducción	84
4.2	Separación con membranas y pervaporación	84
4.3	Estado del arte en la implementación de membranas para procesos de esterificación	89
4.3.1	Pervaporación en procesos de esterificación	89
4.3.2	Membranas evaluadas en procesos de esterificación	96
4.3.3	Selección de la membrana para el proceso de esterificación bajo estudio	99
4.3.4	Síntesis y preparación de membranas cerámicas hidrofílicas	101
4.3.5	Modelos de permeación para membranas cerámicas	104
4.4	Síntesis y elaboración de la membrana	106
4.4.1	Materiales y métodos	107
4.4.2	Resultados	109
4.5	Evaluación de la membrana en el proceso de pervaporación	112
4.5.1	Materiales y métodos	112
4.5.1.1	Esquema y funcionamiento del equipo de pervaporación	112
4.5.1.2	Diseño conceptual del experimento de pervaporación	116
4.5.2	Resultados	119
4.6	Correlación de un modelo de permeación	128
4.6.1	Materiales y métodos	128
4.6.2	Resultados	129
4.7	Conclusiones	137

5	Prototipo del proceso para la síntesis de Acetato de Isoamilo por pervaporación reactiva: diseño y evaluación experimental a escala de laboratorio	141
5.1	Introducción	142
5.2	Diseño del prototipo del reactor de membrana para pervaporación reactiva	143
5.2.1	Montaje <i>in-situ</i>	143
5.2.2	Montaje <i>ex-situ</i>	145
5.2.3	Modelado matemático del prototipo	147
5.2.4	Relación entre números adimensionales y variables de diseño: Dimensionamiento de las unidades	149
5.3	Evaluación experimental del prototipo y convalidación de modelos	154
5.3.1	Materiales y métodos	154
5.3.2	Resultados empleando membrana cerámica comercial	155
5.3.3	Resultados empleando membrana cerámica de laboratorio	158
5.4	Conclusiones	160
6	Simulación, evaluación económica y comparación de las tecnologías convencionales y los procesos con membrana, para la producción de Acetato de Isoamilo	161
6.1	Introducción	162
6.2	Modelos, métodos y condiciones generales de simulación	163
6.3	Esquemas de proceso con reactor de membrana	165
6.3.1	Síntesis conceptual del proceso	165
6.3.2	Proceso con reactor de membrana no isotérmico	171
6.4	Esquemas de proceso convencionales e híbridos	179
6.4.1	Síntesis conceptual del proceso	179
6.4.2	Área de membrana requerida	181
6.4.3	Análisis del flujo de reciclaje	186
6.5	Integración energética	192
6.6	Evaluación económica	200
6.7	Conclusiones	204
	Anexo: 6A. Parámetros para la simulación de las torres de destilación	206
7	Conclusiones generales y perspectivas de la investigación	207
	Referencias bibliográficas	213

Lista de tablas

Tabla 1.1	Composición porcentual promedio del aceite de fusel del Ingenio Risaralda, obtenido por cromatografía (datos propios y confirmados por Rodríguez Niño, 2010)	2
Tabla 2.1	Información azeotrópica disponible para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 1 atm.	12
Tabla 2.2	Reporte de azeótropos generado en ASPEN Plus® usando los modelos de actividad NRTL, UNIQUAC y UNIFAC para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato isoamílico/agua a 1 atm.	14
Tabla 2.3	Consistencia topológica local y global de la mezcla no-reactiva ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua según el MCR propuesto en la Figura 2.2	19
Tabla 2.4	Prueba de consistencia topológica de la mezcla reactiva ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua según el MCR-R propuesto en la Figura 2.3	21
Tabla 2.5	Datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua	23
Tabla 2.6	Parámetros ajustados del modelo NRTL para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua	25
Tabla 2.7	Caracterización topológica de puntos fijos según AspenPlus®, para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, empleando los parámetros ajustados del modelo NRTL de la Tabla 2.6	26
Tabla 2.8	Coefficientes de actividad calculados para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 80°C y diferentes composiciones del líquido. Prueba de aplicación de las ecuaciones (2.4) a (2.9) y sus parámetros (Tabla 2.6)	26
Tabla 2.9	Desviación en la predicción del ELV con respecto a los datos experimentales de Lee & Lin (1999) para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua usando los modelos de actividad disponibles y el modelo NRTL correlacionado	27
Tabla 3.1	Calores de reacción en esterificaciones en fase líquida ajustados con la ecuación de Van't Hoff. El intervalo de temperaturas para cada ajuste es 50-90°C	43
Tabla 3.2	Modelos cinéticos para la reacción homogénea autocatalítica generados como variaciones de la ecuación (3.3)	44

Tabla 3.3	Velocidad de reacción inicial y TOF no-catalizada y utilizando H ₂ SO ₄ , Amberlite IR-120 y Zeolita Y como catalizador (T = 90°C). (Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías, datos no publicados)	45
Tabla 3.4	Modelos cinéticos ensayados para la reacción catalizada	50
Tabla 3.5	Propiedades de la resina de intercambio Amberlite IR-120 (Rohm and Haas) reportadas por el fabricante	51
Tabla 3.6	Coeficientes de uniformidad, curvatura, diámetro medio y fracción de finos obtenidos por análisis de la distribución de tamaños de partícula para la resina Amberlite IR-120	51
Tabla 3.7	Corridas experimentales efectuadas en el estudio de la ley de velocidad homogénea de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico	59
Tabla 3.8	Estadísticas de bondad del ajuste para la ley de velocidad homogénea	64
Tabla 3.9	Estimados de máxima verosimilitud e intervalos de confianza del 95% para los parámetros del modelo M12x	65
Tabla 3.10	Matriz de covarianza de los parámetros del modelo M12x (escalada por 1000)	66
Tabla 3.11.	Corridas experimentales efectuadas en el estudio de la ley de velocidad heterogénea de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico	68
Tabla 3.12	Estadísticas de bondad del ajuste para la ley de velocidad heterogénea	72
Tabla 3.13	Estimados de máxima verosimilitud e intervalos de confianza marginal para los parámetros correlacionados de los modelos cinéticos para la reacción heterogénea. Nivel de confianza del 95%	74
Tabla 3.14	Estimados de máxima verosimilitud e intervalos de confianza marginales con confiabilidad del 95% para los parámetros del modelo cinético MC2x	75
Tabla 3.15	Mediciones experimentales de la capacidad de intercambio de la resina empleada en los experimentos cinéticos	79
Tabla 4.1	Comparación de costos en la deshidratación de etanol de 99.4 a 99.9 (porcentaje en volumen) por diferentes técnicas. Adaptado de Kujawski (2000)	89
Tabla 4.2	Tipos de membranas empleadas en procesos de pervaporación de mezclas de esterificación o submezclas del tipo ácido/alcohol/acetato/agua	98
Tabla 4.3	Características del soporte empleado para la elaboración de la membrana	107
Tabla 4.4	Frecuencias de vibración características de los espectros de FTIR para xerogel hidrofílico de sílice (adaptado de Duque-Salazar et al., 2013)	110
Tabla 4.5	Fracciones másicas y temperaturas definidas para los experimentos de pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido/alcohol/acetato/agua	117
Tabla 4.6	Características de las membranas fabricadas, evaluadas en una prueba de pervaporación de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua	119

Tabla 4.7	Resultados comparativos de las propiedades de transporte de diferentes membranas evaluadas para pervaporación a mezclas de esterificación	126
Tabla 4.8	Resultados comparativos de las propiedades de transporte de diferentes membranas cerámicas evaluadas para pervaporación en deshidratación de mezclas	127
Tabla 4.9	Número de parámetros ajustables para una mezcla cuaternaria en los modelos de permeación a correlacionar (número mínimo de experimentos)	128
Tabla 4.10	Coefficiente de correlación (R^2), error cuadrático medio (RMSE) y el valor de la función objetivo evaluada (Feval) en el ajuste de los diferentes modelos de permeación evaluados	130
Tabla 4.11	Valor de los parámetros óptimos para cada uno de los modelos de permeación ajustados	132
Tabla 4.12	Valores de los parámetros para el modelo de permeación en la membrana de sílice, correlacionados a partir de datos experimentales	136
Tabla 5.1	Valores estimados de Flux ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) por componente, empleados para la simulación del prototipo comercial a T promedio 74°C	148
Tabla 5.2	Intervalo de los parámetros de construcción del prototipo	150
Tabla 6.1	Parámetros ajustados para el modelo de actividad NRTL de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua	163
Tabla 6.2	Valores de los parámetros para el modelo de permeación en la membrana de sílice, especialmente sintetizada para la separación del agua de la mezcla	164
Tabla 6.3	Variación de parámetros del proceso con el área de membrana específica, caída de temperatura en los módulos y fracción de recuperación de acetato	175
Tabla 6.4	Comparación operacional entre el Reactor de membrana 1 y el Reactor de membrana 2	178
Tabla 6.5	Resultados de la simulación en los módulos de reactor de membrana para cada esquema	178
Tabla 6.6	Resultados de las simulaciones para los esquemas	197
Tabla 6.7	Ahorros generados a través de la integración energética para los esquemas sintetizados de producción de acetato de isoamilo	200
Tabla 6.8	Parámetros para la evaluación económica de los esquemas	201
Tabla 6.9	Costos de capital y operacionales para los esquemas evaluados de producción de acetato de isoamilo	202

Lista de figuras

Figura 2.1	Discrepancias entre las predicciones y los datos experimentales de la envolvente de fases líquido-líquido para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato isoamílico/agua a 1 atm y 20°C. Datos experimentales de Phia et al. (1958). (Superior izquierda UNIQUAC; Superior derecha NRTL; Inferior UNIFAC). ○ Línea de reparto experimental; ● Punto de niebla experimental; —ELL simulado.	13
Figura 2.2	Esbozo conceptual de la estructura más probable del MCR del sistema no-reactivo ácido acético/alcohol isoamílico/acetato isoamílico/agua a 1 atm. ○ nodo inestable, ▲ punto silla de tipo I, Δ punto silla tipo II, ● nodo estable. Las flechas señalan en la dirección en que aumenta la temperatura de ebullición. El diagrama no está a escala.	17
Figura 2.3	Esbozo conceptual de la estructura del MCR-R en composiciones transformadas para el sistema reactivo ácido acético/alcohol isoamílico/acetato isoamílico/agua a 1 atm. ○ nodo inestable, ▲ punto silla de tipo I, Δ punto silla tipo II, ● nodo estable. Las flechas señalan en la dirección que aumenta la temperatura de ebullición. El diagrama no está a escala.	20
Figura 2.4	MCR ternarios simulados para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 1atm, generados en ASPEN Plus®, con el modelo NRTL ajustado en este trabajo. Escala de composición en fracción molar. La zona de miscibilidad parcial se encuentra sombreada. No se incluyen datos experimentales.	28
Figura 2.5	R-RCM simulado en fracciones molares transformadas para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 1atm, usando el modelo NRTL correlacionado.	29
Figura 2.6	Resultados del algoritmo de búsqueda de azeótropos reactivos. Trayectoria desde el azeótropo no reactivo hasta el azeótropo reactivo sobre el mapa de curvas de residuo en composiciones molares transformadas. Izquierda: esterificación con alcohol isoamílico. Derecha: esterificación con alcohol n-amílico.	31

Figura 2.7	Diagramas de paridad entre los datos experimentales y los valores calculados para el ELV para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua. Fracciones molares transformadas del vapor para ácido acético, alcohol isoamílico, agua y temperatura de equilibrio. Datos experimentales de Lee & Lin (1999) y valores calculados usando el modelo NRTL correlacionado.	32
Figura 2.8	Cálculo de la prueba de estabilidad de fases para el ELL para una mezcla de 71% de agua, 24% de acetato de isoamilo y 5% de ácido acético (molar) a 80°C, empleando el modelo NRTL correlacionado.—: Contornos de la función distancia al plano tangente; — —: Caminos de búsqueda de puntos estacionarios Contornos de la función distancia al plano tangente; ●: Puntos fijos localizados. ○: inicio y final de los caminos de búsqueda. Note que la ecuación (2.15) se satisface.	33
Figura 2.9	Envoltentes de fases líquido-líquido para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 20°C, calculadas con el modelo NRTL ajustado y comparación con datos experimentales de líneas de reparto y puntos de niebla. Líneas de reparto experimentales (Phia et al., 1958); ● puntos de niebla experimentales (Phia et al., 1958);* puntos de niebla experimentales (este trabajo); — ELL simulado.	34
Figura 2.10	Envoltente de fases líquido-líquido-reactivo en fracciones molares transformadas para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 20°C (izquierda) y 80°C (derecha), calculada con el modelo NRTL ajustado. La línea media dentro de la zona de miscibilidad parcial representan los puntos iniciales para el cálculo de las líneas de reparto. No se incluyen datos experimentales.	35
Figura 3.1	Análisis integral de la curva granulométrica en peso. Se presentan los datos experimentales y dos ajustes suponiendo distribución normal truncada y log-normal truncada para los tamaños de partícula. En la leyenda se registran los estimados del diámetro medio másico. Se muestra la densidad de probabilidad escalada de cada ajuste. Los ajustes se basan en un criterio de máxima verosimilitud modificado (Fieller et al., 1992).	52
Figura 3.2	Diagrama de cajas para los valores medidos de la densidad de la resina en diferentes solventes. Los números entre paréntesis indican el número de mediciones con cada solvente.	55
Figura 3.3	Diagrama de cajas para los valores medidos y calculados de la absorbencia de la resina en diferentes solventes. Los números entre paréntesis indican el número de mediciones con cada solvente.	56

Figura 3.4	Diagramas de distribución de los equilibrios de sorción experimentales para tres mezclas binarias no-reactivas. Fracción molar en el interior de la resina (en base libre de resina) contra la actividad del mismo componente en la fase líquida. ●: ácido acético (1) / agua (2). ■: ácido acético (1) / acetato de isoamilo (2). ○: alcohol isoamílico (1) / acetato de isoamilo (2). Modelo de actividad NRTL (ajustado en este trabajo). Las líneas de tendencia sólidas se incluyen para guiar la vista. Se incluye una línea punteada de 45° para comparación.	57
Figura 3.5	Diagrama de equilibrio de fases líquido-líquido de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 40°C, en fracciones molares transformadas. Los puntos señalan las composiciones empleadas en los experimentos cinéticos.	59
Figura 3.6	Datos experimentales recolectados en el estudio de la ley de velocidad homogénea de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico. Barras de error calculadas con la estadística <i>t</i> de student para un nivel de confianza del 95%.	60
Figura 3.7	Gráficas de paridad para la acidez (medida contra calculada) para los 36 modelos cinéticos considerados (izquierda) y tres de los modelos más probables dados los datos (derecha).	63
Figure 3.8	Histogramas de frecuencia para los parámetros del modelo M12x. Graficas de distribución marginal a posteriori.	66
Figura 3.9	Datos experimentales y predicciones del modelo M12x (ecuaciones (3.22) y (3.23)) en las corridas R1 R2, y R6. ● Datos experimentales, – Valor medio de la predicción, ⋯ Intervalos de confianza del modelo, – Intervalos de confianza para mediciones de acidez por titulación.	67
Figura 3.10	Datos experimentales de acidez en función del tiempo recolectados en el estudio de la ley de velocidad heterogénea de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico. Barras de error calculadas con la estadística <i>t</i> de student para un nivel de confianza del 95% en las mediciones.	69
Figura 3.11	Estimación de la velocidad de reacción neta en las corridas RC2 y RC9 usando polinomios cúbicos a trozos suavizados. Arriba: grado de avance sobre masa de catalizador en función del tiempo. Abajo: velocidad de reacción neta (catalizada y no-catalizada) en función del tiempo.	70
Figura 3.12	Gráfica de paridad para los 8 modelos cinéticos heterogéneos. Izquierda: todos los modelos. Derecha: modelos: en términos de fracciones molares.	72
Figura 3.13	Datos experimentales y predicciones del modelo MC2x ● Datos experimentales, – Valor medio de la predicción, ⋯ Intervalos de confianza del modelo, – Intervalos de confianza para mediciones de acidez por titulación.	76

Figura 3.14	Diagrama de paridad entre la conversión de alcohol durante el experimento 1 contra la conversión de alcohol durante la réplica del experimento reutilizando la misma resina (para los mismos valores de tiempo de reacción).	80
Figura 3.15	Comparación entre los datos experimentales de la cinética usando alcohol isoamílico industrial y las predicciones del modelo cinético propuesto.	81
Figura 4.1	. Esquema de un proceso de pervaporación. Adaptado de Kujawski (2000).	86
Figura 4.2	. Diagrama de distribución del equilibrio líquido-vapor empleado en la destilación, junto al diagrama de separación por pervaporación, para una mezcla hipotética compuesta por A (orgánico) y B (agua).	87
Figura 4.3	(A) Esquema convencional para proceso de esterificación. (B) Esquema de un proceso híbrido utilizando pervaporación. Se encierran en líneas punteadas las unidades de pervaporación y reacción para indicar que pueden adoptar varias configuraciones. Adaptado de Kujawski (2000).	90
Figura 4.4	Representación de la molécula de acetato de isoamilo en su forma computada de mínima energía a 298 K, de acuerdo a la Teoría de Densidad Funcional (DFT), mostrando las distancias aproximadas a lo largo de sus dos ejes principales.	101
Figura 4.5	Esquema de las rutas del proceso sol-gel más utilizadas para preparar membranas micro porosas, adaptada de Niederberger & Pinna (2009).	102
Figura 4.6	Configuración de la membrana cerámica de xerogel hidrofílico de sílice. Se presenta una microfotografía propia de la membrana sintetizada y un diagrama esquemático del módulo tubular.	107
Figura 4.7	Espectrograma FTIR del xerogel hidrofílico de sílice preparado.	110
Figura 4.8	Microfotografías SEM de: a) sección transversal de las capas de γ -alúmina depositadas sobre el soporte cerámico (magnificación de x5000), b) y c) sección transversal de la membrana hidrofílica de sílice depositada sobre las capas intermedias de γ -alúmina (magnificación x5000 y x80000, respectivamente)	111
Figura 4.9	Esquema del montaje experimental a escala de laboratorio empleado para el proceso de pervaporación y evaluación de la membrana. 1. Tanque enchaquetado. 2. Mezcla líquida a procesar. 3. Agitador. 4. Sensor de temperatura. 5. Membrana sumergida. 6 y 7. Vasos colectores de permeato. 8. Trampa de vacío. 9. Bomba de vacío. 10. Medidor de presión. 11. Válvula para nivelar la presión. 12. Válvulas de paso para elegir el vaso colector.	112

Figura 4.10	ELL reactivo de la mezcla cuaternaria bajo estudio, representado en fracciones másicas transformadas, a para diferentes temperaturas y relaciones de alimento en un reactor de membrana. La Figura (B) es una ampliación de la esquina inferior izquierda de la Figura A.	114
Figura 4.11	Flux, selectividad hacia el agua y PSI en función del tiempo para el experimento de pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, en equilibrio a 40°C. Izquierda: fracciones másicas iniciales: ácido (0.1577), alcohol (0.2790), acetato (0.5153), agua (0.0480). Derecha: fracciones másicas iniciales: ácido (0.1185), alcohol (0.4587), acetato (0.3703), agua (0.0525).	121
Figura 4.12	. Flux, selectividad hacia el agua y PSI en función del tiempo para el experimento de pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, en equilibrio a 52.5°C. Izquierda: fracciones másicas iniciales: ácido (0.1577), alcohol (0.2790), acetato (0.5153), agua (0.0480). Derecha: fracciones másicas iniciales: ácido (0.1178), alcohol (0.4571), acetato (0.3706), agua (0.0545).	122
Figura 4.13	Flux, selectividad hacia el agua y PSI en función del tiempo para el experimento de pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, en equilibrio a 65°C. Izquierda: fracciones másicas iniciales: ácido (0.1576), alcohol (0.2586), acetato (0.5360), agua (0.0478). Derecha: fracciones másicas iniciales: ácido (0.1151), alcohol (0.4557), acetato (0.3737), agua (0.0555).	123
Figura 4.14	Flux por componente en función del tiempo para el experimento de pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, a tres temperaturas 40, 52.5 y 65°C y concentración inicial constante. Fracciones másicas iniciales (valor medio): ácido (0.16), alcohol (0.28), acetato (0.51), agua (0.05)	124
Figura 4.15	Flux por componente en función del tiempo para el experimento de pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, a tres temperaturas 40, 52.5 y 65°C y concentración inicial constante. Fracciones másicas iniciales (valor medio): ácido (0.12), alcohol (0.46), acetato (0.37), agua (0.05).	124
Figura 4.16	(a-izquierda) Flux de agua versus el tiempo, se aprecian 2 pendientes, línea roja para periodo de inestabilidad y línea verde para estado de pendiente estable. (b-derecha) Flux de agua contra fracción másica en el retentato. Las barras muestran el intervalo de confianza de la regresión.	129
Figura 4.17	Flux para cada uno de los componentes en función de la fuerza impulsora a diferentes temperaturas y concentraciones; la línea continua señala la tendencia exponencial.	130

Figura 4.18	Diagrama de paridad entre el flux experimental y el calculado con el modelo de transferencia de masa de la Ley de Fick y Fick termodinámico.	131
Figura 4.19	Diagrama de paridad entre el flux experimental y el calculado con el modelo de transferencia de masa de relación termodinámica; ideal, con tortuosidad, normal y modificado.	131
Figura 4.20	Diagrama de paridad entre el flux experimental y el calculado con el modelo de transferencia de masa de Maxwell Stefan (M-S) con interacción de las sustancias con la membrana o con el agua.	133
Figura 4.21	Diagrama de paridad entre el flux experimental y el calculado con el modelo de transferencia de masa de Dusty Gas (D-G) con interacción de las sustancias con la membrana o con el agua.	133
Figura 4.22	Diagrama de paridad entre el flux experimental y el calculado con el modelo de transferencia de masa de Maxwell-Stefan (M-S) y Dusty Gas (D-G) con interacción de las sustancias con la membrana en función de la actividad en el retentato.	133
Figura 4.23	Flux experimental y calculado para cada uno de los componentes en función de la fuerza impulsora a diferentes temperaturas y concentraciones, usando cada uno de los modelos ajustados.	135
Figura 4.24	Flux experimental y calculado para cada uno de los componentes en función de la fuerza impulsora a diferentes temperaturas y concentraciones, usando los modelos Relación Termodinámica modificado, M-S y D-G con interacción con membrana (en función de la actividad) y relación termodinámica modificado.	136
Figura 5.1	Esquema del montaje experimental a escala de laboratorio empleado para el proceso de pervaporación reactiva con la membrana de sílice. 1. Tanque enchaquetado. 2. Mezcla líquida a procesar. 3. Agitador. 4. Sensor de temperatura. 5. Membrana sumergida. 6 y 7. Vasos colectores de permeato. 8. Trampa de vacío. 9. Bomba de vacío. 10. Medidor de presión. 11. Válvula para nivelar la presión. 12. Válvulas de paso para elegir el vaso colector.	144
Figura 5.2	Esquema del prototipo experimental a escala de laboratorio empleado para el proceso de pervaporación reactiva con la membrana comercial.	146
Figura 5.3	Simulación de la variación de la razón de velocidades de producción y remoción de agua (Φ_{gr} , izquierda) y de la conversión de ácido acético (Xácido, derecha), en función del tiempo, para 3 diferentes valores del parámetro de construcción ϕ_r y ϕ_p . Prototipo del montaje in-situ, usando la membrana de sílice fabricada en el laboratorio. T promedio = 74°C.	151

Figura 5.4	Simulación de la variación de la razón de velocidades de producción y remoción de agua (Φ_{gr} , izquierda) y de la conversión de ácido acético ($X_{ácido}$, derecha), en función del tiempo, para 3 diferentes valores del parámetro de construcción ϕ_r y ϕ_p . Prototipo del montaje ex-situ, usando la membrana de sílice comercial Pervatech. $T_{promedio} = 74^{\circ}C$.	152
Figura 5.5a	Perfiles de la fracción másica en el retentato en función del tiempo en el experimento de pervaporación reactiva, usando el prototipo ex-situ y la membrana cerámica comercial. $T = 74^{\circ}C$. La curva muestra la solución del modelo del equipo suponiendo que no ocurre pervaporación.	155
Figura 5.5b	Ampliación del perfil de la fracción másica de agua en el retentato en función del tiempo en el experimento de pervaporación reactiva, usando el prototipo ex-situ y la membrana cerámica comercial. $T = 74^{\circ}C$. La curva muestra la solución del modelo del equipo suponiendo que no ocurre pervaporación.	156
Figura 5.6	Flux por componente en función del tiempo, observados durante la pervaporación reactiva usando la membrana cerámica comercial. Las curvas ilustran la tendencia de los datos.	157
Figura 5.7	Selectividad relativa al agua (izquierda) y PSI relativo al agua (derecha) en función del tiempo, observados durante la pervaporación reactiva usando la membrana cerámica comercial. Las curvas ilustran la tendencia de los datos.	157
Figura 5.8	Perfiles de la fracción molar de retentato en función del tiempo en el experimento de pervaporación reactiva, usando el prototipo in-situ y la membrana cerámica de laboratorio. $T = 74^{\circ}C$. Las curvas muestran la predicción del modelo	158
Figura 5.9	Perfiles de la fracción molar de retentato en función del tiempo en el experimento de pervaporación reactiva, usando el prototipo in-situ y la membrana cerámica de laboratorio. $T = 90^{\circ}C$. Las curvas muestran la predicción del modelo.	159
Figura 6.1	Esquema propuesto para el proceso: reactor convencional seguido de un reactor de membrana. Permeato en el tubo interno para obtener una fracción molar de agua igual a 0.99 o hasta conseguir que el retentato esté libre de agua (flujo de agua en el retentato igual a cero). Reactor convencional y reactor con membrana operando isotérmicamente a $90^{\circ}C$.	165
Figura 6.2	Variación de la conversión global del sistema secuencial con la carga total a tres relaciones de área a carga de catalizador distintas. Primer criterio de operación (Fracción molar de agua en el permeato igual a 0.99).	166

Figura 6.3	Variación de la conversión global (reactor convencional y de membrana) con la carga total en los reactores a tres relaciones de área a carga de catalizador distintas. Segundo criterio de operación (Flujo de agua en el retentato igual a 0).	167
Figura 6.4	Conversión, carga del reactor y fracciones molares tanto en el retentato como en el permeato para diferentes áreas específicas del reactor de membrana isotérmico. Criterio de operación: Fracción molar de agua en el permeato a la salida de 0.99. Temperatura: 90°C.	169
Figura 6.5	Conversión, carga del reactor y fracciones molares tanto en el retentato como en el permeato para diferentes áreas específicas para el reactor de membrana isotérmico. Criterio de operación: Permeato libre de agua. Temperatura: 90°C.	170
Figura 6.6	Esquema del proceso para la producción de acetato de isoamilo con reactor de membrana y el nuevo modelo de pervaporación.	171
Figura 6.7	Variación del diámetro de la columna de destilación con la fracción de acetato a distintas áreas específicas y caídas de temperatura en cada módulo del reactor de membrana.	172
Figura 6.8	Variación del calor del rehervidor para la columna de destilación con la fracción de acetato a distintas áreas específicas y caídas de temperatura en cada módulo del reactor de membrana.	173
Figura 6.9	Variación de la conversión y la recuperación de agua en los reactores de membrana con la fracción de acetato a distintas áreas específicas y caídas de temperatura en el reactor.	174
Figura 6.10	Esquemas seleccionados de reactor de membrana no isotérmico para la integración energética y la evaluación económica	177
Figura 6.11	Mapas de curvas de residuo (líneas negras), envolventes líquido-líquido (áreas sombreadas) y líneas de liga (círculos conectados con líneas grises) para las mezclas ternarias: A) acetato de isoamilo/agua/alcohol isoamílico, B) alcohol isoamílico/agua/ácido acético, C) acetato de isoamilo/agua/ácido acético, D) ácido acético/acetato de isoamilo/alcohol isoamílico, a 1 atm. Se incluyen las temperaturas de burbuja de los azeótropos y las sustancias puras.	179
Figura 6.12	Esquemas del proceso de producción de acetato de isoamilo Superior: Esquema convencional con exceso de alcohol (Relación molar alcohol/ácido igual a 2) o con exceso ácido (Relación molar alcohol / ácido igual a 0.5). Inferior: Esquema de los procesos híbridos pervaporación-destilación.	180
Figura 6.13	Efecto del primer tren de pervaporación y el porcentaje de recuperación de acetato en la conversión (superior), fracción de agua recuperada (intermedia) y área de membrana total (inferior). Izquierda: caída de temperatura permisible en cada pervaporador = 30°C. Derecha: caída de temperatura permisible en cada pervaporador = 15°C	183

Figura 6.14	Evaluación del número de módulos con la variación del área de membrana del primer tren, a tres diferentes porcentajes de recuperación de acetato. Izquierda: caída de temperatura permisible en cada pervaporador = 15°C; Derecha: caída de temperatura permisible en cada pervaporador = 30°C.	185
Figura 6.15	Efecto del porcentaje de recuperación de acetato en la energía total suministrada a cada uno de los esquemas analizados.	186
Figura 6.16	Variación del área total de los trenes de pervaporación en función del porcentaje de recuperación de acetato, para el proceso híbrido 2.	187
Figura 6.17	Esquemas sintetizados para operar a una recuperación de acetato óptima. A) Proceso convencional con exceso de alcohol. B) Proceso convencional con exceso de ácido C) Proceso Híbrido 1 con el número total de módulos de pervaporación (PERVP). D) Proceso Híbrido 2 con el número total de módulos de pervaporación.	188
Figura 6.18	Esquema integrado del proceso con reactor de membrana.  : Corrientes calientes del proceso.  : Corrientes frías del proceso.  : Agua de enfriamiento.  : Vapor de media presión. Superior: R. memb 1; Inferior: R. memb 2.	193
Figura 6.19	Diagramas de los procesos energéticamente integrados:  : Corrientes calientes integradas.  : Agua de enfriamiento.  : Vapor de media presión. A: Proceso convencional con exceso de alcohol. B: Proceso convencional con exceso de ácido.	195
Figura 6.19	Diagramas de los procesos energéticamente integrados:  : Corrientes calientes integradas.  : Agua de enfriamiento.  : Vapor de media presión. C: Proceso Híbrido 1 .D: Proceso Híbrido 2.	196
Figura 6.20	Costos anualizados de los esquemas para la producción de acetato de isoamilo.	202

Lista de símbolos y abreviaturas

CAPITULO 2

N	Número de nodos tipo estables o inestables (-)
S	Número de nodos tipo silla (-)
a	Actividad (-)
K_{eq}	Constante de equilibrio de reacción (-)
a	NRTL parámetro ajustable (-)
b	NRTL parámetro ajustable (K)
c	NRTL parámetro ajustable (-)
d	NRTL parámetro ajustable (K ⁻¹)
e	NRTL parámetro ajustable (-)
f	NRTL parámetro ajustable (K ⁻¹)
G	NRTL Energía de Gibbs en exceso (J/mol)
α	NRTL parámetro de no-aleatoriedad (-)
τ	NRTL parámetro de interacción binaria (-)
T	Temperatura (K)
P	Presión (mbar)
x	Fracción molar fase líquida (mol/mol)
y	Fracción molar fase vapor (mol/mol)
\hat{x}	Fracción molar transformada fase líquida
\hat{y}	Fracción molar transformada fase vapor
ν	Coefficiente estequiométrico de reacción
δ	Suma algebraica de los coeficientes estequiométricos
γ	Coefficiente de actividad (-)
F	Función distancia al plano tangente (J/mol)
μ	Potencial químico (J/mol)
\bar{x}	Vector de fracciones molares en fase líquida (mol/mol)
\bar{z}	Vector de fracciones molares globales, punto de prueba de estabilidad material (mol/mol)
t	Tiempo (arbitrario)
∇	Vector gradiente
<i>Subíndices</i>	
$+$	Índice positivo para un nodo
$-$	Índice negativo para un nodo
i	Componente
j	Componente

<i>e</i>	Valor estimado-calculado
<i>m</i>	Valor medido

Superíndices

<i>k</i>	Número de componentes/Componente
<i>i</i>	Punto experimental
<i>k</i>	Componente de referencia para las composiciones molares transformadas (acetato de isoamilo)
<i>I</i>	Fase líquida en equilibrio con la fase II
<i>II</i>	Fase líquida en equilibrio con la fase I
<i>E</i>	Acetato de isoamilo
<i>W</i>	Agua
<i>HAc</i>	Ácido acético
<i>OH</i>	Alcohol isoamílico
<i>MAX</i>	Máximo
<i>MIN</i>	Mínimo
<i>SAD</i>	Silla

Abreviaturas

NRTL	Non Random Two Liquid
HOC	Hayden-O'Connell
ELV	Equilibrio Líquido-Vapor
ELL	Equilibrio Líquido-Líquido
MCR	Mapa de Curvas de Residuo
MCR-R	Mapa de Curvas de Residuo Reactivas

CAPÍTULO 3

r_{hom}	Velocidad de reacción homogénea (mol/L*s)
<i>k</i>	Constante de velocidad de reacción homogénea (mol/L*s)
ϕ	Variable genérica de concentración
ΔH_{rxn}	Calor de reacción (kJ/mol)
<i>H</i>	Porcentaje de hinchamiento en volumen (%)
<i>W</i>	Absorbencia o porcentaje de hinchamiento en base masa (%)
<i>RW</i>	Relación de absorbencia
<i>RH</i>	Relación de hinchamiento
C_{in}	Capacidad de intercambio (meq/g)
<i>a</i>	Actividad
ρ	Densidad (g/mL)
<i>w</i>	Fracción másica
r_{het}	Velocidad de reacción heterogénea (mol/g _{cat} *h)
<i>k</i>	Constante de velocidad de reacción heterogénea (mol/g _{cat} *h)
k_i	Constante de equilibrio de adsorción para i
<i>x</i>	Fracción molar en fase líquida

K_{eq}	Constante de equilibrio
T	Temperatura (K)
T_0	Temperatura de referencia (K)
E_a	Energía de activación (kJ/mol)
R	Constante universal de los gases (kJ/mol*K)
t	Tiempo (h)
\bar{Y}_{obs}	Valores observados de la acidez
\bar{Y}_{calc}	Valores calculados de la acidez
$\bar{\theta}$	Vector de parámetros ajustables del modelo
M	Modelo cinético
p	Función de probabilidad
S_{Data}	Suma de cuadrados sobre los datos
S_{Prior}	Suma de cuadrados sobre el <i>prior</i>
σ_{rel}	Desviación estándar relativa
N	Número de corridas experimentales
L_{ML}	Función de máxima verosimilitud
r_{aj}^2	Coefficiente de correlación

Superíndices

S	Fase gel (polímero)
L	Fase líquida
o	Condición de referencia
α	Parámetro cinético de autocatálisis

Subíndices

HAc	Ácido Acético
ROH	Alcohol isoamílico
E	Acetato de isoamilo
W	Agua
A	Componente
i	Componente
Cat	Catalizador
ads	Adsorción
rel	Relativo al agua
j	Tipo de modelo
u	Corrida experimental
o	Condición de referencia
liq	Líquido
S	Resina seca
H	Resina húmeda
hom	Homogénea
het	Heterogénea

Abreviaturas

PH	Modelo Pseudo Homogéneo
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
ER	Eley-Rideal
DIC	Deviance Information Criterion
DRAM	Delayed Rejection Adaptive Monte Carlo
ECM	Error Cuadrático medio

CAPITULO 4

n	Mol
t	tiempo
A	Área de membrana
N	Flux
π	permeanza
α	Selectividad
Y	Fracción másica permeato
X	Fracción másica retentato
D	Difusividad (m^2/s)
R	Constante universal de los gases
d_p	Diámetro de poro (m)
T	Temperatura (K)
M	Masa molar (kg/mol)
ε	Porosidad
τ	Tortuosidad
μ	Potencial químico (J/mol)
∇	Gradiente
E	Energía de activación (J/mol)
c	Concentración (mol/m^3)
l	Espesor de la membrana (m)
m	Coefficiente de movilidad
a	Actividad
P	Presión (bar)
x	Fracción molar del retentato
\bar{V}	Volumen molar parcial (m^3/mol)
\hat{P}	Permeabilidad ($\text{mol}/\text{bar}\cdot\text{m}\cdot\text{s}$)
γ	Coefficiente de actividad
\hat{f}	Fugacidad
y	Fracción molar del vapor
$\hat{\phi}$	Coefficiente de fugacidad del vapor
B	Coefficiente de interacción por difusión (bar^{-1})
M_o	Masa inicial de retentato (kg)

Subíndices

<i>i</i>	Componente
<i>j</i>	Componente
<i>p</i>	poro
<i>Kn</i>	Knudsen
<i>o</i>	Pre-exponencial
<i>d</i>	Difusión
<i>m</i>	Membrana
<i>Sat</i>	Saturación
<i>vap</i>	Vapor
<i>liq</i>	Líquido

Superíndices

<i>e</i>	Efectiva
----------	----------

Abreviaturas

PSI	Pervaporation Separation Index
TEOS	Tetra-Etil-Orto-Silicato
PVA	Poli-Vinil-Alcohol
PDMS	Poli-Di-Metil-Siloxano
IPA	Iso-Propil-Alcohol
FTIR	Fourier Transform Infrared Espectroscopy
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
SEM	Scanning Electron Microscopy
BET	Brunauer-Emmett-Teller

CAPÍTULO 5

<i>N</i>	Numero de moles de retentato
<i>t</i>	Tiempo (h)
<i>r</i>	Velocidad de reacción
<i>V</i>	Volumen del reactor (L)
<i>W</i>	Masa de catalizador (g)
<i>J</i>	Flux de permeación (mol/m ² *h)
<i>A</i>	Área de membrana (m ²)
<i>x</i>	Fracción molar de retentato
<i>MM</i>	Masa Molar (g/mol)
<i>φ</i>	Parámetro constructivo del prototipo
<i>Φ</i>	Relación velocidad de producción/velocidad de permeación
<i>M</i>	Masa inicial de mezcla reactiva
<i>X</i>	Conversión
<i>T</i>	Temperatura

Subíndices

<i>i</i>	componente
<i>hom</i>	homogénea
<i>het</i>	heterogénea
<i>r</i>	Reactor/remoción
<i>c</i>	Catalizador
<i>m</i>	Membrana
<i>p</i>	permeación
<i>gr</i>	Generación-remoción
<i>tot</i>	Total
<i>o</i>	Condición inicial

CAPÍTULO 6

<i>a</i>	Parámetro de NRTL
<i>b</i>	Parámetro de NRTL
<i>c</i>	Parámetro de NRTL
<i>x</i>	Fracción molar
K_{eq}	Constante de equilibrio
<i>r</i>	Velocidad de reacción
<i>k</i>	Coefficiente cinético
<i>T</i>	Temperatura
<i>C</i>	Concentración
<i>N</i>	Flux en la membrana
<i>a</i>	Actividad en fase líquida
<i>D</i>	Coefficiente de difusión
D_o	Factor pre-exponencial del coeficiente de difusión
<i>z</i>	Espesor de la membrana
<i>B</i>	Parámetro de interacción exponencial
<i>X</i>	Conversión fraccional
<i>R</i>	Fracción de recuperación de producto
<i>F</i>	Flujo molar
<i>i</i>	Tasa de interés fraccional
<i>n</i>	Años de vida del proyecto

Subíndices

<i>i</i>	componente
<i>j</i>	componente
<i>m</i>	membrana
<i>p</i>	producto
<i>perm</i>	permeato
<i>ret</i>	retentato

Abreviaturas

<i>HAc</i>	Ácido acético
<i>ROH</i>	Alcohol isoamílico
<i>E</i>	Acetato de isoamilo
<i>W</i>	Agua
<i>NRTL</i>	Non Random Two Liquid
<i>MCR</i>	Mapa de Curvas de Residuo
<i>TAC</i>	Total Annualized Cost
<i>ACC</i>	Annualized Capital Cost
<i>hom</i>	homogéneo
<i>het</i>	heterogéneo
<i>vap</i>	Fase vapor
<i>liq</i>	Fase líquida

1. Enfoque de la tesis

1.1 INTRODUCCIÓN. EL ACEITE DE FUSEL: UN RESIDUO AGROINDUSTRIAL APROVECHABLE

De acuerdo con la ley 693 del 19 de septiembre de 2001 "la gasolina que se expendia en las ciudades colombianas con más 500.000 habitantes deberá contener al menos un 10% de alcohol oxigenante". Con base en este decreto, en Colombia la producción de etanol oscila entre 1 y 1.275 millones de litros por día (Gnecco Mancheno, 2006; Amaya, 2007; Confecampo, 2008; Bochno-Hernández, 2009; Fedebiocombustibles, 2013). Esto en concordancia con la tendencia mundial de crecimiento en la producción de este biocombustible, la cual alcanzó en 2012 un valor de 82.57 millones de litros (RFA, 2013).

En Colombia y algunos países suramericanos, el etanol se produce principalmente por la fermentación de los jugos extraídos de la caña de azúcar (Vauclair et al., 1997). Sin embargo, la fermentación alcohólica no es un proceso totalmente selectivo hacia el etanol. De hecho, los compuestos secundarios más importantes presentes en las bebidas alcohólicas (en general en la mezcla producto de la fermentación) son los alcoholes superiores tales como alcohol isoamílico, alcohol n-amílico, 2-fenoetanol, butanol y glicerol. Adicionalmente, se da la presencia de ésteres, los cuales confieren a las bebidas alcohólicas un aroma intenso afrutado, siendo los más significativos el acetato de etilo, el formiato de etilo y el acetato de isoamilo (Allen, 1926). Estos compuestos deben removerse de la mezcla, generalmente por destilación, dando lugar a una fracción de subproductos que se denomina aceite de fusel (del alemán fuseloel, aceite del espíritu de patata, refiriéndose a la rica mezcla de alcoholes amílicos -'del almidón'- que se obtiene de la fermentación de la papa) (Kjonaas, 1996).

El aceite de fusel crudo es un líquido relativamente viscoso con color rojizo oscuro y de olor penetrante. La composición porcentual promedio, en base libre de agua, de un aceite de fusel colombiano destilado se presenta en la Tabla 1.1. El componente principal es el alcohol isoamílico (isopentanol), con una composición másica cercana a 71,5% en base libre de agua, seguido de los alcoholes etílico, isobutílico y n-propílico, más algunas trazas de otros compuestos, según lo confirman diversas investigaciones (Schick Tanz et al., 1939; Webb & Ingraham, 1963; Neale, 1988; Küçük & Ceylan, 1998; Rodríguez Niño, 2010). Por destilación, se obtienen aproximadamente 5 L de aceite de fusel por cada 1000 L de alcohol etílico (Webb & Ingraham, 1963; Andrade & Gómez-García, 1995; Küçük & Ceylan, 1998; Duran et al.,

2013). Considerando el aumento en la producción de etanol en Colombia, se hace atractiva la posibilidad de convertir el alcohol isoamílico, contenido en los aceites de fusel, en un producto de mayor valor agregado.

Tabla 1.1. Composición porcentual promedio del aceite de fusel del Ingenio Risaralda, obtenido por cromatografía (datos propios y confirmados por Rodríguez Niño, 2010)

Componente	Concentración (% en peso)	Concentración (% en peso libre de agua)
Etanol	3,57%	4,03%
Isopropanol	1,70%	1,92%
1-Propanol	2,47%	2,79%
Isobutanol	15,75%	17,77%
1-Butanol	1,82%	2,06%
Isopentanol	63,30%	71,44%
Agua (por Karl-Fischer)	11,39%	-

Actualmente el aceite de fusel se trata como un residuo que se comercializa directamente como solvente económico o se usa como combustible en los mismos ingenios.

1.2 ALCOHOLES AMÍLICOS: EN LA BÚSQUEDA DE UN PRODUCTO DE VALOR AGREGADO

Los alcoholes amílicos son una serie homóloga de compuestos orgánicos isómeros constituida por 8 compuestos, líquidos a temperatura ambiente, con fórmula molecular condensada $C_5H_{11}OH$ (Kjonaas, 1996). Aunque todos los isómeros son termodinámicamente estables, no se conocen estudios sobre las posibles reacciones de isomerización, que no se consideran aquí. De los ocho compuestos isómeros, cuatro son alcoholes primarios, tres son secundarios y uno es del tipo terciario. Los más relevantes para las aplicaciones industriales son los alcoholes primarios, destacándose el alcohol amílico activo, el alcohol amílico normal y el alcohol isoamílico. Como en toda familia de compuestos químicos isómeros, dichos compuestos pueden presentar propiedades físicas y químicas similares, aunque pueden distinguirse notablemente en algunas de sus propiedades, como es el caso de la solubilidad en agua, la cual, en la familia de los alcoholes amílicos, puede variar desde aproximadamente 2.2 hasta 12 g/100 ml, para los alcoholes amílico normal y terciario respectivamente.

Estudios recientes (Bandres et al., 2011) han revelado múltiples posibilidades de utilización del aceite de fusel para convertirlo en productos de mayor valor agregado, entre ellos el acetato de isoamilo (por esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico) usando un catalizador heterogéneo, posicionándose como un biosolvente con características de alta eco-eficiencia (estimándose un factor E de 0.3 kg de residuos/kg de producto). Los acetatos de isoamilo y de n-amilo se usan en

cementos y pegamentos, coberturas de papel, lacas y pinturas, acabados en cuero, saborizantes, perfumes, esmaltes para uñas, madera plástica, encolado y acabado de textiles, compuestos para impresión y películas fotográficas, entre otros. Se usan en la extracción de penicilina, como un olor de advertencia, como solvente para la nitrocelulosa y como solvente para fósforo en lámparas fluorescentes. Cabe destacar que las investigaciones recientes se centran en el uso de procesos enzimáticos con lipasa en sistemas libres de solvente, para el tratamiento del aceite de fusel y su esterificación (Güvenc et al., 2007), lográndose la fabricación de un biolubricante ambientalmente seguro (Dörmó et al., 2004). También se experimenta con el uso de microorganismos tipo levadura (Yilmaztekin et al., 2009) y otros nuevos tipos de catalizadores sólidos (Pizzio & Blanco, 2003), para lograr la obtención de productos de valor agregado a partir del aceite de fusel.

La esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico ha sido poco reportada hasta el momento en la literatura abierta (Lee & Lin, 1999; Pizzio & Blanco, 2003; Teo & Saha, 2004; Castanheiro et al., 2006; Yilmaztekin et al., 2009). Un número mayor de estudios se han centrado en el proceso de esterificación del alcohol n-amílico (Chiang et al., 2002; Lenis et al., 2004; Tang et al., 2005; García et al., 2006; Rodríguez et al., 2007; Duque et al., 2009; Sánchez, 2012) mientras que difícilmente se encuentra algo reportado al respecto para los otros miembros de la familia de alcoholes amílicos.

En Colombia, los acetatos y compuestos homólogos se encuentran agrupados dentro del sector de químicos básicos y representan alrededor del 4.6% de este mercado. Las importaciones de los acetatos derivados del ácido acético se han incrementado enormemente en años recientes alcanzando 418 mil dólares en 2008. La cantidad máxima disponible de alcohol isoamílico proveniente del aceite de fusel (sin incluir las industrias licoreras) se puede estimar tomando como base la producción anual de etanol de las destilerías anexas a los ingenios en el país, que para el 2012 fue de 274 millones de litros. Entonces se obtendrían 1475.3 ton/año de alcohol isoamílico y se podrían utilizar 503.4 ton/año de ácido acético (estequiométrico) para obtener 990 ton/año de acetato de isoamilo por esterificación, asumiendo una conversión completa en el proceso.

1.3 TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN DE ACETATOS: UNA INTENSIFICACIÓN NECESARIA

A comienzos del siglo XX el proceso convencional para la fabricación de esteres del ácido acético (principalmente el acetato de etilo y metilo) tenía como materiales de partida el alcohol respectivo y el ácido acético químicamente puro o de tipo industrial, o bien, más comúnmente, una mezcla de acetato de calcio (o de sodio) y ácido sulfúrico. Un exceso del alcohol era calentado con la cantidad correspondiente de ácido o de la mezcla que lo generaba *in situ*, añadiendo pequeñas cantidades de ácido sulfúrico concentrado que sirve como catalizador. El éster formado era separado posteriormente por destilación en una operación por lotes, la cual se desarrollaba hasta que el destilado no contuviera ni ester ni alcohol. La preparación del acetato de n-amilo seguía el mismo esquema (Ullmann, 1994).

Las reacciones de esterificación son en general reversibles, se realizan en presencia de exceso de uno de los reactivos; los alcoholes superiores presentan solubilidad limitada en agua y la mezcla reactiva alcohol/ácido/acetato/agua suele presentar azeótropos homogéneos y heterogéneos que hacen compleja su separación por destilación. Los procesos de esterificación se pueden llevar a cabo en presencia de catalizadores sólidos, entre los cuales resaltan las resinas de intercambio iónico (Ullmann, 1994; Rodríguez et al., 2007). La tecnología convencional de producción implica el uso de procesos de reacción por lotes y separación por destilación que involucra hasta cinco columnas en operación secuencial (Rodríguez et al., 2007). Se pueden encontrar en la literatura propuestas alternativas para este tipo de procesos que incluyen la destilación extractiva o la destilación reactiva (Berg & Yeh, 1987; Lenis et al., 2004; Tang et al., 2005) y combinaciones de reactor y columna acoplados (Chiang et al., 2002) o procesos híbridos (Mazzotti et al., 1996; Aiouache & Goto, 2003).

Los procesos de reacción separación usando membranas presentan un menor consumo energético que cualquier tipo de proceso de destilación y evitan toda la secuencia de destilación para tratar mezclas azeótropicas; estas ventajas se encuentran en los reactores de pervaporación con membranas (Zaman & Chakma, 1994; Lipnizki et al., 1999; Sánchez Marcano & Tsotsis, 2002; Smitha et al., 2004; Shao & Huang, 2007; Fontalvo & Gómez García, 2010), aplicables, entre otros procesos, para la producción de acetatos por remoción simultánea de agua (Seong et al., 2002). Solamente se conoce de un trabajo que estudió experimentalmente la separación con membranas para el caso del acetato de isoamilo (Castanheiro et al., 2006), quien sintetizó membranas poliméricas de poli-vinil-alcohol (PVA) entrecruzadas con ácido sulfosuccínico (SSA) para proporcionarle actividad catalítica y las probó en experimentos de pervaporación.

Los procesos con membranas presentan como ventaja adicional el hecho de evitar la utilización de reactivos en exceso, característica del proceso convencional, y la consecuente disminución de los requerimientos energéticos. Entre las ventajas más relevantes de este sistema intensificado están: (i) reducción importante en los costos de capital ya que el sistema integrado de reacción y separación permite reducir las etapas de separación del acetato y consecuentemente disminuir de forma importante los costos de capital; (ii) altos rendimientos de la reacción reversible, puesto que mediante una membrana (pervaporación) se remueve el agua tan pronto se produce, aumentando la producción del acetato. Adicionalmente, se reduce la posibilidad de generar otros subproductos indeseables o de restringir el avance de la reacción; (iii) reducción del consumo energético y costos operativos, pues en la pervaporación sólo se requiere la energía necesaria para evaporar las moléculas que selectivamente permean a través de la membrana. Estudios económicos previos indican una reducción en los costos energéticos totales de hasta ca. 30% (García et al., 2006; Duque Bernal et al., 2009; Fontalvo & Gómez García, 2010).

1.4 ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO CON ALCOHOL ISOAMÍLICO: PREGUNTAS POR RESPONDER

La escasa literatura existente que trata sobre este sistema se ha concentrado en el estudio de la termodinámica y la cinética catalizada para la esterificación en fase líquida. Hasta donde se pudo establecer en esta investigación, no existen estudios ni teóricos ni experimentales previos en la literatura abierta sobre el diseño de un proceso para la producción de acetato de isoamilo usando tecnología de membranas. Los trabajos disponibles incluyen el de Lee & Lin (1999), quienes estudiaron el equilibrio químico y de fases líquido-vapor de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico a 760 mm Hg. Los datos experimentales fueron correlacionados por los modelos de actividad NRTL, Wilson y UNIQUAC, incluyendo la asociación del ácido acético en fase vapor (Hayden & O'Connell, 1975). Estos autores reportaron un valor promedio de la constante de equilibrio de 2.0255 ($370\text{ K} < T < 390\text{ K}$), no hicieron ningún tipo de referencia al fenómeno de la miscibilidad parcial de la mezcla ni usaron los modelos propuestos para estudiar la estructura de sus diagramas de fases, lo que hace incierto el grado de confiabilidad de los modelos para predecir el real comportamiento termodinámico del sistema. En particular, no hay disponible un estudio de la termodinámica topológica de la mezcla, el cual permitiría validar la calidad de la información termodinámica.

Por su parte, Teo & Saha (2004) realizaron un estudio cinético de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico, utilizando la resina de intercambio catiónico Purolite CT-175 como catalizador, en el intervalo de temperaturas entre 333 a 363 K. Los datos cinéticos fueron correlacionados con un modelo Langmuir-Hilshelwood-Hougen-Watson (LHHW), en función de las actividades (UNIFAC). Los autores no reportan los parámetros completos del ajuste, especialmente la constante de equilibrio y las constantes de adsorción se muestran de una manera completamente atípica, por lo que la utilidad de la información es limitada. Adicionalmente, la constante de equilibrio, que se deduce de los valores de conversión final en el reactor, es un orden de magnitud mayor que la reportada por Lee & Lin (1999). No se encontró reportado ningún otro estudio cinético o de selección de catalizadores para la síntesis de acetato de isoamilo. Tampoco se conoce de ningún estudio que se ocupe de la cinética de la reacción homogénea no catalizada o catalizada homogéneamente.

La posibilidad de aplicar la tecnología de membranas para la síntesis de acetato de isoamilo tampoco ha sido presentada en la literatura. De hecho, en relación con los aspectos de la ingeniería del proceso de síntesis de acetato de isoamilo, solo se cuenta con el estudio de aplicación de un proceso de destilación reactiva (Saha et al., 2005a), enfocado en el aprovechamiento de corrientes diluidas de ácido acético (no del alcohol isoamílico proveniente del aceite de fusel). En dicho trabajo se investigó experimentalmente el funcionamiento de una columna de destilación reactiva de laboratorio usando el catalizador Purolite CT-175. Cabe destacar que como parte de esa misma investigación, se realizó un estudio cinético del proceso usando los catalizadores Purolite CT-175 y Purolite CT-275, proponiéndose varios modelos cinéticos en términos de la actividad de la mezcla, la

cual fue calculada usando UNIFAC (Saha et al., 2005b). Dichos experimentos cinéticos no permitieron estimar la constante de equilibrio de la reacción. En el mismo trabajo se presenta la medición experimental de las curvas de residuo para destilación de la mezcla cuaternaria, lo que conduce a los autores a proponer la existencia de un azeótropo reactivo para la mezcla, cosa que había sido previamente descartada por Lee & Lin (1999).

En síntesis, la escasa información disponible sobre la síntesis de acetato de isoamilo en fase líquida es confusa y en algunos aspectos contradictoria. La carencia de información plausible sobre este sistema es un impedimento para el desarrollo sistemático del proceso y reflejan la necesidad de realizar una investigación integral que se ocupe de sus aspectos fundamentales e intente dirimir las controversias que lo rodean.

1.5 OBJETIVOS, METODOLOGÍA Y ALCANCES DE LA INVESTIGACIÓN

El objetivo general de esta investigación, financiada por ECOPETROL, COLCIENCIAS y La UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA – SEDE MANIZALES, es diseñar y evaluar experimentalmente un proceso a escala de laboratorio para la producción de acetato de isoamilo mediante un proceso intensificado de pervaporación reactiva, empleando como materia prima alcohol isoamílico. El Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías (G.I.A.N.T.), en varios de sus trabajos previos (García Cárdenas et al., 2006; Duque Bernal et al., 2009; Fontalvo & Gómez García, 2010; Gómez-García et al., 2012; Collazos et al., 2013; López-Zamora et al., 2013), ha mostrado que los procesos intensificados pueden tener ventajas para reacciones de esterificación. De esta forma, se podría sacar ventaja del efecto sinérgico de los sistemas híbridos reacción-separación utilizando tecnologías de membranas (v.g., pervaporación) para sintetizar un proceso químico multifuncional. Esto, junto a lo expuesto en la sección 1.2., constituye la génesis de este trabajo de investigación.

Los aspectos mínimos básicos que deben conocerse para poder realizar un diseño racional del proceso, pueden resumirse en los siguientes elementos que a su vez constituyen los objetivos específicos de esta investigación: **i. Termodinámicos:** caracterizar la termodinámica de la mezcla y definir un modelo termodinámico confiable; **ii. Cinéticos:** determinar un modelo cinético tanto para la reacción homogénea como para la reacción catalizada usando el catalizador sólido comercial Amberlite IR-120; **iii. Transporte de masa:** definir un modelo para la separación con membrana de la mezcla bajo estudio; **iv. Herramientas de diseño conceptual:** proponer elementos que permitan la síntesis del proceso intensificado. Lo anterior soportado por la respectiva evidencia experimental. **Construir y evaluar operacionalmente un prototipo** del sistema a escala de laboratorio que permita verificar los modelos mencionados así como **la evaluación conceptual, incluyendo consideraciones económicas** de diferentes esquemas de proceso reacción-separación con membrana, también constituyen objetivos de este trabajo.

La metodología que se sigue en esta investigación apela simultáneamente a la observación experimental de cada uno de los fenómenos involucrados en el proceso, al tiempo que se proponen modelos matemáticos de ingeniería que los representen. Los datos experimentales se usan como insumo para la validación de dichos modelos, los cuales son posteriormente empleados conjuntamente, dentro de procedimientos de simulación, para el diseño conceptual del proceso. Dichos procedimientos orientan la construcción y operación del prototipo del proceso.

Así en la primera parte de este trabajo, en el capítulo dos, se presenta el estudio teórico y experimental de la termodinámica de la mezcla cuaternaria asociada al proceso de síntesis del acetato de isoamilo. Basándose en evidencia experimental publicada y datos propios, se propone por primera vez la estructura topológica completa y más probable del diagrama de fases de la mezcla, la cual se valida de acuerdo a los postulados de la termodinámica topológica. Con dicha información se ajusta un nuevo conjunto de parámetros para un modelo de actividad del tipo NRTL, que presenta una mejor capacidad predictiva y una mayor confiabilidad que los modelos disponibles para la predicción de la actividad de la mezcla y sus equilibrios de fase líquido-líquido y líquido-líquido-vapor. Como resultado, es posible generar mapas de curvas de residuo confiables que servirán como herramienta para el diseño conceptual del proceso y un modelo que representa la actividad de la mezcla, el cual será necesario a su vez para el adecuado análisis de los modelos cinéticos y de permeación.

El estudio de la cinética de la reacción de esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico, tanto en condiciones de reacción homogénea no catalizada como en presencia de catalizador sólido, usando la resina de intercambio Amberlite IR-120, se expone en el capítulo tres. Información previa del G.I.A.N.T. permite justificar la selección del catalizador sólido. El análisis incluye consideraciones sobre el equilibrio químico de la reacción conducente a la estimación del valor de la constante de equilibrio. Tanto para la reacción homogénea (no-catalizada) como la catalizada (heterogéneamente) se proponen y evalúan diferentes modelos cinéticos, los cuales se discriminan haciendo uso de herramientas de la estadística computacional. Adicionalmente, en el caso de la reacción catalizada, se estudian experimentalmente los equilibrios de sorción en la resina y se discute su relación con la validación de un modelo cinético confiable. Se incluyen adicionalmente experimentos en los que se ha usado directamente alcohol isoamílico purificado del aceite de fusel industrial, con el fin de establecer alcances y restricciones reales del proceso reactivo. Como resultados se obtienen dos modelos cinéticos (ley de velocidad) con sus respectivos parámetros, que incorporan los aspectos fenomenológicos esenciales y resultan confiables para los posteriores procesos de simulación del proceso reacción-separación con membranas.

En el capítulo cuatro se identifica una membrana capaz de realizar el proceso de separación de la mezcla cuaternaria, apropiada para su uso en un proceso reacción-separación y se presenta la síntesis, caracterización y evaluación de una membrana cerámica, con carácter hidrofílico, para la separación del agua de la

mezcla mediante un proceso de pervaporación. Diferentes modelos de permeación son ajustados y evaluados para describir el proceso, de entre los cuales se selecciona aquél con mejores capacidades predictivas. Como resultado se obtiene un modelo de permeación validado que será posteriormente usado para la simulación del proceso de pervaporación-reactiva, tanto en lo relacionado al diseño del prototipo como al diseño conceptual y evaluación económica de diferentes esquemas de procesamiento industrial.

El diseño, montaje y evaluación de un prototipo operativo del proceso reacción-separación con membranas a escala de laboratorio, que sirve para evaluar las posibilidades de la tecnología de pervaporación-reactiva para la síntesis de acetato de isoamilo, se presenta en el capítulo cinco. El diseño del equipo prototipo se basa en la utilización de las herramientas de diseño conceptual, en el modelado matemático y la simulación del desempeño del prototipo para su dimensionamiento. Se evalúan dos tipos de prototipos experimentales del proceso en operación por lotes y de flujo. Como resultado se presenta la evidencia experimental del desempeño del proceso de producción de acetato de isoamilo mediante pervaporación reactiva. También se presenta la evaluación de una membrana cerámica comercial para la realización del proceso y la comparación de su desempeño con la membrana sintetizada en este trabajo. Se incluyen consideraciones sobre las ventajas y desventajas de usar la membrana comercial o la sintetizada en el laboratorio para la realización del proceso a escala industrial.

Se expone en el capítulo seis, la síntesis, optimización y evaluación económica de diferentes esquemas de proceso industrial para la producción de acetato de isoamilo. Se estudian comparativamente dos esquemas de producción convencionales, dos esquemas de procesos híbridos destilación-pervaporación y un proceso con reactor de membrana. El simulador de procesos ASPEN Plus® en unión con rutinas propias de programación en MatLab®, permite la utilización de los modelos termodinámicos, cinéticos y de permeación previamente validados para realizar la evaluación del desempeño de los esquemas. Se discute sobre la selección del proceso más apropiado empleando consideraciones económicas y criterios de la intensificación de procesos.

Finalmente, en la capítulo siete se presentan las conclusiones generales y las perspectivas de esta investigación.

2. Modelo de actividad y características termodinámicas del sistema *Ácido Acético / Alcohol Isoamílico / Acetato de Isoamilo / Agua**

RESUMEN

Para el diseño del proceso de producción de acetato de isoamilo se requiere contar con un modelo termodinámico que describa la actividad en fase líquida de la mezcla cuaternaria ácido acético/ alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua. La evidencia experimental apunta a que esta mezcla presenta un comportamiento altamente no-ideal: solubilidad limitada, azeótropos binarios y ternarios, equilibrio líquido-líquido y líquido-líquido-vapor, además de limitaciones por el equilibrio químico. En este trabajo se midieron puntos del equilibrio de fases líquido-vapor y, junto con la información disponible en la literatura, se ajustaron los parámetros de un modelo de actividad NRTL para la mezcla. El modelo ajustado se revela con la mejor capacidad para la predicción, siendo 5% la desviación máxima en la predicción de la composición y 0,8% para la temperatura de los azeótropos binarios y para el ELV con la menor desviación para temperatura y composición: 2.78% y 0.1935%, respectivamente. Empleando el modelo de actividad ajustado, se estudió y verificó la consistencia termodinámica de sus predicciones mediante un análisis topológico del sistema y a través de un test de estabilidad de fases. El modelo así obtenido permite realizar una caracterización termodinámica consistente de la mezcla, lo cual valida el modelo para su posterior uso en la simulación del proceso de producción de acetato de isoamilo.

* Este capítulo ha sido publicado en *Fluid Phase Equilibria* 345 (2013) 68 - 80 "Activity model and consistent thermodynamic features for acetic acid-isoamyl alcohol-isoamyl acetate-water reactive system", por Osorio Viana et al.

2.1. INTRODUCCIÓN

Los estudios disponibles en la literatura abierta relacionados con la termodinámica del sistema ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua corresponden a los trabajos de Lee & Lin (1999), Saha et al. (2005b) y Wyczesany (2009). Ninguno de ellos presenta una descripción topológica completa (teórica o experimental) que describa sus puntos fijos, azeótropos y zonas de miscibilidad parcial. Lee & Lin (1999) presentaron conjuntos de parámetros para diferentes modelos de actividad, correlacionados con base en datos del Equilibrio Líquido-Vapor (ELV). Sin embargo, ninguno de estos modelos fue usado para calcular el diagrama de fases completo del sistema cuaternario o para verificar la consistencia topológica de los diagramas predichos. Por lo tanto, se requiere el desarrollo de un estudio sistemático de la estructura de los diagramas de fase del sistema y su topología, teniendo en cuenta que un modelo termodinámico confiable debe incluir dos aspectos: (i) el equilibrio de fases y (ii) el equilibrio químico.

Para el primer aspecto, es imposible hacer cálculos de diagramas de fases precisos y confiables si no se realiza un análisis de la estabilidad de las fases predichas, lo cual es una condición necesaria para validar el diagrama de fases propuesto (Wasylkiewicz et al., 1996; Wasylkiewicz & Ung, 2000; Jalali & Seader, 2000; Gecegormez & Demirel, 2005; Bonilla et al., 2006). Con tal propósito se han desarrollado métodos y técnicas de cálculo especializadas fundamentados en el bien conocido *criterio de la distancia al plano tangente* (Wasylkiewicz & Ung, 2000). La importancia del análisis de estabilidad de fases ha venido consolidándose como elemento fundamental dentro de los estudios de diagramas de fases y la termodinámica aplicada, ya que proporciona el criterio de prueba para validar un diagrama de fase propuesto; esto gracias al desarrollo de técnicas de cálculo y herramientas computacionales mejoradas, (Van Dongen & Doherty, 1983; Harding & Floudas, 2000; Jalali & Seader, 2000; Labadie & Luks, 2002; Tan & Radosz, 2002a, 2002b; Gecegormez & Demirel, 2005; Bonilla et al., 2006). Una vez se ha construido un diagrama de fases que incorpora el criterio de estabilidad de las fases, su estructura debe ser sometida a una prueba de consistencia topológica en la cual se verifica que el tipo y número de puntos fijos determinados sea congruente con una cierta relación algebraica (la cual es independiente de las particularidades de los modelos termodinámicos empleados para las fases y de las técnicas numéricas usadas para el cálculo) establecida a partir de las propiedades matemáticas del modelo que describe la hipersuperficie de energía libre de Gibbs de la mezcla (Doherty, 1990; Kiva et al., 2003). Hasta donde se pudo establecer en esta investigación, no existen reportes en la literatura abierta sobre las características termodinámicas y topológicas completas de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua.

Para el segundo aspecto, la caracterización de los puntos fijos puede hacerse para mezclas reactivas, con sus respectivos criterios de consistencia topológicos. Un estudio riguroso y preciso deberá incorporar la existencia de las reacciones químicas, sean estas reversibles o irreversibles (Ung & Doherty, 1995a, 1995b), debido tanto a

la reducción en el número de grados de libertad del sistema en el caso de mezclas reactivas (dado por la regla de las fases de Gibbs) como al hecho que la existencia de las reacciones químicas modifica significativamente la estructura topológica del diagrama de fases (Barbosa & Doherty, 1987a, 1988; Doherty, 1990; Hauan et al., 2000; Flockerzi et al., 2007). Por todo lo anterior, los diagramas de fases, como líquido-vapor o líquido-líquido-vapor de una mezcla, son complementados con Mapas de Curvas de Residuo (MCR) para destilación y métodos especiales de análisis para la identificación y localización de azeótropos homogéneos y/o heterogéneos reactivos y para el diseño de sistemas de destilación reactiva (Gert-Jan et al., 1994; Ung & Doherty, 1995c; Okashinski & Doherty, 1997; Wasylkiewicz, 1999; Glasser et al., 2000; Kiva et al., 2003; Almeida-Rivera & Grievink, 2004).

El objetivo del presente capítulo es ajustar un modelo de actividad correlacionado a partir de datos experimentales, que prediga de forma completa y consistente las características termodinámicas de la mezcla reactiva ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 101,325 kPa. Se presenta un análisis conceptual de la estructura topológica más probable del diagrama de fases líquido-vapor y se realiza un análisis de regresión de los parámetros de un modelo de actividad tipo NRTL (Non Random Two Liquid), empleando datos experimentales de equilibrio de fases disponibles y otros medidos para esta investigación. El modelo así obtenido se valida frente a la información experimental y a su capacidad de predecir diagramas de fase consistentes topológicamente lo cual se verifica mediante un test de estabilidad de fases.

2.2. ANTECEDENTES DE LA INFORMACIÓN TERMODINÁMICA

La mezcla cuaternaria en fase líquida ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua es reactiva ($\text{ácido} + \text{alcohol} \rightleftharpoons \text{acetato} + \text{agua}$) y está constituida por cuatro subsistemas ternarios y seis binarios (Tabla 2.1). Existen argumentos fisicoquímicos que indican que estas mezclas presentan importantes desviaciones de la idealidad, tanto en fase líquida como en fase vapor (Chang et al., 2005). Debido a estas características, se presentan complejas transformaciones de fase líquido-vapor y líquido-líquido-vapor, con la existencia de azeótropos homogéneos y heterogéneos. Además, la reacción de esterificación es reversible y por ende está limitada por el equilibrio químico (Wyczesany, 2009).

La Tabla 2.1 presenta la información que sobre la azeotropía del sistema cuaternario se encuentra reportada en la literatura abierta. Se hallan reportados cuatro azeótropos binarios (acetato de isoamilo/agua, alcohol isoamílico/agua, acetato de isoamilo/alcohol isoamílico y ácido acético/alcohol isoamílico), dos azeótropos ternarios para la mezcla acetato de isoamilo/alcohol isoamílico/agua (Saha et al., 2005b; Horsley, 1949, 1973) y un azeótropo ternario para la mezcla acetato de isoamilo/alcohol isoamílico/ácido acético (Krokhin, 1969). En relación con los estudios sobre los equilibrios de fase de esta mezcla, la información disponible es escasa. Phia et al. (1958) midieron el equilibrio líquido-líquido del

sistema ternario alcohol amílico/ácido acético/agua a 20°C, usando una mezcla al 82% de alcohol isoamílico (con otros de los isómeros). Por otro lado, Lee & Lin (1999) midieron el Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) de la mezcla cuaternaria a 1 atm, estudio en el cual concluyeron que el sistema no presenta evidencia experimental de azeotropía reactiva. Sin embargo, Saha et al. (2005b) reportaron la existencia de un azeótropo reactivo cuaternario a altas concentraciones de agua, por determinación experimental de las curvas de residuo de la mezcla. Ni en Lee & Lin (1999) ni tampoco en Saha et al. (2005b) se reportó la formación de dos fases líquidas, lo cual fue observado experimentalmente en esta investigación a altas concentraciones de agua. Existe información amplia sobre el ELV de la mezcla binaria ácido acético/agua, la cual se sabe no presenta azeótropos a presión atmosférica y es completamente miscible (Ito & Yoshida, 1963; Chang et al., 2005).

Sobre el estudio experimental del equilibrio químico de la reacción de esterificación, solo se tiene conocimiento del trabajo de Wyczesany (2009). Él presenta una correlación para la constante de equilibrio en función de la temperatura, ajustada a partir de las medidas experimentales del ELV de Lee & Lin (1999), estimando un valor de K_{eq} entre 8 a 11 en el intervalo 20-80°C. Allí se concluye que la reacción presenta importantes limitaciones por equilibrio químico y un calor de reacción muy bajo, con una leve dependencia de la temperatura (en el intervalo -20 a 20 kJ/mol). Esto es apoyado por el estudio de esterificaciones de ácido acético con alcoholes C₁-C₅ y estimaciones de la constante de equilibrio durante ensayos cinéticos de la reacción de esterificación realizados por Teo & Saha (2004) y Duque et al. (2013).

Tabla 2.1. Información azeotrópica disponible para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 1 atm

Azeótropos	Temperatura (°C)	Concentración (% molar)
Agua - Ácido Acético [2, 3]	zeotrópica	zeotrópica
Ácido Acético - Acetato de Isoamilo [2]	zeotrópica	zeotrópica
Acetato de Isoamilo - Agua [2]	93.8	80.46% agua ^b
Alcohol Isoamílico - Agua [2, 3]	95.15	82.81% agua ^b
Acetato de Isoamilo - Alcohol Isoamílico [2]	130.8	0.88% acetato ^c
Alcohol Isoamílico - Ácido Acético [1, 2]	133	21.85% ácido
Acetato de Isoamilo - Alcohol Isoamílico - Agua	93.6 [2]	82.21% agua; 6.09% acetato ^b
	132 [1]	15.11% agua; 31.37% acetato
Acetato de Isoamilo - Ácido Acético - Agua	X ^a	X
Alcohol Isoamílico - Ácido Acético - Agua	X	X
Acetato de Isoamilo - Alcohol Isoamílico - Ácido Acético	132 [4]	22.6% ácido, 55.6% alcohol
Alcohol Isoamílico - Ácido Acético - Acetato de Isoamilo - Agua [1]	95	97.33% agua; 2.03% alcohol, 0.33% ácido ^d
Sustancias puras (punto de ebullición normal) [2]		
Alcohol Isoamílico	132.05	
Ácido Acético	118.0	
Acetato de Isoamilo	142.0	
Agua	100.0	

^a Información no disponible. ^b Azeótropo Heterogéneo. ^c Azeótropo Homogéneo. ^d Azeótropo Reactivo. [1]. Saha et al. (2005b); [2] Horsley (1949, 1973); [3] Flick (1998); [4] Krokhnin (1969)

Los modelos de actividad disponibles al momento para la mezcla en cuestión son: UNIFAC y UNIFAC Dortmund (modelos genéricos de contribución de grupos) y NRTL (Renon & Prausnitz, 1968) disponibles en ASPEN Plus®, NRTL y UNIQUAC (modelos de parámetros específicos de la mezcla) con parámetros reportados por Lee & Lin (1999) los cuales fueron ajustados usando sus propios datos experimentales de ELV. Tanto los estudios de Lee & Lin (1999) como los de Wyczesyany (2009) soportan la conclusión que el modelo de Hayden-O'Connell (1975) es lo suficientemente apropiado para considerar la no idealidad de la fase gaseosa debido a la asociación-dimerización del ácido acético, empleando los parámetros de asociación y solvatación reportados por Lee & Lin (1999).

Para ilustrar las discrepancias en las predicciones de los modelos de actividad disponibles, se han usado los modelos UNIFAC Dortmund, NRTL y UNIQUAC, con los parámetros predeterminados de ASPEN Plus®, para comparar las envolventes de fase líquido-líquido predichas con los datos experimentales disponibles (Figura 2.1).

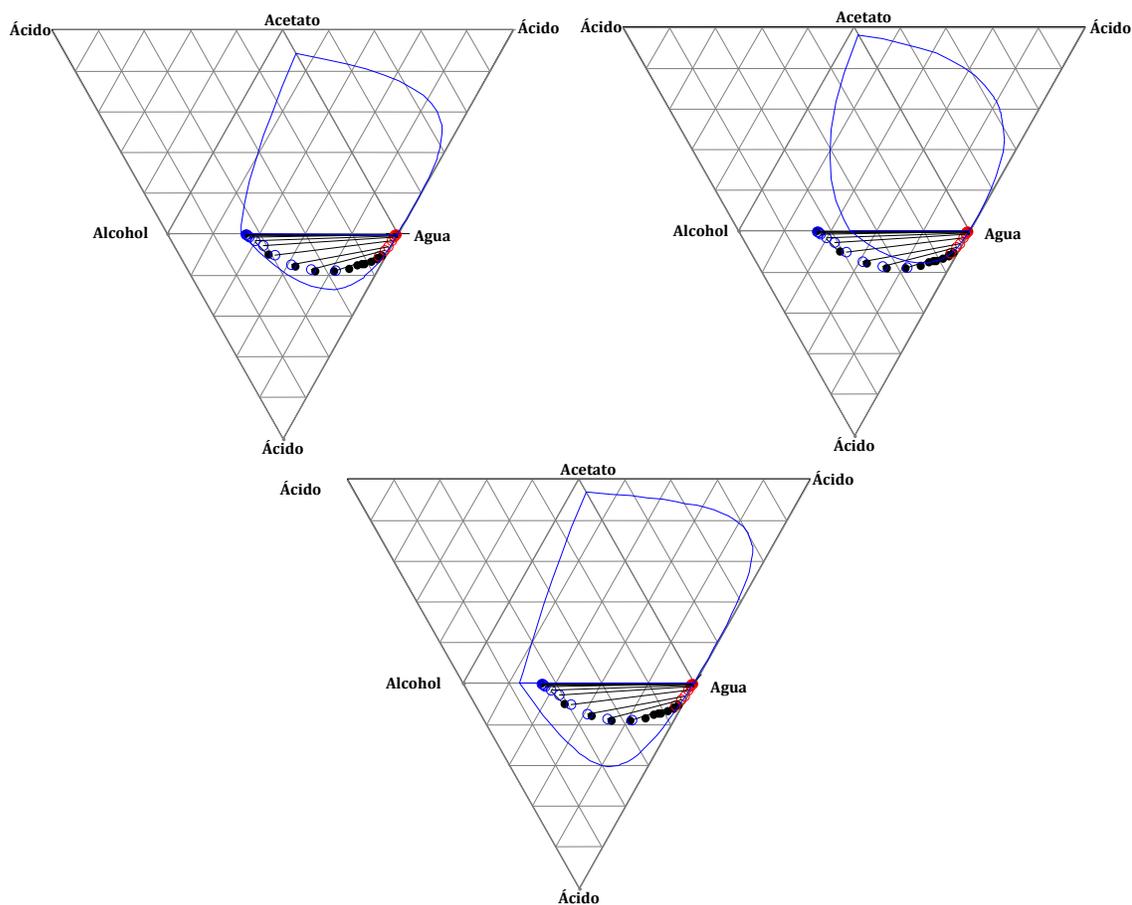


Figura 2.1. Discrepancias entre las predicciones y los datos experimentales de la envolvente de fases líquido-líquido para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato isoamílico/agua a 1 atm y 20°C. Datos experimentales de Phia et al. (1958). (Superior izquierda UNIQUAC; Superior derecha NRTL; Inferior UNIFAC). ○ Línea de reparto experimental; ● Punto de niebla experimental; — ELL simulado.

Los modelos probados predicen dos fases líquidas para tres de los subsistemas ternarios. Ninguno de los modelos representa con buena exactitud los datos experimentales y existen entre ellos diferencias en cuanto a la extensión predicha de la zona de inmiscibilidad. El modelo UNIFAC, completamente predictivo, comparado con los otros modelos, sobreestima la extensión de la zona de dos fases. Por su parte, el modelo NRTL predice una envolvente más pequeña en el equilibrio ternario alcohol isoamílico/ácido acético/agua en comparación con los datos experimentales y una zona más grande en el equilibrio acetato de isoamilo/ácido acético/agua en comparación con las predicciones de UNIFAC. Visualmente, el modelo UNIQUAC es el que más se acerca en su predicción a los datos de Piha et al. (1958). En conclusión, los modelos disponibles son capaces de representar cualitativamente el comportamiento del ELL de la mezcla, pero fallan al hacer predicciones cuantitativas precisas de la separación líquido-líquido.

Tabla 2.2. Reporte de azeótropos generado en ASPEN Plus® usando los modelos de actividad NRTL, UNIQUAC y UNIFAC para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato isoamílico/agua a 1 atm

Modelo	Temperatura (°C)	Clasificación	Tipo	Fracción Molar			
				Agua	Ácido	Alcohol	Acetato
NRTL HOC ^a	100.02	Silla	Homogéneo	1	0	0	0
	118.01	Silla	Homogéneo	0	1	0	0
	131.01	Silla	Homogéneo	0	0	1	0
	141.66	Silla	Homogéneo	0	0	0	1
	132.25	Silla	Homogéneo	0	0.2194	0.7806	0
	141.84	Nodo estable	Homogéneo	0	0.0420	0	0.9580
	95.40	Silla	Heterogéneo	0.8436	0	0.1564	0
	93.40	Nodo inestable	Heterogéneo	0.7856	0	0	0.2144
UNIQUAC HOC	100.02	Silla	Homogéneo	1	0	0	0
	118.01	Silla	Homogéneo	0	1	0	0
	131.01	Silla	Homogéneo	0	0	1	0
	141.66	Silla	Homogéneo	0	0	0	1
	148.17	Silla	Homogéneo	0	0.5828	0.4172	0
	154.33	Nodo estable	Homogéneo	0	0.4935	0	0.5065
	94.95	Silla	Heterogéneo	0.8315	0	0.1685	0
	94.01	Nodo inestable	Heterogéneo	0.8045	0	0	0.1955
UNIFAC HOC	100.02	Silla	Homogéneo	1	0	0	0
	118.01	Silla	Homogéneo	0	1	0	0
	131.01	Silla	Homogéneo	0	0	1	0
	141.66	Nodo estable	Homogéneo	0	0	0	1
	132.54	Nodo estable	Homogéneo	0	0.2239	0.7761	0
	130.99	Silla	Homogéneo	0	0.2153	0.5076	0.2771
	129.47	Silla	Homogéneo	0	0	0.7219	0.2781
	94.98	Silla	Heterogéneo	0.8280	0	0.1720	0
	93.75	Silla	Heterogéneo	0.7962	0	0	0.2038

^a HOC: Hayden-O'Connell, modelo para la fase vapor

También se puede usar el simulador ASPEN Plus® para generar un reporte de azeótropos del sistema. Empleando los parámetros de los modelos NRTL, UNIQUAC y UNIFAC (usando el modelo de Hayden-O'Connell para la fase vapor) se obtuvo el reporte compilado en la Tabla 2.2. Tanto el número como la composición y temperatura de los azeótropos predichos varía significativamente con cada modelo de actividad. Los modelos NRTL y UNIQUAC predicen la existencia de cuatro azeótropos binarios: dos homogéneos (ácido acético/alcohol isoamílico y ácido acético/acetato de isoamilo) y dos heterogéneos (agua/alcohol isoamílico y agua/acetato de isoamilo). El modelo UNIFAC predice la existencia de cinco azeótropos, de los cuales tres son homogéneos (ácido acético/alcohol isoamílico y alcohol isoamílico/acetato de isoamilo, incluyendo un azeótropo ternario entre ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo) y dos son heterogéneos (agua/alcohol isoamílico y agua/acetato de isoamilo). Esto demuestra la sensibilidad de la caracterización termodinámica de la mezcla a los parámetros del modelo de actividad. Más aún, los parámetros de interacción disponibles no son lo suficientemente apropiados para una representación confiable de la mezcla. Adicionalmente, ninguno de los resultados obtenidos puede ser aceptado mientras no se establezca si son congruentes con la estructura topológica más probable del diagrama de fases líquido-vapor de la mezcla y se verifique el cumplimiento de un criterio de consistencia topológica.

2.3. ESTRUCTURA TOPOLÓGICA MÁS PROBABLE

La termodinámica topológica permite estudiar, independiente de la escala y la geometría, las características y propiedades estructurales de las representaciones gráficas de los equilibrios de fase y químico de mezclas multicomponentes. En el caso del ELV, se aplica en especial a sistemas ternarios y cuaternarios cuyo Mapa de Curvas de Residuo (MCR) se puede representar por triángulos o rectángulos (aunque no se limita a estos). El estudio de la topología de los MCR permite definir, empleando un mínimo de información del sistema (como los puntos de ebullición de las sustancias puras y los puntos azeotrópicos conocidos o probables), la forma y estructura más probable de las trayectorias de transformación (curvas de residuo) así como identificar posibles inconsistencias en los modelos termodinámicos empleados para generar el MCR (De Villiers et al., 2002).

Considerando que el MCR puede dibujarse conceptualmente (usando los valores de temperaturas de ebullición de las sustancias puras y los puntos de burbuja de los azeótropos), se usará aquí la termodinámica topológica para verificar la consistencia del MCR conceptualizado y calculado, verificando las correspondientes ecuaciones de restricción topológica. Dado que cada modelo de actividad aplicable puede ser usado para calcular los MCR de la mezcla, los cuales a su vez pueden tener una topología diferente (consistente o inconsistente), el objetivo será determinar la estructura topológica más probable y consistente de los MCR del sistema por medio de los principios conceptuales de la termodinámica topológica y luego correlacionar un modelo de actividad que sea capaz de predecir los MCR así propuestos.

2.3.1 CONSISTENCIA TOPOLÓGICA DEL SISTEMA NO-REACTIVO

EL MCR representa el conjunto de curvas de residuo de una mezcla, es decir la evolución de la composición del líquido (residuo) durante una destilación abierta (en la forma de un plano de fase) y son útiles porque permiten analizar las posibilidades de separación de la mezcla por destilación. De hecho, las curvas son semejantes a los perfiles de composición de líquido en una columna de destilación continua. El MCR de la mezcla cuaternaria se representa comúnmente en un tetraedro. La forma que debe tener el MCR puede deducirse y representarse de una manera más simple en los diagramas triangulares de sus cuatro subsistemas ternarios, como un tetraedro desplegado sobre una superficie bidimensional (Figura 2.2). Por su definición, las curvas de residuo se mueven desde los puntos de menor temperatura de ebullición hacia el punto de mayor temperatura de ebullición, generalmente pasando cerca, pero sin alcanzar, los puntos que representan a las mezclas de temperatura de ebullición intermedia. Esto corresponde a la denominación de puntos fijos como nodos inestables, nodos estables y puntos silla, respectivamente. Estos puntos fijos son las sustancias puras (en los vértices del triángulo), los azeótropos binarios (sobre sus aristas) y los azeótropos ternarios (sobre la cara).

De la Tabla 2.1, puede deducirse que el azeótropo ternario agua/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo es de mínimo punto de ebullición y corresponde al punto fijo de menor temperatura en todo el sistema por lo que debe ser un nodo inestable. Esto está soportado por las regularidades observadas en los azeótropos ternarios heterogéneos en diferentes sistemas, los cuales son por lo general azeótropos de mínimo punto de ebullición (Kiva et al., 2003). Los azeótropos binarios alcohol isoamílico/agua y acetato de isoamilo/agua son los puntos de ebullición inmediatamente siguientes, aunque no los mayores, por lo que las curvas se moverán hacia ellos sin alcanzarlos. Por último, el acetato es el componente global más pesado, por lo que resultará ser un nodo estable.

Debe aclararse que, en esta investigación, el azeótropo binario ácido acético/alcohol isoamílico y uno de los dos azeótropos ternarios agua/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo (punto de burbuja a 132°C), tal como se reportan por Saha et al. (2005b), se excluyen del análisis por varias razones: es poco probable que el subsistema ternario agua/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo presente dos azeótropos ternarios pues tal topología no existe entre las celdas elementales de MCR (Hilmen et al., 2002); también considérese que al usar la ecuación (2.1) el azeótropo binario ácido acético/alcohol isoamílico da lugar a una estructura topológica inconsistente de los puntos fijos de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/agua y convierte al punto fijo del alcohol isoamílico en un clase de nodo inexistente (Hilmen et al., 2002; Kiva et al., 2003) para el RCM del sistema cuaternario (global). Por otra parte, el azeótropo ternario tipo silla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo reportado por Krokhnin (1969) tampoco se incluye en este estudio debido a que los datos experimentales presentados por el autor, como evidencia de su existencia, están incompletos y no pueden ser verificados ni usados para la correlación del modelo de actividad (ver sección 2.6.1).

Las trayectorias de las curvas de residuo se esbozan en la Figura 2.2. Aunque algunos azeótropos sean o no heterogéneos y haya o no zonas de ELL, esto no alterará la forma general del MCR (Qi et al., 2002; Qi & Sundmacher, 2002; Kiva et al., 2003). Cabe considerar que la ubicación del azeótropo binario alcohol isoamílico/acetato de isoamilo se presenta muy cerca del nodo de alcohol puro (azeótropo tangencial de mínimo punto de ebullición, según lo sugiere la composición reportada en la Tabla 2.1), y que los dos azeótropos binarios y el ternario con agua se presentan a altas concentraciones de ésta última. Aunque el diagrama de la Figura 2.2 no está a escala, representa una posible estructura básica del MCR para destilación de la mezcla bajo estudio.

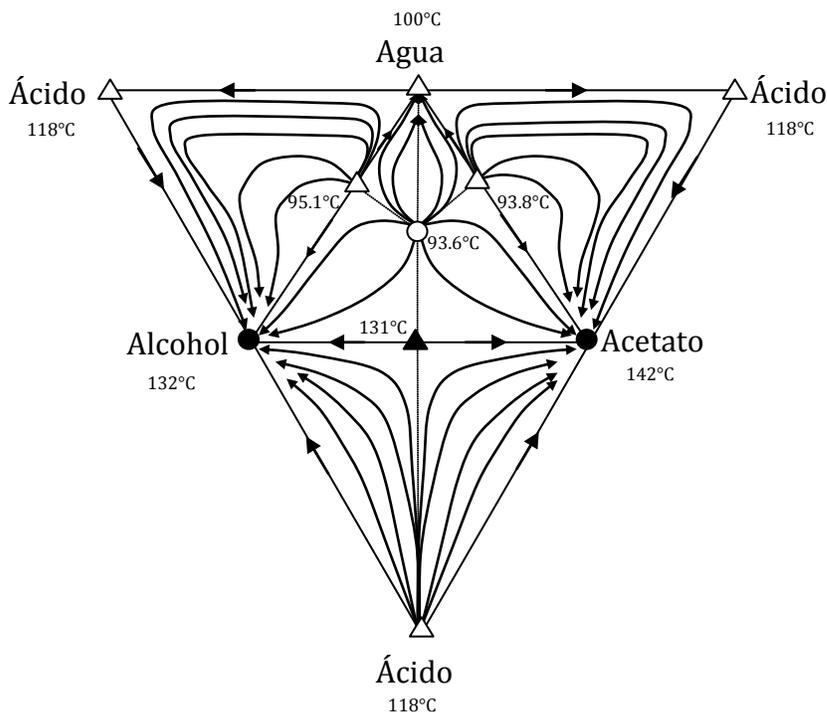


Figura 2.2. Esbozo conceptual de la estructura más probable del MCR del sistema no-reactivo ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamílico/agua a 1 atm. ○ nodo inestable, ▲ punto silla de tipo I, Δ punto silla tipo II, ● nodo estable. Las flechas señalan en la dirección en que aumenta la temperatura de ebullición. El diagrama no está a escala.

La probabilidad de que la estructura del MCR presentado en la Figura 2.2 sea la correcta puede estimarse haciendo uso de la clasificación topológica general de las mezclas ternarias ZS, propuesta por Zharov y Serafimov (1970-1975), y los porcentajes de ocurrencia natural de cada tipo reportados en la literatura, de acuerdo a la estadística de Reshetov (Hilmen et al., 2002). Para los MCR de la Figura 2.2, estos son: ácido acético/agua/alcohol isoamílico (tipo ZS 3b, clase S 1.0-1b, ocurrencia natural 0,4%), ácido acético/agua/acetato de isoamilo (tipo ZS 3b, clase S 1.0-1b, ocurrencia natural 0,4%), ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo (tipo

ZS 4, clase S 1.0-2, ocurrencia natural 8,5%), agua/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo (tipo ZS 23, clase S 3.1-2, ocurrencia natural 26%). Según esta clasificación, los MCR corresponden al tipo de los más observados en la naturaleza a pesar de los porcentajes de ocurrencia natural bajos (Hilmen et al., 2002) y por ende se puede estimar que es muy alta la probabilidad de que esta estructura sea correcta.

Todo lo discutido anteriormente no es aún suficiente para asegurar que la estructura del MCR sea correcta. Es indispensable además que sea consistente con ciertas condiciones o restricciones topológicas que deben necesariamente satisfacerse y que se expresan en forma de igualdades que involucran los diferentes tipos de puntos fijos del simplex (Kiva et al., 2003). En el caso de las mezclas ternarias y cuaternarias, estas restricciones vienen dadas por las ecuaciones (2.1) y (2.2) (Gurikov, 1958; Zharov, 1969):

$$2N_3 + N_2 + N_1 = 2S_3 + S_2 + 2 \quad (2.1)$$

$$2(N_1^+ + S_1^+ - N_1^- - S_1^-) + 4(N_2^+ + S_2^+ - N_2^- - S_2^-) + 8(N_3^+ + S_3^+ - N_3^- - S_3^-) = 0 \quad (2.2)$$

donde N es el número de nodos (estables + e inestables -) de k componentes con índice positivo (o negativo), S es el número de puntos silla de k componentes con índice positivo (o negativo). A diferencia de los sistemas ternarios en donde no había que diferenciar los puntos fijos con los índices (positivo o negativo), en mezclas de más componentes sí se hace necesario para la caracterización topológica. Los índices se determinan según los signos de los valores propios de los puntos fijos. Para mezclas cuaternarias, los índices topológicos y la estructura geométrica correspondiente a cada índice se puede consultar en Kiva et al. (2003). Empleando las características ilustradas en la Figura 2.2, se puede probar (Tabla 2.3) que es consistente local y globalmente (implicando la inexistencia de azeótropos cuaternarios).

Tabla 2.3. Consistencia topológica local y global de la mezcla no-reactiva ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua según el MCR propuesto en la Figura 2.2.

Mezcla	Punto Fijo	Caracterización	Prueba de consistencia*
Alcohol Isoamílico/ Acetato de isoamilo/ Ácido Acético	Alcohol Isoamílico	Nodo estable	$N_3 = 0, N_2 = 0, N_1 = 3,$ $S_3 = 0, S_2 = 1$
	Acetato de isoamilo	Nodo estable	
	Ácido Acético	Nodo inestable	
Agua/ Acetato de isoamilo/ Ácido Acético	Acetato de isoamilo / Alcohol Isoamílico Azeótropo	Nodo estable	$2*0+0+3=2*0+1+2$ $N_3 = 0, N_2 = 1, N_1 = 1,$ $S_3 = 0, S_2 = 0$ $2*0+1+1=2*0+0+2$
	Acetato de isoamilo	Nodo estable	
	Ácido Acético	Nodo silla	
	Agua	Nodo silla	
Alcohol Isoamílico/ Agua/ Ácido Acético	Agua / Acetato de isoamilo Azeótropo	Nodo inestable	$2*0+1+1=2*0+0+2$ $N_3 = 0, N_2 = 1, N_1 = 1,$ $S_3 = 0, S_2 = 0$ $2*0+1+1=2*0+0+2$
	Alcohol Isoamílico	Nodo estable	
	Ácido Acético	Nodo silla	
	Agua	Nodo silla	
Alcohol Isoamílico/ Acetato de isoamilo/ Agua	Alcohol Isoamílico / Agua Azeótropo	Nodo inestable	$2*0+1+1=2*0+0+2$ $N_3 = 1, N_2 = 0, N_1 = 3$ $S_3 = 0, S_2 = 3$ $2*1+0+3=2*0+3+2$
	Acetato de isoamilo	Nodo estable	
	Alcohol Isoamílico	Nodo estable	
	Agua	Nodo estable	
	Alcohol Isoamílico / Agua Azeótropo	Nodo silla	
	Acetato de isoamilo / Agua Azeótropo	Nodo silla	
Ácido Acético/ Alcohol Isoamílico/ Acetato de isoamilo/ Agua	Acetato de isoamilo / Alcohol Isoamílico Azeótropo	Nodo silla	$2*1+0+3=2*0+3+2$ N_1^- $N_1^+ = 0, S_1^+ = 1, N_1^- = 2,$ $S_1^- = 1, N_2^+ = 0, S_2^+ = 1,$ $N_2^- = 0, S_2^- = 2, N_3^+ = 1,$ $S_3^+ = 0, N_3^- = 0, S_3^- = 0$ $2*(0+1-2-1)+$ $4*(0+1-0-2)+8*(1+0-0-0)=0$
	Acetato de isoamilo / Alcohol Isoamílico / Agua Azeótropo	Nodo inestable	
	Acetato de isoamilo	Nodo estable	
	Alcohol Isoamílico	Nodo estable	
	Agua	Nodo silla	
	Ácido Acético	Nodo silla	
	Alcohol Isoamílico / Agua Azeótropo	Nodo silla	
Acetato de isoamilo / Agua Azeótropo	Nodo silla		
Acetato de isoamilo / Alcohol Isoamílico Azeótropo	Nodo silla		
Acetato de isoamilo / Alcohol Isoamílico / Agua Azeótropo	Nodo inestable		

*todas las topologías son consistentes

2.3.2 CONSISTENCIA TOPOLÓGICA DEL SISTEMA REACTIVO

Conviene destacar que todo lo anterior no tiene en cuenta el hecho que el sistema es reactivo. Los cambios que el fenómeno reactivo puede generar en la estructura del MCR pueden ser múltiples: algunos de los azeótropos pueden no sobrevivir a (existir después de) la reacción, mientras que es posible que aparezcan nuevos azeótropos, denominados azeótropos reactivos, todo lo cual alterará la topología del mapa y la forma de las trayectorias de transformación (Barbosa & Doherty, 1987a, 1988; Ung & Doherty, 1995c).

Para evaluar dichos cambios se requiere, en rigor, simular el mapa empleando un modelo termodinámico apropiado y una expresión para el cálculo de la constante de equilibrio. Sin embargo, puede proponerse una estructura del Mapa de Curvas de Residuo Reactivas (MCR-R) y establecer la consistencia topológica siguiendo los lineamientos de Doherty (1990). Empleando composiciones molares transformadas (Doherty, 1990) y la información de la Tabla 2.1, se representa el esbozo del MCR-R de la mezcla en la Figura 2.3, suponiendo que en principio no se presenta azeótropo

reactivo en el sistema (en congruencia con lo reportado por Lee & Lin (1999) y que los azeótropos acetato de isoamilo/agua y alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua (que involucran los dos productos de la reacción) no existen después de que ocurra la reacción (no sobreviven) (Doherty, 1990). El azeótropo reactivo cuaternario de mínimo punto de ebullición reportado por Saha et al. (2005b) se descarta en este análisis, considerando que la técnica experimental aplicada por los autores no es adecuada para identificar la existencia de azeótropos de mínimo punto de ebullición. Además, la evidencia experimental presentada es insuficiente como para ser concluyente y se encuentra en contradicción con la evidencia experimental más completa previamente reportada por Lee & Lin (1999).

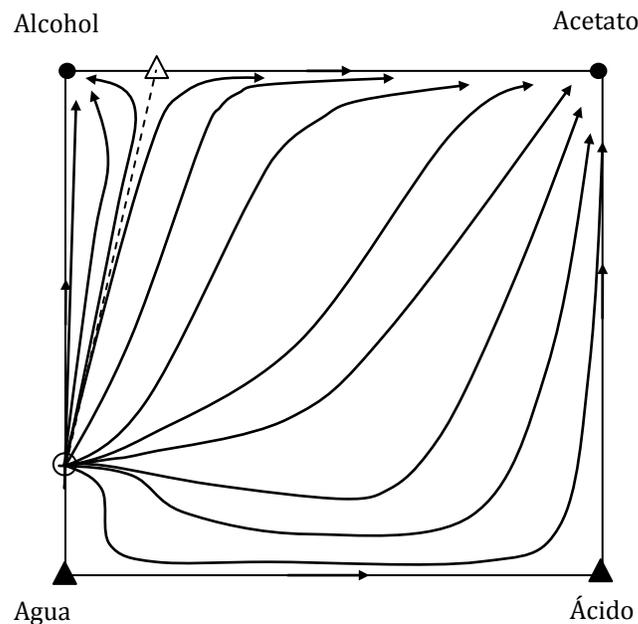


Figura 2.3. Esbozo conceptual de la estructura del MCR-R en composiciones transformadas para el sistema reactivo ácido acético/alcohol isoamílico/acetato isoamílico/agua a 1 atm. ● punto silla inestable, ▲ punto silla de tipo I, Δ punto silla tipo II, ● nodo estable. Las flechas señalan en la dirección que aumenta la temperatura de ebullición. El diagrama no está a escala.

En el diagrama de la Figura 2.3 los vértices representan las sustancias puras, los lados y las diagonales del rectángulo representan las mezclas binarias, así que los azeótropos binarios entre dos sustancias en vértices contrapuestos y los azeótropos ternarios quedan ubicados en algún punto sobre la cara del diagrama, al igual que lo hará cualquier azeótropo reactivo que pueda crearse. El criterio de consistencia topológica para sistemas reactivos, que se puedan representar en composiciones transformadas por un cuadrado, viene dado por la ecuación (2.3) (Doherty, 1990).

$$2N_4 + N_2 + N_1 = 2S_4 + S_2 + 2 \tag{2.3}$$

donde N_k representa los nodos (estables o inestables) de un componente (vértices, $k=1$), dos componentes (lados, $k=2$), y puntos de dos, tres o cuatro componentes que quedan sobre la cara del mapa ($k=4$). S_k representa lo mismo para los puntos tipo silla. Con ella se verifica la consistencia topológica del MCR-R de la Figura 2.3 en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Prueba de consistencia topológica de la mezcla reactiva ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua según el MCR-R propuesto en la Figura 2.3

Caso	Punto fijo	Caracterización		Prueba de consistencia
1. Los azeótropos Acetato/Agua y Alcohol/Acetato/Agua no sobreviven a la reacción y se genera un azeótropo reactivo de máximo punto de burbuja	Acetato	Nodo silla	S_4	$N_4 = 1,$
	Alcohol	Nodo estable	N_1	$S_4 = 0,$
	Agua	Nodo silla	S_1	$N_2 = 1,$
	Ácido	Nodo silla	S_1	$S_2 = 1,$
	Alcohol/Agua Azeótropo	Nodo inestable	N_2	$N_1 = 1,$
	Acetato/Alcohol Azeótropo	Nodo silla	S_1	$2*1+1+1=2*0+1+2$ Inconsistente
2. Los azeótropos Acetato/Agua y Alcohol/Acetato/Agua no sobreviven a la reacción y se genera un azeótropo reactivo de mínimo punto de burbuja	Acetato	Nodo estable	N_1	$N_4 = 1,$
	Alcohol	Nodo estable	N_1	$S_4 = 0,$
	Agua	Nodo silla	S_1	$N_2 = 0,$
	Ácido	Nodo silla	S_1	$S_2 = 2,$
	Alcohol/Agua Azeótropo	Nodo silla	S_1	$N_1 = 2,$
	Acetato/Alcohol Azeótropo	Nodo silla	S_1	$2*1+0+2=2*0+2+2$ consistente
3. Los azeótropos Acetato/Agua y Alcohol/Acetato/Agua no sobreviven a la reacción y no se genera ningún azeótropo reactivo	Acetato	Nodo estable	N_1	$N_4 = 0,$
	Alcohol	Nodo estable	N_1	$S_4 = 0,$
	Agua	Nodo silla	S_1	$N_2 = 1,$
	Ácido	Nodo silla	S_1	$S_2 = 1,$
	Alcohol/Agua Azeótropo	Nodo inestable	N_2	$N_1 = 2,$
	Acetato/Alcohol Azeótropo	Nodo silla	S_1	$2*0+1+2=2*0+1+2$ consistente
4. Los azeótropos Acetato/Agua y Alcohol/Acetato/Agua no sobreviven a la reacción y no se genera ningún azeótropo reactivo (no existe el azeótropo acetato/alcohol)	Acetato	Nodo estable	N_1	$N_4 = 0,$
	Alcohol	Nodo silla	S_1	$S_4 = 0,$
	Agua	Nodo silla	S_1	$N_2 = 1,$
	Ácido	Nodo silla	S_1	$S_2 = 0,$
			N_2	$N_1 = 1,$
	Alcohol/Agua Azeótropo	Nodo inestable		$2*0+1+1=2*0+0+2$ consistente

Según los resultados de la Tabla 2.4 se concluye que el MCR-R propuesto es topológicamente consistente. Sin embargo, tal como en el caso no-reactivo, existen varias estructuras topológicas que pueden ser consistentes, por lo que en ambos casos será necesario validar el MCR-R conceptual contra datos experimentales o contra las predicciones de un modelo termodinámico confiable con el fin de establecer su validez.

2.4 MEDICIONES EXPERIMENTALES

2.4.1 MATERIALES Y MÉTODOS

Con el objeto de disponer de un mayor número de datos experimentales del Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) de la mezcla cuaternaria bajo estudio, se procedió a realizar un conjunto de experimentos tal como se describe a continuación.

Si el ELV se establece durante el tiempo de cada ensayo experimental y la reacción hacia el equilibrio químico ocurre a una velocidad significativamente diferente (menor o mayor) que aquella a la que se alcanza el equilibrio de fases, será posible planificar un experimento en el cual se alcance un estado de pseudo-equilibrio. Esta idea constituye uno de los enfoques para medir el ELV en sistemas reactivos (Arlt, 1999; Lee & Lin, 1999; Alsmeyer, 2002 Tischmeyer & Arlt, 2004).

Sustancias puras grado analítico fueron empleadas sin purificación adicional: alcohol isoamílico (Merck, 98%), acetato de isoamilo (Merck, 99%), ácido acético (Punreac, 99.7%) y agua (grado HPLC, producida en una unidad Thermo Scientific Barnsted Nanopure, resistividad a 25°C: 18.0 $\mu\Omega$ -cm). Se planearon experimentos de medición del equilibrio líquido-vapor de muestras cuaternarias homogéneas que se habían obtenido como residuo de experimentos cinéticos y que se podían considerar en equilibrio químico. Se estableció que los cambios de composición debidos a la posibilidad de ocurrencia de la reacción química (sin catalizador y suscitados por la formación de la fase vapor) son despreciables durante el tiempo del experimento, dado que se ha establecido previamente que la reacción homogénea no catalizada es lenta a las condiciones del experimento (Duque et al., 2013). Se empleó un montaje de laboratorio típico para destilación a reflujo, consistente en un balón de destilación con termopozo, condensador de reflujo y codo toma muestras, al cual se le adaptó una bomba de vacío (Vacubrand GMBH) con su respectivo controlador de presión. En cada ensayo se fijó la presión con la bomba de vacío y mediante el uso de una placa de calentamiento y agitador magnético se suministró calor y agitación de forma continua a la muestra cargada en el balón. La temperatura del equilibrio se registró con la ayuda de una termocupla. Se realizó el equilibrio de fases a bajas presiones de vacío de tal manera que las temperaturas de ebullición fuesen bajas, manteniendo al mínimo la velocidad de reacción. En cada ensayo, una muestra de 250 ml líquido se calentó continuamente hasta que la mezcla alcanzara su punto de burbuja y empezara a formarse la fase vapor. Con flujo de calor constante, se logra un estado de cuasi-equilibrio¹ entre las fases líquido y vapor. El registro de una temperatura constante en la fase líquida de por al menos 2 minutos se tomó como criterio de cuasi-equilibrio. Muestras de ambas fases de aprox. 1 ml fueron recolectadas y refrigeradas inmediatamente para el posterior análisis de la composición por cromatografía de gases (Perkin Elmer Autosystem XL GC, detector FID, columna TBR 624 (L = 30, ID = 0.53), temperatura del inyector 200°C, temperatura columna 150°C, temperatura detector 200°C, gas de arrastre He a 5 mL/min, H₂ 35 mL/min, Aire 350 mL/min, split 25:1, volumen de muestra inyectado 4 μ L) y agua por el método de titulación Karl-Fisher (Titrimo Metrohm 702-MS). Los datos recopilados de presión, temperatura y composiciones en el ELV se presentan en la Tabla 2.5.

¹ Considérese que en el montaje propuesto no se puede asegurar la mezcla perfecta de las fases, ni el tiempo de contacto suficiente entre ellas, para afirmar que se ha alcanzado el equilibrio total.

Tabla 2.5. Datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua

P ± 1 (mbar)	T ± 0.1 (°C)	Composición fase líquida ^a (Fracción molar ± 0.001)				Composición fase vapor (Fracción molar ± 0.001)			
		Ácido	Alcohol	Acetato	Agua	Ácido	Alcohol	Acetato	Agua
160	83.8	0.078	0.279	0.627	0.015	0.110	0.271	0.608	0.012
215	90.7	0.078	0.280	0.630	0.013	0.119	0.277	0.595	0.009
300	99.2	0.074	0.289	0.620	0.018	0.104	0.295	0.555	0.047
100	53.2	0.378	0.160	0.436	0.026	0.447	0.024	0.067	0.462
150	62.3	0.382	0.165	0.444	0.010	0.438	0.071	0.367	0.125
150	63.2	0.377	0.165	0.440	0.018	0.415	0.059	0.378	0.149
200	73.5	0.364	0.152	0.455	0.029	0.454	0.066	0.354	0.127
225	74.4	0.357	0.153	0.458	0.032	0.474	0.056	0.341	0.129
250	80.3	0.359	0.157	0.476	0.008	0.510	0.051	0.318	0.121
112	51.7	0.348	0.062	0.575	0.015	0.325	0.038	0.283	0.354
135	56.1	0.350	0.056	0.580	0.014	0.314	0.025	0.313	0.348
175	62.9	0.346	0.056	0.577	0.021	0.367	0.011	0.077	0.545
112	54.0	0.063	0.502	0.434	0.001	0.041	0.130	0.159	0.669
135	62.9	0.061	0.499	0.434	0.006	0.055	0.187	0.217	0.541
175	80.9	0.062	0.511	0.414	0.014	0.046	0.206	0.234	0.515
112	53.0	0.463	0.042	0.475	0.021	0.384	0.026	0.332	0.259
135	58.4	0.471	0.043	0.485	0.001	0.398	0.026	0.326	0.251
112	52.5	0.319	0.051	0.602	0.029	0.398	0.021	0.141	0.440
175	66.6	0.317	0.053	0.627	0.003	0.437	0.020	0.084	0.459
81	63.7	0.320	0.527	0.049	0.105	0.615	0.268	0.064	0.053

^a Todas las composiciones se toman como globales ya que algunas muestras presentaron dos fases líquidas. Debido a dificultades para cuantificar la composición de cada fase líquida por separado, las muestras fueron diluidas con alcohol terbutílico para homogenizarlas. Se empleó un procedimiento de normalización de las composiciones medidas para las cuatro sustancias, para tener en cuenta el hecho de que las mediciones por cromatografía dan la concentración de agua por diferencia, la cual debe estar acorde a la medición por titulación.

2.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.5.1. CORRELACIÓN DEL MODELO DE ACTIVIDAD

En síntesis, el modelo de actividad para la mezcla bajo estudio debe ser capaz de predecir: (1) dos azeótropos binarios y uno ternario (Tabla 2.1); (2) una estructura del MCR análoga a la de la Figura 2.2 con las características topológicas presentadas en la Tabla 2.3; (3) la desaparición de los azeótropos acetato de isoamilo/agua y alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, con una estructura del MCR-R análoga a la de la Figura 2.3 y con las características topológicas presentadas en la Tabla 2.4 (caso 3); (4) una envolvente de fases del ELL tan próxima a los datos experimentales reportados como sea posible; y (5) los resultados de las predicciones deben cumplir las restricciones termodinámicas tales como las impuestas por una prueba de estabilidad de fases.

Los modelos de contribución de grupos como UNIFAC y sus modificaciones son demasiado generales para representar apropiadamente esta mezcla, tal como se estableció previamente (Figura 2.1). Por lo tanto puede ser apropiado un modelo más

simple, con un mínimo número de parámetros ajustables específicos de la mezcla. Por otro lado, conviene que la interdependencia de los parámetros sea mínima, de tal forma que pueda simularse la actividad de mezclas multicomponentes con información sobre las interacciones moleculares entre parejas de sustancias. Por lo anterior se ha escogido el modelo de actividad de NRTL (Renon & Prausnitz, 1968; Poling et al., 2004), según la formulación incorporada en el simulador ASPEN Plus®, que se presenta en las ecuaciones (2.4) a (2.9). Los parámetros ajustables corresponden a las matrices (4x4) de parámetros de interacción a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} , y f_{ij} .

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} * \tau_{ij}) \quad (2.4)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij} / T + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (2.5)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij} (T - 273,15K) \quad (2.6)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (2.7)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (2.8)$$

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j x_j \tau_{ij} G_{ij}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (2.9)$$

En rigor, para ajustar parámetros dependientes de la temperatura se requiere información experimental sobre propiedades en exceso como entalpías de mezclado o mediciones calorimétricas, las cuales no se encuentran disponibles para este sistema. Sin embargo, considérese que, con el objeto de mejorar la capacidad predictiva del modelo a correlacionar, se incluyeron los parámetros dependientes de la temperatura ya que los conjuntos de datos experimentales usados para la correlación involucran mediciones del ELLV, ELL y datos azeotrópicos a diferentes temperaturas.

Empleando la herramienta de regresión de datos experimentales del simulador ASPEN Plus®, se efectuó el ajuste de los parámetros del modelo NRTL, usando el criterio de máxima verosimilitud para la optimización (Stragevitch & d'Ávila, 1997; Englezos & Kalogerakis, 2001; Myung, 2003) y considerando la siguiente función objetivo (Schefflan, 2011) (la documentación del simulador no provee detalles sobre la implementación numérica del procedimiento de minimización de esta función):

$$\varphi = \sum_i^{n \text{ datos}} \left[\frac{(T_i^e - T_i^m)^2}{\sigma_{T,i}^2} + \frac{(P_i^e - P_i^m)^2}{\sigma_{P,i}^2} + \frac{(x_i^e - x_i^m)^2}{\sigma_{x,i}^2} + \frac{(y_i^e - y_i^m)^2}{\sigma_{y,i}^2} \right] \quad (2.10)$$

Se ajustó un total de 20 parámetros de interacción binaria usando los siguientes datos experimentales de forma simultánea: (1) 4 azeótropos reportados en la Tabla 2.1, (2) 10 datos de líneas de reparto ELL reportados por Phia et al. (1958), (3) 49 datos de ELV cuaternario reportados por Lee & Lin (1999), (4) 20 datos de ELV cuaternario obtenidos en este estudio y reportados en la Tabla 2.5.

Los cuatro parámetros de interacción binaria de la mezcla ácido acético/agua se mantuvieron fijos e iguales a los preexistentes en la base de datos del simulador, ya que su uso permite representar bien los datos experimentales de esta mezcla (Chang et al., 2005). Los seis parámetros de no-aleatoriedad (c_{ij}) de la mezcla también se mantuvieron fijos e iguales a los preexistentes en el simulador. Para la optimización (y posterior simulación) se fijó en el simulador el modelo Non-Random-Two-Liquid y Hayden-O'Connell (NRTL-HOC) usando los parámetros de asociación y solvatación presentados por Lee & Lin (1999) y las ecuaciones de Antoine extendidas (Poling, et al., 2004).

En la Tabla 2.6 se presentan los valores de los parámetros ajustados. Cabe destacar que la desviación estándar de algunos parámetros fue significativamente alta, indicando que la incertidumbre de los parámetros reportados en algunos casos es mayor que la magnitud del parámetro mismo. Este problema también se evidencia en el trabajo de Lee & Lin (1999) quienes ajustaron los parámetros de varios modelos a sus datos de ELV. Esto sugiere que la gran dimensionalidad y no-linealidad del problema de optimización hace que la función de ajuste presente mínimos locales y se dificulte la localización exacta del mínimo global (óptimo). Teniendo en cuenta que se pueden correlacionar diferentes conjuntos de valores para los parámetros (Schefflan, 2011) se seleccionó aquel conjunto que presentó la menor incertidumbre.

Tabla 2.6. Parámetros ajustados del modelo NRTL para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua

i	Agua	Agua	Agua	Acido	Acido	Alcohol
j	Acido	Alcohol	Acetato	Alcohol	Acetato	Acetato
a_{ij}	3.3293	1.5598	0.3194	0.4521	-0.6992	0.1291
a_{ji}	-1.9763	-1.0959	-2.5596	1.1307	0.0741	1.5083
b_{ij}	-723.8881	1096.2001	1180.3569	-335.9220	74.0710	-229.6133
b_{ji}	609.8886	166.2337	996.9415	-53.1049	440.9815	-311.0556
$c_{ij}^{a,b}$	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3

^a Parámetros no correlacionados. Valores tomados como constantes según la base de datos de ASPEN Plus®

^b Otros parámetros son $e_{ij} = f_{ij} = 0$. Ver ecuaciones (2.4) - (2.9)

Ahora que un nuevo conjunto de parámetros del modelo NRTL está disponible para la mezcla en cuestión, es necesario verificar que sus predicciones se encuentran de acuerdo con los requerimientos.

2.5.2 PREDICCIONES Y VALIDACIÓN DEL MODELO DE ACTIVIDAD CORRELACIONADO

2.5.2.1 CARACTERIZACIÓN TOPOLÓGICA DE LOS PUNTOS FIJOS

El reporte de los puntos fijos del sistema cuaternario generado por ASPEN Plus® usando los nuevos parámetros de NRTL presentados en la Tabla 2.6 se presenta en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Caracterización topológica de puntos fijos según AspenPlus®, para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, empleando los parámetros ajustados del modelo NRTL de la Tabla 2.6

T (°C)	Clasificación	Tipo	No. Comp.	Fracción molar			
				Acetato	Alcohol	Ácido	Agua
141.66	Nodo estable	Homogéneo	1	1	0	0	0
130.91	Nodo estable	Homogéneo	1	0	1	0	0
118.01	Nodo silla	Homogéneo	1	0	0	1	0
100.02	Nodo silla	Homogéneo	1	0	0	0	1
95.21	Nodo silla	Heterogéneo	2	0	0.1725	0	0.8275
94.79	Nodo silla	Heterogéneo	2	0.193	0	0	0.807
94.78	Nodo inestable	Heterogéneo	3	0.1723	0.0203	0	0.8074

Se aprecia que el modelo identifica tres de los cuatro azeótropos del sistema y caracteriza bien la topología de siete de los ocho puntos fijos del MCR de acuerdo a la Tabla 2.3. Se estableció que el modelo no predice el azeótropo binario tangencial alcohol isoamílico/acetato de isoamilo, esto debido a que no se usaron para la correlación de los parámetros del modelo suficientes datos en la proximidad de este azeótropo, pues no se encuentran disponibles. Adicionalmente y con el fin de ofrecer una prueba de aplicación de las ecuaciones (2.4) a (2.9) y sus parámetros (Tabla 2.6), se calcularon valores de los coeficientes de actividad para varias composiciones de la mezcla cuaternaria, los cuales se presentan en la Tabla 2.8. En ella se aprecia que el agua es la sustancia que presenta la mayor actividad, mientras que el ácido presenta la menor actividad a todos los niveles de concentración evaluados.

Tabla 2.8. Coeficientes de actividad calculados para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 80°C y diferentes composiciones del líquido. Prueba de aplicación de las ecuaciones (2.4) a (2.9) y sus parámetros (Tabla 2.6)

Componente i	x_i	γ_i	x_i	γ_i	x_i	γ_i	x_i	γ_i
Ácido	0.25	0.9785	0.4	1.0421	0.1	0.8606	0.4	1.0451
Alcohol	0.25	1.0856	0.4	1.0995	0.2	1.1176	0.3	1.0788
Acetato	0.25	1.4203	0.1	1.2976	0.3	1.5509	0.2	1.2891
Agua	0.25	2.4498	0.1	2.3293	0.4	2.3835	0.1	2.4851

2.5.2.2 DESVIACIONES EN LA PREDICCIÓN DEL ELV

Como ejemplo del grado de bondad del ajuste del modelo obtenido, se calcularon los porcentajes de desviación en las predicciones de las temperaturas y composiciones de los tres azeótropos (Tabla 2.1), los cuales son: 5% la desviación máxima en la predicción de la composición y 0,8% para la temperatura de los azeótropos binarios, mientras que la predicción del azeótropo ternario presenta una desviación de -0.01% en temperatura, y una desviación en la composición de 1.79% con respecto al agua, 82.63% con respecto al alcohol isoamílico y -182.46% con respecto al acetato de isoamilo. Estas grandes desviaciones ocurren debido a que no se incluyeron en el proceso de correlación suficientes datos experimentales del ELLV en las proximidades de los azeótropos. En la Tabla 2.9 se presenta un comparativo de las desviaciones entre los datos del ELV de Lee & Lin (1999) y los modelos disponibles y el modelo aquí ajustado. El modelo ajustado se revela con la mejor capacidad para la predicción del ELV, con la menor desviación para temperatura y composición (2.78 y 0.1935 respectivamente), siendo mayor para UNIFAC y UNIQUAC (4.93 y 0.3627), UNIFAC-Dortmund (5.06 y 0.2526) y el NRTL propuesto por Lee & Lin (6.89 y 0.2757).

Tabla 2.9. Desviación en la predicción del ELV con respecto a los datos experimentales de Lee & Lin (1999) para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua usando los modelos de actividad disponibles y el modelo NRTL correlacionado

		Modelo de actividad ^c											
		NRTL (este trabajo) ^b		UNIFAC-Dort.		UNIFAC		UNIQUAC		NRTL		WILSON ^e	
		$\Delta y'$	$\Delta T'$	Δy	ΔT	Δy	ΔT	Δy	ΔT	Δy	ΔT	Δy	ΔT
Cálculos realizados en este trabajo ^a	Sustancia												
	Ácido	0.0360	2.78	0.0672	5.06	0.0681	4.39	0.0772	4.93	0.0358	6.89	-	-
	Alcohol	0.0352		0.0353		0.0353		0.0348		0.0348			
	Acetato	0.0456		0.0415		0.0408		0.1052		0.0964			
	Agua	0.0767		0.1086		0.1018		0.1455		0.1087			
Σ	0.1935		0.2526		0.2460		0.3627		0.2757				
Datos originales de Lee & Lin (1999) ^d	Ácido							0.0087	1.0	0.0184	1.4	0.0146	1.5
	Alcohol						0.0029	0.0052		0.0058			
	Acetato						0.0136	0.0157		0.0134			
	Agua						0.0157	0.0158		0.0203			
Datos originales de Wyczesany (2009) ^d	Ácido					0.0119	4.44	0.0150	2.20	0.0252	1.56		
	Alcohol					0.0588		0.0341		0.0608			
	Acetato					0.0858		0.0676		0.1354			
	Agua					0.0345		0.0384		0.0645			

^a Cálculos del ELV implementados en MatLab® para este trabajo

^b Usando los parámetros de NRTL presentados en la Tabla 2.6.

^c Los modelos propuestos tienen en común el uso de teoría química con Hayden-O'Connell (con los parámetros de asociación reportados por Lee & Lin, 1999) para la fase vapor. Los parámetros de los modelos UNIQUAC, NRTL, Y WILSON según se reporta por Lee & Lin (1999). Parámetros para UNIFAC de Poling et al. (2004) and parámetros para UNIFAC Dortmund por Weidlich & Gmehling (1987) y Gmehling et al. (1993, 1998, 2002). Propiedades de las sustancias puras de Lee & Lin (1999), excepto los factores acéntricos.

^d Datos originales reportados por Lee & Lin (1999), y Wyczesany (2009). UNIQUAC correlacionado por Wyczesany (2009), UNIQUAC* con los parámetros de Lee & Lin (1999). Estas publicaciones no reportan los valores exactos usados para obtener los resultados presentados así que no fue posible reproducirlos.

^e No fue posible modelar el equilibrio con el modelo de WILSON según los parámetros reportados por Lee & Lin (1999)

^f Las desviaciones entre los valores experimentales y los calculados se calculan según lo propuesto por Wyczesany (2009) de acuerdo a las siguientes ecuaciones, donde N es el número de puntos experimentales:

$$\Delta y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_{i,exp} - y_{i,cal}|, \quad \Delta T = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |T_{i,exp} - T_{i,cal}|$$

2.5.2.3 MAPAS DE CURVAS DE RESIDUO NO-REACTIVAS

En las Figura 2.4 se presentan los MCR de los 4 subsistemas ternarios de la mezcla (considerados como no-reactivos para el cálculo), según se predicen por el modelo NRTL ajustado (Tabla 2.6). Se observa una estructura de los MCR como la sugerida por el análisis topológico (Figura 2.2), destacándose las siguientes similitudes:

- (1) Subsistema alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/ácido acético: el modelo es incapaz de predecir azeótropo tangencial acetato/alcohol, sin embargo ya que éste se encuentra muy cerca del vértice del alcohol, el esbozo conceptual del MCR (Figura 2.2, no a escala) luciría como el calculado (Figura 2.4).
- (2) Subsistema alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua: el modelo es capaz de predecir los dos azeótropos binarios entre alcohol/agua y acetato/agua, así como el azeótropo ternario (mínimo), todos a altas concentraciones de agua y con la misma secuencia de sus puntos de burbuja. Como en el caso del subsistema previo, la posición del azeótropo alcohol/acetato hace que solo un ramal de las curvas de residuo del mapa en la Figura 2.2 se puedan ver en la Figura 2.4.
- (3) Subsistema alcohol isoamílico/ácido acético/agua y subsistema acetato de isoamilo/ ácido acético/agua: se aprecia la misma tendencia general y topología entre el MCR en la Figura 2.2 (no a escala) y el de la Figura 2.4, lo que ratifica la congruencia entre la predicción conceptual y el diagrama obtenido con el modelo correlacionado.

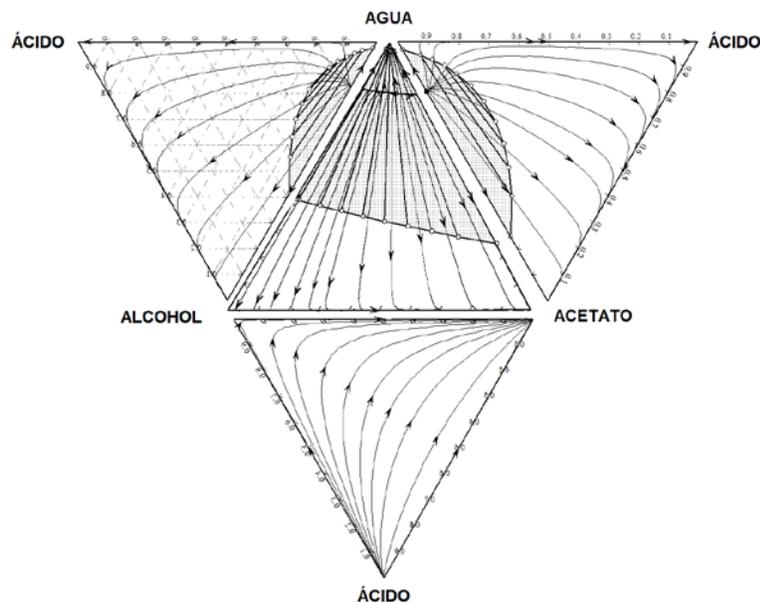


Figura 2.4. MCR ternarios simulados para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 1 atm, generados en ASPEN Plus®, con el modelo NRTL ajustado en este trabajo. Escala de composición en fracción molar. La zona de miscibilidad parcial se encuentra sombreada. No se incluyen datos experimentales.

2.5.2.4 MAPAS DE CURVAS DE RESIDUO REACTIVAS

El MCR-R para la mezcla fue calculado usando la formulación de las curvas de residuo reactivas propuesta por Barbosa & Doherty (1988), en composiciones molares transformadas, definidas de acuerdo a las ecuaciones (2.11) y (2.12), y el algoritmo de Ung & Doherty (1995a, 1995b), el cual fue implementado en MatLab®. Los resultados se presentan en la Figura 2.5. Para el cálculo se usaron los parámetros correlacionados para el modelo de actividad NRTL (Tabla 2.6) y los coeficientes de fugacidad según el modelo de Hayden-O'Connell para la fase vapor. A partir de los resultados de un estudio previo (ver Capítulo 3), se fijó un valor de 5 para la constante de equilibrio (Duque et al., 2013).

$$\hat{x}_i = \left(\frac{x_i - x_k}{v_i - v_k} \right) / (v_k - \delta x_k) \quad (2.11)$$

$$\hat{y}_i = \left(\frac{y_i - y_k}{v_i - v_k} \right) / (v_k - \delta y_k) \quad (2.12)$$

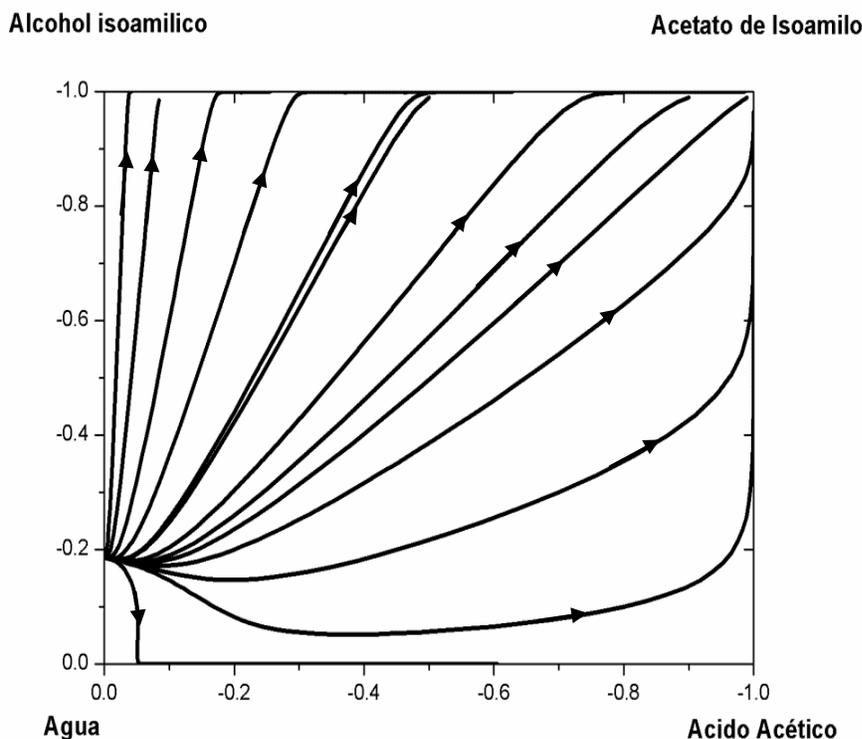


Figura 2.5. R-RCM simulado en fracciones molares transformadas para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 1atm, usando el modelo NRTL correlacionado.

Como puede verse en la Figura 2.5, las características topológicas del MCR-R simulado incluyen: un único nodo inestable (azeótropo alcohol isoamílico/agua) y un único nodo estable (vértice del acetato de isoamilo) - nótese que el modelo no predice el azeótropo tangencial alcohol/acetato-, además predice la desaparición de los azeótropos acetato de isoamilo/agua y alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, los cuales no sobreviven a la reacción química. Los vértices de las sustancias puras agua, alcohol y ácido son nodos silla y no aparece ningún azeótropo reactivo para esta mezcla (en congruencia con las observaciones de Lee & Lin, 1999).

De igual forma que en el caso no-reactivo, incluso aunque el modelo no pueda predecir el azeótropo alcohol isoamílico/acetato de isoamilo, el MCR-R de la Figura 2.5 es consistente con esta restricción topológica (ausencia de este azeótropo), tal como puede verse en la Tabla 2.4 (caso 4). Por lo tanto ambos MCR-R (Figuras 2.3 y 2.5) lucen similares (debido a las coordenadas de ese punto fijo) y solo un ramal de las curvas de residuo en la Figura 2.3 (no a escala) puede verse en la Figura 2.5. La similitud entre la predicción conceptual y el cálculo con el modelo de actividad correlacionado permite afirmar que el modelo es capaz de realizar predicciones topológicamente consistentes del MCR-R.

Por otra parte, aunque el estudio del fenómeno de la azeotropía reactiva ha ganado cada vez mayor interés y relevancia (Barbosa & Doherty, 1987b; Okashinski & Doherty, 1997; Frey & Stichlmair, 1999), la evidencia experimental de su existencia se conoció estudiando la esterificación de ácido acético con alcohol isopropílico (Song et al., 1997), siendo escasos en la literatura los estudios teóricos para la predicción de azeótropos reactivos en las reacciones de esterificación. Una de las primeras aproximaciones teóricas de las que se tiene conocimiento son los trabajos de Ung y Doherty (1995c) y Okasinski & Doherty (2000). En esos trabajos, ellos propusieron una metodología basada en la solución simultánea de los balances de materia de una mezcla en equilibrio líquido-líquido-vapor junto con el cálculo termodinámico de la constante de equilibrio (K_{eq}) (o su valor experimental) y la condición de azeotropía. Siguiendo la técnica propuesta por Okasinski & Doherty (2000), se ha realizado una evaluación teórica para establecer la existencia de azeótropos reactivos en el sistema reactivo ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua 1 atm, empleando el modelo NRTL ajustado. Todos los algoritmos fueron implementados en el software MatLab®; los resultados obtenidos se presentan en la Figura 2.6 sobre el mapa de curvas de residuo en composiciones molares transformadas. Ninguno de los azeótropos binarios no-reactivos degenera en un azeótropo reactivo al ocurrir la reacción hasta que se alcanza el equilibrio, cuando el número de Damköhler tiende a infinito. Los puntos singulares no se convierten en azeótropos reactivos debido a que no hay formación de la mezcla cuaternaria que se observa en el equilibrio químico (Song et al., 1998; Sanchez et al., 2006). Se aprecia en la Figura 2.6 (izquierda) que no existe desplazamiento hacia un punto fijo con las características de un azeótropo reactivo en el sistema, lo cual parece confirmar la afirmación de Lee & Lin (1999) de que no se observan experimentalmente azeótropos reactivos. Esto constituye una prueba más de la factibilidad de la estructura topológica propuesta en la Figura 2.5 para el sistema reactivo. Con propósitos comparativos, en la Figura 2.6 se presentan

los resultados del mismo cálculo para la esterificación de ácido acético con alcohol n-amílico (utilizando el modelo de Hayden-O'Connell y el modelo NRTL utilizando los parámetros de interacción binaria propuestos por Chiang et al. (2002)), el cual si presenta un azeótropo reactivo, tal y como ha sido propuesto previamente por Lenis et al. (2004).

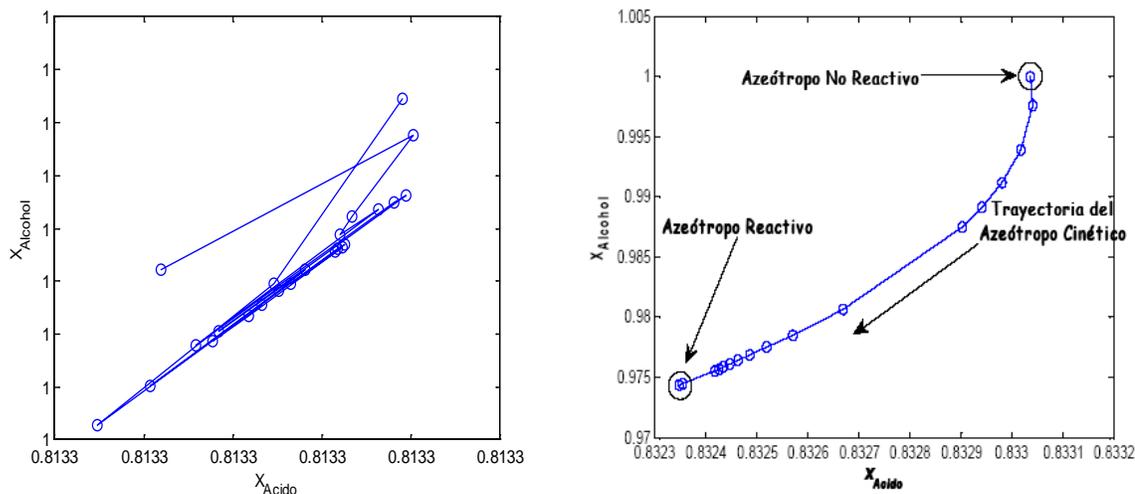


Figura 2.6. Resultados del algoritmo de búsqueda de azeótropos reactivos. Trayectoria desde el azeótropo no reactivo hasta el azeótropo reactivo sobre el mapa de curvas de residuo en composiciones molares transformadas. Izquierda: esterificación con alcohol isoamílico. Derecha: esterificación con alcohol n-amílico.

El cómputo del MCR-R también hace posible una comparación gráfica entre los datos experimentales y las predicciones del modelo NRTL correlacionado. En la Figura 2.7 se muestran diagramas de paridad para las fracciones molares transformadas del vapor para cada componente y para la temperatura de equilibrio. El modelo tiende a subestimar la temperatura de equilibrio y es capaz de hacer predicciones con baja desviación en el caso de las fracciones molares del ácido acético y del alcohol isoamílico. Para las fracciones molares de agua la desviación observada es mayor, especialmente a altas concentraciones, lo cual puede atribuirse al hecho que los datos experimentales (usados en el procedimiento de correlación) fueron medidos para bajas concentraciones de agua para evitar la ocurrencia del ELLV. En este trabajo no se realizó ningún intento de comparar cuantitativamente el MCR-R predicho con el presentado por Saha et al. (2005), ya que ellos no reportan los datos experimentales en forma de tablas, pero se aprecia que ambos diagramas presentan la misma tendencia general, particularmente para bajas concentraciones de agua.

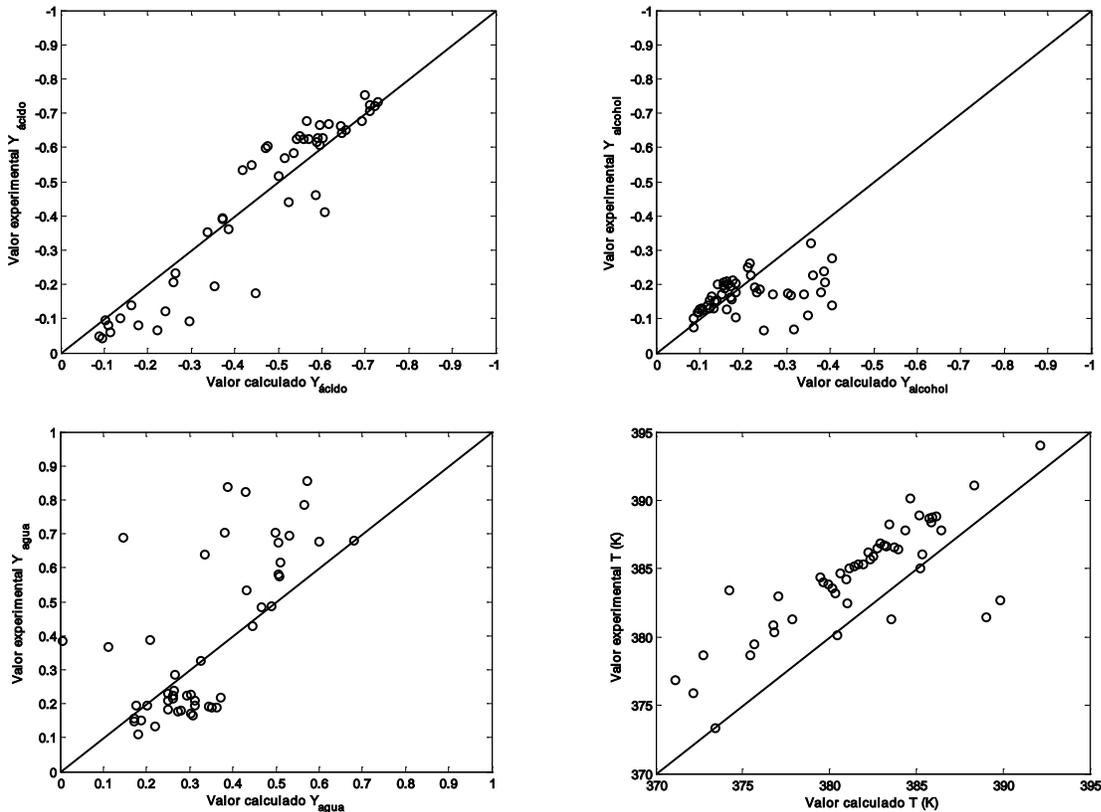


Figura 2.7. Diagramas de paridad entre los datos experimentales y los valores calculados para el ELV para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua. Fracciones molares transformadas del vapor para ácido acético, alcohol isoamílico, agua y temperatura de equilibrio. Datos experimentales de Lee & Lin (1999) y valores calculados usando el modelo NRTL correlacionado.

2.5.2.5 PRUEBA DE ESTABILIDAD DE FASES Y ENVOLVENTE LÍQUIDO-LÍQUIDO

2.5.2.5.1 SISTEMA NO-REACTIVO

Como se ha establecido previamente, el modelo ajustado debe ser capaz de predecir la estabilidad de una mezcla a unas condiciones dadas de composición, presión y temperatura. Según lo establece el criterio de Gibbs: ningún punto en la superficie de energía de Gibbs debe estar por debajo al plano tangente a la composición promedio dada. Siguiendo los planteamientos de Wasylkiewicz et al. (1996), se ha implementado en MatLab® la prueba de estabilidad de fases para el equilibrio líquido-líquido de los subsistemas ternarios (despreciando la influencia de la reacción química) para determinar si la fase líquida es estable o por el contrario se separará en dos fases. En síntesis, el método consiste en localizar los puntos fijos de la función distancia al plano tangente, dada por la ecuación (2.13) para una mezcla dada:

$$F(\bar{x}) = \sum_{i=1}^k x_i [\mu_i(\bar{x}) - \mu_i(\bar{z})] \quad (2.13)$$

mediante la integración de un sistema de ecuaciones diferenciales dado por el gradiente de la función, en diversas direcciones señaladas por los vectores propios del sistema, según la ecuación vectorial (2.14):

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = -\nabla F(\bar{x}) \quad (2.14)$$

Utilizando las propiedades del sistema gradiente, estos autores definieron un criterio topológico para un sistema ternario:

$$N_{MAX} + N_{MIN} - N_{SIL} = 1 \quad (2.15)$$

donde N_{MAX} es el número de máximos, N_{MIN} es el número de mínimos y N_{SIL} es el número de puntos sillas, identificados entre los puntos fijos establecidos. Así, se tiene el criterio para establecer si la solución obtenida es termodinámicamente consistente, de forma análoga a los criterios de termodinámica topológica discutidos en la sección 2.3. La Figura 2.8 ilustra un ejemplo de aplicación del test para el sistema ternario ácido acético/acetato de isoamilo/agua empleando el modelo NRTL ajustado con los parámetros presentados en la Tabla 2.6.

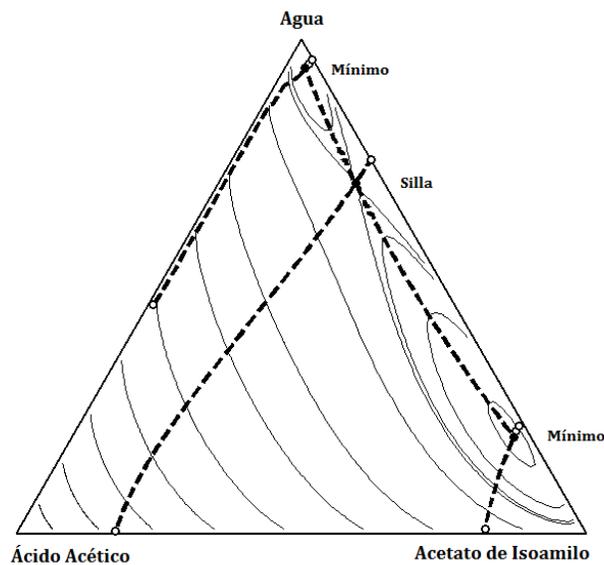


Figura 2.8. Cálculo de la prueba de estabilidad de fases para el ELL para una mezcla de 71% de agua, 24% de acetato de isoamilo y 5% de ácido acético (molar) a 80°C, empleando el modelo NRTL correlacionado. Contornos de la función distancia al plano tangente; — —: Caminos de búsqueda de puntos estacionarios; Contornos de la función distancia al plano tangente; ●: Puntos fijos localizados. ○: inicio y final de los caminos de búsqueda. Note que la ecuación (2.15) se satisface.

Se predice que la fase supuesta (a la composición global dada) es inestable y se separará en dos fases líquidas y el criterio topológico dado por la ecuación 2.15 se satisface. El nuevo set de parámetros correlacionados para el modelo de actividad NRTL para la mezcla bajo estudio puede ser usado para desarrollar una prueba de estabilidad de fases de forma consistente con la evidencia experimental (otros casos de prueba que involucran los otros tres sistemas ternarios, no presentados aquí, ratifican la existencia de ELL según Phia et al., 1958). Esto constituye una prueba que argumenta a favor de la consistencia y confiabilidad del modelo obtenido.

Para evaluar la capacidad predictiva del modelo de actividad ajustado para la mezcla, se midieron en el laboratorio seis puntos de niebla binarios y ternarios a 20°C (no incluidos en el procedimiento de ajuste), los cuales se comparan con las predicciones del modelo de forma gráfica en la Figura 2.9 (empleando la rutina estándar del cálculo del ELL y los resultados del test de estabilidad como estimados iniciales de las composiciones de las fases en equilibrio). En la misma figura se han incluido también las líneas de reparto de Phia et al. (1958) (las cuales fueron incluidas en el ajuste del modelo). Se aprecia una gran similitud entre los datos experimentales y los valores calculados, siendo las desviaciones observadas menores que con otros modelos (véase la Figura 2.1). La similitud entre los puntos de niebla experimentales y la envolvente calculada (interpolación), es otro argumento a favor de la validez del modelo propuesto.

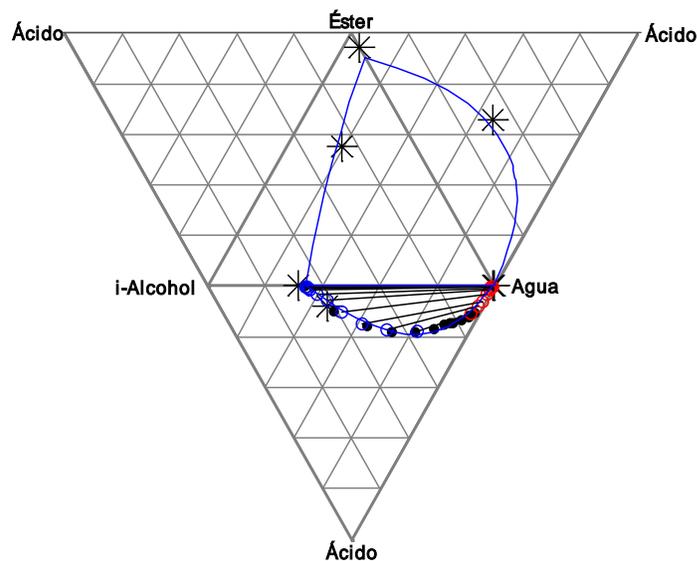


Figura 2.9. Envolventes de fases líquido-líquido para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 20°C, calculadas con el modelo NRTL ajustado y comparación con datos experimentales de líneas de reparto y puntos de niebla. ○ Líneas de reparto experimentales (Phia et al., 1958); ● puntos de niebla experimentales (Phia et al., 1958);* puntos de niebla experimentales (este trabajo); — ELL simulado.

2.5.2.5.2 SISTEMA REACTIVO

La aplicación de la prueba de estabilidad de fases líquido-líquido para sistemas reactivos es expuesta por Wasylkiewicz & Ung (2000). En síntesis, la metodología es análoga a la descrita para los sistemas no reactivos, pero empleando composiciones molares transformadas. La condición de equilibrio químico queda incluida directamente por la aplicación de las composiciones molares transformadas en el algoritmo de búsqueda de localización de los puntos fijos de la función distancia al plano tangente, usando la energía libre de Gibbs molar transformada de mezcla (Wasylkiewicz, 2000). Sin embargo, para este caso, los autores mencionados no presentan ningún criterio topológico de consistencia de los resultados obtenidos. Gráficamente, el resultado puede ser entendido como la superficie definida por los puntos que pertenecen simultáneamente a las superficies de equilibrio químico y de equilibrio de fases. Éste queda definido por la solución simultánea de las ecuaciones (2.16) y (2.17), donde la condición de equilibrio químico se evalúa con la actividad en cualquiera de las dos fases líquidas:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (2.16)$$

$$K_{eq} = \frac{a_E a_W}{a_{HAc} a_{OH}} \quad (2.17)$$

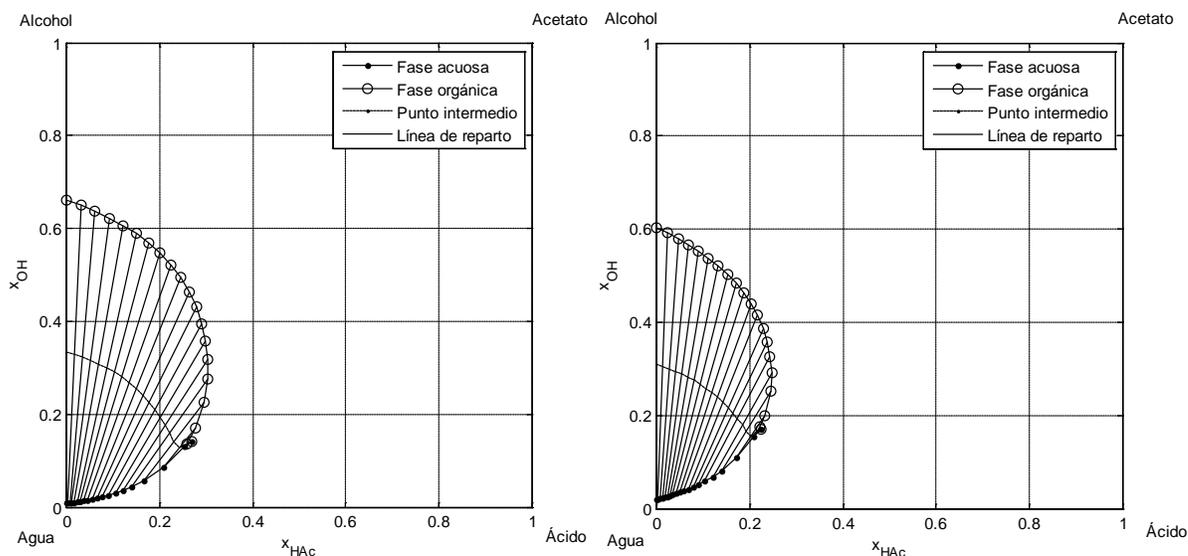


Figura 2.10. Envoltente de fases líquido-líquido-reactivo en fracciones molares transformadas para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 20°C (izquierda) y 80°C (derecha), calculada con el modelo NRTL ajustado. La línea media dentro de la zona de miscibilidad parcial representan los puntos iniciales para el cálculo de las líneas de reparto. No se incluyen datos experimentales.

El cálculo de la zona de miscibilidad parcial de la mezcla cuaternaria reactiva involucra la solución simultánea de la condición de equilibrio químico y las condiciones de equilibrio de fases, sujetas a las restricciones de balance materia, estequiometría y ecuaciones de normalización. Empleando el modelo NRTL ajustado en este trabajo para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, se realizó el cálculo de la envolvente de fases líquido-líquido-reactivo en composiciones molares transformadas, el cual se presenta en la Figura 2.10, para dos temperaturas. El resultado obtenido es semejante en su estructura al que se obtiene para otros sistemas de esterificación (Wasytkiewicz & Ung, 2000). Se predice congruentemente la reducción de la zona de miscibilidad parcial con el aumento de la temperatura.

2.6. CONCLUSIONES

El análisis de los antecedentes publicados sobre el estudio de las características termodinámicas de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato isoamílico/agua revela que la información sobre azeotropía y equilibrio de fases disponible para la mezcla cuaternaria y sus subsistemas binarios y ternarios es muy reducida. Se estableció que los pocos modelos de actividad disponibles para la mezcla generan resultados discrepantes entre sí en la caracterización de los puntos fijos e importantes desviaciones con respecto a los datos de miscibilidad parcial disponibles. Tampoco se dispone al momento en la literatura de una caracterización termodinámica completa y consistente de la mezcla.

Empleando la termodinámica topológica y la información azeotrópica disponible en la literatura abierta, se identificó la topología más probable del mapa de curvas de residuo para destilación de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato isoamílico/agua y se establecieron los requerimientos de validez de un modelo de actividad para la misma. Se estableció conceptualmente cual es el diagrama de curvas de residuo más probable según las estadísticas de ocurrencia natural de Reshetov y la obediencia a las restricciones topológicas para el caso reactivo y no-reactivo. Se estableció a través de este análisis que lo más probable es que la mezcla no presente azeotropía reactiva, lo que resulta congruente con lo observado en los estudios de ELV realizados por Lee & Lin (1999).

Empleando el software ASPEN Plus®, se ajustaron un total de 20 parámetros de interacción binaria usando los siguientes datos experimentales de forma simultánea: (1) los datos de los 4 azeótropos reportados, (2) los 10 datos de líneas de reparto ELL reportados por Phia et al. (1958), (3) los 49 datos de ELV cuaternario reportados por Lee & Lin (1999), (4) los 20 datos de ELV cuaternario obtenidos en este trabajo. El modelo así obtenido predice un mapa de curvas de residuo que es topológicamente consistente, es congruente con la inexistencia de azeotropía reactiva al aplicar el procedimiento de búsqueda de este tipo de azeótropos, presenta una menor desviación en la predicción del equilibrio líquido-vapor (dentro de sus límites de aplicabilidad) que los otros modelos disponibles y predice las envolventes de fases líquido-líquido consistentes con el respectivo test de estabilidad de fases.

Adicionalmente presenta un mejor ajuste que los otros modelos a los datos experimentales de ELL disponibles para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/agua.

El modelo ajustado se revela con la mejor capacidad para la predicción, pues los porcentajes de desviación en las predicciones de las temperaturas y composiciones de los 3 azeótropos localizados fueron: 5% la desviación máxima en la predicción de la composición y 0,8% para la temperatura de los azeótropos binarios, mientras que la predicción del azeótropo ternario presenta una desviación de -0.01% en temperatura, y una desviación en la composición de 1.788% con respecto al agua, 82.63% con respecto al ácido acético y -182.46 con respecto al acetato de isoamilo. Las desviaciones observadas del modelo NRTL ajustado en la predicción del ELV para temperatura y composición fueron respectivamente 2.78% y 0.1935%, siendo mayores para UNIFAC (4.39% and 0.2460%) y UNIQUAC (4.93% y 0.3627%), UNIFAC-Dortmund (5.06% y 0.2526%) y NRTL de Lee & Lin (6.89% y 0.2757%).

Por todo lo anterior, el modelo de actividad ajustado en este trabajo se valora como confiable para ser empleado en cálculos de diseño conceptual y simulación de procesos para la producción de acetato de isoamilo.

3. Cinética de la esterificación del Ácido Acético con Alcohol Isoamílico*

RESUMEN

En este capítulo se presentan los resultados de los estudios cinéticos de la reacción de esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico en condiciones homogéneas y en presencia de un catalizador heterogéneo (la resina de intercambio catiónico Amberlite IR-120) para el intervalo de temperaturas entre 316-363 K. Se empleó un diseño experimental secuencial sustentado en el empleo del método de *Markov Chain Monte Carlo*, el *Deviance Information Index* (DIC) y el criterio de la divergencia. Usando un enfoque bayesiano, estos permitieron comparar y discriminar 36 modelos cinéticos homogéneos y 12 heterogéneos. De los estudios cinéticos homogéneos se pudo determinar que: (1) existe un efecto autocatalítico del ácido acético en la esterificación objeto del estudio; (2) la constante de equilibrio de esta reacción es función débil de la temperatura en el intervalo de 316-363 K; (3) la ley de velocidad que mejor ajusta está representada en términos de fracciones molares; y (4) la constante de equilibrio en este modelo es igual a 5.0. Entre los modelos ajustados para la reacción catalizada por la resina Amberlite IR-120, desde una perspectiva de congruencia fenomenológica, un modelo basado en actividades (predichas a su vez con el modelo NRTL correlacionado en este trabajo) resulta ser el más congruente con las observaciones experimentales. Dicho modelo presenta unos valores de sus constantes de adsorción que corresponden al orden de afinidad de la resina, incluye un valor de la constante de equilibrio que es consistente con el calculado usando un modelo termodinámico y predice las observaciones de los experimentos cinéticos con un error bajo y aceptable. Un modelo más simple del tipo LHHW basado en fracciones molares, realiza predicciones de la velocidad de reacción que son, en términos prácticos, numéricamente indistinguibles y, en términos estadísticos, igualmente probables. La capacidad predictiva del modelo cinético se contrastó comparativamente con los resultados experimentales obtenidos de pruebas cinéticas de la reacción de esterificación empleando una muestra de alcohol isoamílico derivado del aceite de fusel industrial.

* Este capítulo ha sido publicado en dos artículos: *International Journal of Chemical Kinetics* 45 (2013) 10-18 "Kinetic study on the homogeneous esterification of acetic acid with isoamyl alcohol" y *Chemical Engineering Science* 101 (2013) 755-763 "Kinetic study on the catalytic esterification of acetic acid with isoamyl alcohol over Amberlite IR-120" por Osorio Viana et al.

3.1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la cinética de la reacción de esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico es relevante para esta investigación debido a que no existe en la literatura un modelo cinético lo suficientemente confiable. Para la correlación de tal modelo, se requiere el análisis tanto en condiciones homogéneas (no-catalizada) como en presencia de un catalizador, el cual a su vez debe ser caracterizado. En este capítulo se presenta inicialmente los modelos cinéticos posibles para la reacción, el criterio de selección del catalizador y su caracterización, los estudios experimentales de la cinética y los procedimientos de correlación de los modelos cinéticos y posterior discriminación para la selección del más apropiado. Por último se presenta un estudio de validación del modelo cinético empleando alcohol isoamílico obtenido directamente del aceite de fusel industrial.

3.2. MODELOS CINÉTICOS

3.2.1 MECANISMO DE LA REACCIÓN HOMOGÉNEA

El mecanismo de las reacciones de esterificación de Fischer en fase líquida es bien conocido (Otera & Nishikido, 2010). Se sabe que procede a través de la protonación del ácido acético con un hidrogenión, que puede provenir de un catalizador ácido y/o de la disociación parcial del mismo ácido carboxílico. Esto último provoca un efecto de autocatálisis homogénea (Sánchez et al., 1996). El ácido, así protonado, presenta una estructura de resonancia en la que la carga positiva se mueve entre los dos átomos de oxígeno y el del grupo carbonilo. El alcohol realiza luego un ataque nucleofílico al ácido protonado, gracias a los electrones no apareados del grupo funcional del primero. En este estado de transición se hace posible la transferencia de un protón a uno de los oxígenos del ácido, lo que a su vez conlleva a la eliminación de una molécula de agua. Como resultado, queda una estructura de resonancia, con una carga positiva remanente del proceso de protonación, la cual por último se elimina por transferencia al catalizador o al ácido carboxílico disociado dejando libre la molécula de acetato. Aunque se ha discutido sobre la ocurrencia de reacciones secundarias durante la esterificación (Aslam et al., 2010), en este estudio no se consideran dado que no se observaron experimentalmente.

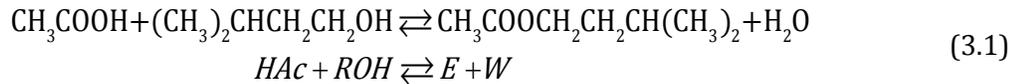
Entre las regularidades que se han observado en diversas reacciones de esterificación se destacan (Sánchez et al., 1996): la reactividad de los alcoholes, que disminuye desde los primarios hacia los terciarios y se ve afectada por el sustituyente en el carbono con el grupo hidroxilo; la estructura, peso molecular, ubicación y tipos de sustituyentes en la cadena, que afectan el carácter ácido del grupo carboxilo, lo cual influye en la reactividad del ácido y la velocidad de la reacción.

Cabe destacar de lo anterior que es indispensable incluir dentro de las posibles leyes de velocidad de reacción un término que incluya el efecto autocatalítico del ácido acético. No es objeto de este estudio profundizar en los aspectos químicos y moleculares del mecanismo de reacción, sino correlacionar un

modelo cinético confiable para predecir la velocidad de la reacción química. Dicho modelo sin embargo, deberá tener una base física lo más realista posible.

3.2.2 MODELOS CINÉTICOS PARA LA REACCIÓN HOMOGÉNEA

La reacción reversible de esterificación en fase líquida bajo estudio se puede representar así:



donde *HAc*, *ROH*, *E* y *W* representan al ácido acético, al alcohol isoamílico, al acetato de isoamilo y al agua, respectivamente. La composición de la mezcla cuaternaria puede caracterizarse por cuatro variables, denotadas ϕ_{HAc} , ϕ_{ROH} , ϕ_E y ϕ_W , tres de las cuales son siempre independientes. Al incluir la temperatura, la ley de velocidad homogénea (no-catalizada) para la reacción de esterificación tendrá una dependencia funcional de la forma:

$$r_{\text{hom}} = f(T, \phi_{HAc}, \phi_{ROH}, \phi_W, \phi_E) \quad (3.2)$$

Las unidades de r_{hom} son, por ejemplo, mol/(h*L) . En el estudio cinético de este apartado se han trazado dos metas: identificar la dependencia funcional específica de la ecuación (3.2) y estimar los valores de los parámetros ajustables con su respectiva incertidumbre.

Usualmente, las variables de composición empleadas son la concentración molar (C_i) y la actividad ($a_i = x_i\gamma_i$), tal como se observa en otros estudios cinéticos para esterificaciones con ácido acético y n-amil alcohol, n-butanol, isobutanol, etanol y metanol (Al-Saadi & Jeffreys, 1981; Pöpkén et al., 2000; Altiokka & Çıtak, 2003; Benedict et al., 2003; Izci & Bodur, 2007; Akbay & Altiokka, 2011).

La velocidad de reacción de la esterificación no catalizada en fase líquida entre el ácido acético y un alcohol se describe apropiadamente mediante una ley de velocidad de la forma:

$$r_{\text{hom}} = k_1 \times \phi_{HAc}^\alpha \times \left[\phi_{HAc} \times \phi_{ROH} - \frac{\phi_E \times \phi_W}{K_{eq}(T)} \right] \quad (3.3)$$

donde tanto la constante de equilibrio, K_{eq} , como la constante de velocidad, k_1 , presentan dependencia exponencial con la temperatura, dadas respectivamente por la ecuación de Van't Hoff (ecuación (3.4)) y la ley de Arrhenius (ecuación (3.5)).

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{\Delta S_{rxn}}{R} - \frac{\Delta H_{rxn}}{R \times T} \quad (3.4)$$

$$\ln k_1(T) = \ln k_0 - \frac{E_a}{R \times T} \quad (3.5)$$

donde ΔH_{rxn} es el calor de reacción, ΔS_{rxn} el cambio de entropía de reacción y E_a la energía de activación. De la ley de velocidad genérica dada en la ecuación (3.3) se obtienen formas particulares según se elijan las variables de composición ϕ_i y el exponente α . La diferencia entre la elección de la densidad molar ($\phi_i = C_i$) y la actividad ($\phi_i = x_i \gamma_i$) como variables de composición será notable en la medida en que: (1) la densidad molar media de la mezcla no sea constante¹ y (2) el producto de los coeficientes de actividad no sea constante e independiente de la temperatura. De lo contrario, las leyes de velocidad en términos de densidad molar y actividad son equivalentes, difiriendo sólo por un factor multiplicativo en sus constantes de velocidad, por lo que no tiene sentido considerarlas por separado. Sin embargo, este no es el caso puesto que a temperatura ambiente la densidad molar del alcohol isoamílico (9.2 mol/L) es 6 veces menor que la del agua (55.5 mol/L), y bajo la suposición de volúmenes aditivos, se concluye que la densidad molar de las mezclas cuaternarias puede variar en casi un orden de magnitud. Por ende, las leyes de velocidad escritas en términos de actividad darán ajustes diferentes en comparación con las escritas en términos de densidad molar, aun cuando se asuma fase líquida ideal.

El término ϕ_{HAc}^α en la ecuación (3.3) involucra el efecto autocatalítico del ácido acético en la esterificación (Aslam et al., 2010). De acuerdo con Pöpken et al. (2000), quienes estudiaron la esterificación de ácido acético con metanol, el exponente α puede teóricamente tomar valores de 0,5 y 1,0, según ocurra o no la disociación del ácido en el mecanismo subyacente. Sin embargo, no todos los autores utilizan estos valores, siendo común simplificar asumiendo $\alpha = 0$.

Otro matiz del modelo genérico dado en (3.3) consiste en la elección de la constante de equilibrio, cuyo valor será diferente dependiendo de la elección de ϕ_i y especialmente del modelo de actividad. Trabajos previos mostraron que no es adecuado usar datos termoquímicos tabulados para hallar la constante de equilibrio de esta reacción y en general de otras esterificaciones del ácido acético (Wyczesany, 2009). Para solventar este problema, se ha incluido una información *a priori* sobre el calor de reacción. Una revisión bibliográfica pone de manifiesto que la constante de equilibrio en reacciones de esterificación tiene una dependencia débil de la temperatura (Sánchez et al., 1996), al punto que es usual suponer calor de reacción nulo, por lo que lo mismo será considerado aquí para esta reacción. Concretamente, usando la ecuación (3.4), con algunos datos tabulados en otros estudios, puede estimarse que el calor de reacción en estas esterificaciones está probablemente en el intervalo -50 a +50 kJ/mol, un intervalo relativamente estrecho (ver Tabla 3.1).

¹ Para ver esto basta sustituir las variables de composición correspondientes en la ecuación (3.3) y comparar las expresiones obtenidas haciendo uso de la relación $C_i = x_i \rho_m$, siendo ρ_m la densidad molar de la mezcla.

Tabla 3.1. Calores de reacción en esterificaciones en fase líquida ajustados con la ecuación de Van't Hoff. El intervalo de temperaturas para cada ajuste es 50-90°C

Ácido	Alcohol*	Calor de reacción (kJ/mol)	Fuente	
Acético	C1	-3,7	(Wyczesany, 2009)	
	C2	1,5		
	n-C3	-1,3		
	i-C3	-6,6		
	n-C5	43,3		
	i-C5	5,5	(Pöpken et al., 2000)	
	C1	-5,7		
	n-C3	3,9		(Huang & Sundmacher, 2007)
	i-C3	-5,4		(Ali & Merchant, 2006)
	i-C4	0		(Altiokka & Çıtak, 2003)
n-C5	6,8	(Akby & Altiokka, 2011)		

*El alcohol se indica con el número de carbonos. Por ejemplo, i-C3 es isopropanol.

Cabe anotar que la discrepancia entre los valores reportados proviene en parte del uso de diferentes modelos de actividad; es además posible que todos los valores sean estadísticamente equivalentes a un calor de reacción nulo, por lo cual sería útil establecer intervalos de confianza al estimar los calores de reacción.

Partiendo de la ley de velocidad genérica expresada en la ecuación (3.3) se postula una lista de 36 posibles modelos para correlacionar los datos cinéticos. Estos se presentan en la Tabla 3.2. Las variantes que originan los 36 modelos son:

- El valor de α se puede suponer fijo en 0, 0.5 ó 1. También se puede tomar como un parámetro ajustable no negativo. Esto da origen a cuatro variaciones en los modelos.
- La constante de equilibrio puede ajustarse como una función de la temperatura, o suponerse constante en el intervalo de temperaturas estudiado. Alternativamente, puede usarse la ecuación (3.6), correlación propuesta por Wyczesany (2009). Esto da origen a tres variaciones en los modelos.

$$K_{eq} = -10,4114 + 0,0628622 \times T \langle K \rangle \quad (3.6)$$

- La variable de composición puede ser la actividad o la densidad molar. Al usar actividades, el coeficiente de actividad se puede calcular con el modelo NRTL ajustado en esta Tesis (Capítulo 2) o suponiendo fase líquida ideal. Otras tres variaciones surgen de aquí.

Tabla 3.2. Modelos cinéticos para la reacción homogénea autocatalítica generados como variaciones de la ecuación (3.3)

Modelos	K_{eq}	α	Parámetros ajustables ($\bar{\theta}$)
M1x, M1a, M1c	Correlación de Wyczesany (2009)	0	$\ln k_0(T_0); E_a$
M2x, M2a, M2c		0,5	$\ln k_0(T_0); E_a$
M3x, M3a, M3c		1,0	$\ln k_0(T_0); E_a$
M4x, M4a, M4c		Ajustable	$\ln k_0(T_0); E_a$
M5x, M5a, M5c	Van't Hoff (Ajustable)	0	$\ln k_0(T_0); E_a; \ln K_{eq}(T_0); \Delta H_{rxn}$
M6x, M6a, M6c		0,5	$\ln k_0(T_0); E_a; \ln K_{eq}(T_0); \Delta H_{rxn}$
M7x, M7a, M7c		1,0	$\ln k_0(T_0); E_a; \ln K_{eq}(T_0); \Delta H_{rxn}$
M8x, M8a, M8c		Ajustable	$\ln k_0(T_0); E_a; \ln K_{eq}(T_0); \Delta H_{rxn}; \ln \alpha$
M9x, M9a, M9c	Ajustable e independiente de T	0	$\ln k_0(T_0); E_a; \ln K_{eq}$
M10x, M10a, M10c		0,5	$\ln k_0(T_0); E_a; \ln K_{eq}$
M11x, M11a, M11c		1,0	$\ln k_0(T_0); E_a; \ln K_{eq}$
M12x, M12a, M12c		Ajustable	$\ln k_0(T_0); E_a; \ln K_{eq}; \ln \alpha$

*Los modelos M1x a M12x corresponden a la cinética en términos de fracciones molares; los modelos M1a hasta M12a utilizan el modelo de actividad NRTL y los modelos M1c a M12c usan concentraciones molares (mol/L).

Para efectos de cálculo, la experiencia enseña que la convergencia mejora si se toma una temperatura de referencia (Wojciechowski & Rice, 2003). Se seleccionó para ello la temperatura más alta a la que se realizaron los experimentos $T_0=363,15$ K y se reescriben las ecuaciones (3.4) y (3.5) como sigue:

$$\ln K_{eq}(T) = \ln K_{eq}(T_0) - \frac{\Delta H_{rxn}}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3.7)$$

$$\ln k_1(T) = \ln k_0(T_0) - \frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3.8)$$

En suma, se dispone de una lista de 36 posibles leyes de velocidad o modelos cinéticos que deben ser ajustados con datos experimentales para determinar el más adecuado, entendido como aquel que proporciona la mejor correlación de los datos sin incurrir en problemas de sobre-correlación por exceso de parámetros. Este problema de selección de modelos será abordado más adelante mediante un enfoque Bayesiano.

3.2.3 SELECCIÓN DEL CATALIZADOR

Las reacciones de esterificación en fase líquida pueden ser catalizadas tanto por catalizadores homogéneos (ácidos minerales) como de forma heterogénea por diferentes tipos de sólidos ácidos (Otera & Nishikido, 2010). Son ampliamente conocidas las ventajas de emplear un catalizador sólido en el proceso productivo incluyendo su reusabilidad, su fácil separación de la mezcla reactiva (de especial importancia para la fabricación de un acetato ultrapuro) y la posibilidad de operar en continuo, así como la reducción de los costos de mantenimiento ocasionado por la corrosión (Chakrabarti & Sharma, 1993).

Para valorar que tan efectivos son diferentes catalizadores sólidos (resinas y zeolitas, ampliamente utilizados en la literatura) en comparación con el catalizador homogéneo, se han realizado, paralelamente al planteamiento de este proyecto de investigación, experimentos cinéticos empleando H_2SO_4 en una cantidad tal que diese lugar al mismo número de equivalentes H^+ presentes en los catalizadores ácidos mencionados, según sus capacidades de intercambio. Ya que la autocatálisis está siempre presente, la velocidad de la reacción autocatalítica debe sustraerse del valor medido para encontrar el efecto catalítico verdadero. Al dividir el valor obtenido por la masa de catalizador se encuentra la velocidad específica de reacción inicial (r_A^0) y al dividir nuevamente por el número de sitios ácidos, se obtiene la frecuencia de rotación (o Turn over frequency, TOF). Los resultados obtenidos para el proceso homogéneo sin catalizador, para el proceso homogéneo catalizado (H_2SO_4) y para el proceso heterogéneo utilizando dos catalizadores diferentes (Amberlite IR-120 y Zeolita Y) se presentan en la Tabla 3.3 (cabe anotar que otras resinas de intercambio y otras zeolitas fueron objeto de estudio para esta reacción, siendo las dos presentadas las que mostraron mayor actividad). Los valores de TOF obtenidos indican que la actividad catalítica intrínseca, a $90^\circ C$, es más de tres veces mayor para el H_2SO_4 que para la resina Amberlite IR-120, la cual tiene el doble de actividad catalítica que la zeolita Y. De aquí se escogió la resina mencionada para el estudio cinético.

Tabla 3.3. Velocidad de reacción inicial y TOF no-catalizada y utilizando H_2SO_4 , Amberlite IR-120 y Zeolita Y como catalizador ($T = 90^\circ C$). (Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías, datos no publicados)

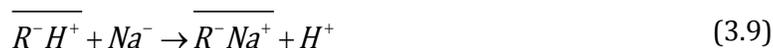
	H_2SO_4	Sin catalizador	Amberlite IR-120	Zeolita Y
Unidades	g	mL	g	g
r_A^0	3.58001	0.00034	0.24444	0.01680
Unidades	mol/g*h	mol/mL*h	mol/g*h	mol/g*h
$[H^+]$ meq/g	20.4	-	4.7	0.6
TOF (h^{-1})	175	-	52	28

3.2.4 LA RESINA DE INTERCAMBIO COMO CATALIZADOR

Los materiales de intercambio iónico suelen definirse como materiales sólidos insolubles, de origen natural o sintético, que portan aniones o cationes los cuales pueden intercambiarse de un modo estequiométrico por otros iones con carga del mismo signo al contacto con una solución². Son por lo tanto polielectrolitos cuyo grado de ionización depende del pH de la solución. Ejemplos de intercambiadores de iones son algunos minerales de estructura cristalina, generalmente aluminosilicatos (incluyendo las zeolitas), carbones naturales o tratados y las resinas de intercambio (Helfferich, 1995; Dickert, 1998; Alexandratos, 2009).

Las resinas de intercambio iónico están formadas por una matriz tridimensional irregular hecha de un polímero entrecruzado que porta grupos funcionales fijos, los cuales están compensados por *contraiones* (iones de carga contraria) móviles, que mantienen el balance de cargas y pueden intercambiarse de un modo estequiométrico. Su principal aplicación es en el tratamiento de aguas para diferentes propósitos (Zagorodni, 2006). Las resinas de intercambio presentan actividad catalítica en una amplia lista de reacciones orgánicas, destacándose las reacciones de esterificación³.

Muchas resinas comerciales de naturaleza catiónica, entre ellas la llamada Amberlite IR-120 de *Rohm and Haas* (ROHM and HAAS Company, 2008), son esferas fabricadas por polimerización de adición del estireno con un contenido de divinilbenceno a modo de agente entrecruzante, donde la matriz polimérica es sulfonada casi completamente mediante tratamiento con ácido sulfúrico o clorosulfónico (Helfferich, 1995). Ya que el poliestireno puro tiene una configuración lineal, es común expresar el grado de entrecruzamiento como el contenido nominal de divinilbenceno (en porcentaje) usado en la preparación del copolímero; en el caso de la resina Amberlite IR-120, el copolímero tiene un 8% de divinilbenceno. Cuanto mayor sea el contenido de divinilbenceno, mayor será la rigidez del polímero y menor su porosidad. La principal desventaja de las resinas es su estabilidad térmica limitada. Por ejemplo, la resina Amberlite IR-120 no debe calentarse más allá de los 120°C para evitar la pérdida de grupos sulfónicos. Las resinas de este tipo se consideran ácidos fuertes puesto que los grupos sulfónicos están totalmente disociados hasta valores muy bajos de pH ($pK_a < 1$) (Zagorodni, 2006). Por ello, al contacto con otros cationes estas resinas pueden intercambiar estequiométricamente el catión H^+ ; por ejemplo, al sumergir la resina en una solución acuosa de NaCl tiene lugar el siguiente intercambio:



² Esta definición dada por Helfferich (1995) no es suficientemente general, pues excluye los materiales de intercambio líquidos y los que portan como grupo funcional algún agente quelante.

³ Una lista extensa del uso de las resinas en catálisis está disponible en Chakrabarti & Sharma (1993).

En la ecuación (3.9) la barra identifica los compuestos en la resina y R^- representa una unidad estructural correspondiente a un grupo funcional; cuando el contraión es bivalente, el intercambio se da con dos unidades estructurales. El intercambio señalado puede ser parcial o completo; en este último caso se dice que la resina ha pasado de la forma H^+ a la forma Na^+ . Más aún, la constante de equilibrio de la reacción es mayor que 1, indicando que la resina tiene preferencia por los iones de sodio.

Aunque, de acuerdo con Chakrabarti & Sharma (1993), no se conocen todos los detalles del mecanismo de la catálisis en las resinas de intercambio, es fácil comprender intuitivamente el origen de su actividad catalítica de cara a las reacciones de esterificación en fase líquida. De un lado, es sabido que las reacciones de esterificación son catalizadas por ácidos (Otera & Nishikido, 2010). Por otro lado, el interior de una resina en su forma ácida contiene una solución rica en iones H^+ , los cuales pueden protonar el grupo carbonilo del ácido acético, catalizando la reacción. A partir de estas dos observaciones, resulta directo inferir que la velocidad de reacción se ve acelerada por una simple diferencia en la concentración de iones H^+ . Sin embargo, esta imagen es incompleta, pues se cree que los sitios básicos (el oxígeno del grupo sulfónico) también pueden tener un efecto catalítico (Beránek & Kraus, 1978).

La velocidad de reacción observada en la catálisis no es necesariamente igual a la de la reacción intrínseca, ya que el transporte de reactivos y productos en el interior y en el exterior de las partículas ocurre a velocidad finita y puede ser limitante del mismo modo que ocurre con otros catalizadores sólidos (Doraiswamy, 2001). Sin embargo, el mecanismo de transporte intrapartícula en las resinas de intercambio difiere del mecanismo en otros sólidos de carácter ácido-básico empleados como catalizador (e. g.: óxidos, sales metálicas o zeolitas) ya que el transporte en las resinas se da a través de todo el cuerpo hinchado de la partícula, mientras que en los catalizadores sólidos inorgánicos el transporte de masa ocurre a través de poros y la reacción se da únicamente en la superficie expuesta (Beránek & Kraus, 1978). Por esta razón, el área superficial no es un parámetro crucial en la catálisis con resinas de intercambio; en cambio, el contenido de agente entrecruzante, la capacidad de intercambio y la acidez de los grupos funcionales afectan todos ellos el poder catalítico de las resinas (Beránek & Kraus, 1978, Zagorodni, 2006).

La sorción (incorporación de moléculas del soluto en el interior de la matriz polimérica) es un proceso selectivo. Por ende, las concentraciones de reactivos y productos en el interior y en el exterior de una partícula de resina son diferentes. En particular, las resinas pueden manifestar un efecto de tamiz molecular al evitar la entrada de grandes moléculas, efecto que es más notable en resinas con alto grado de entrecruzamiento. Lo anterior explica, al menos en parte, la selectividad de las resinas en algunas reacciones químicas (Chakrabarti & Sharma, 1993). Cabe destacar dos peculiaridades en la catálisis con resinas tipo gel (Chakrabarti & Sharma, 1993):

(i) no muestran actividad catalítica cuando se secan y se sumergen en un medio de reacción no polar. Es decir, requieren cierto grado de hinchamiento para ser efectivas, (ii) el medio de reacción en una esterificación es inicialmente no acuoso (mezcla de alcohol y ácido) pero se genera agua como coproducto. A medida que esto ocurre, el agua se fija fuertemente a la resina, desplazando los reactivos y reduciendo la actividad catalítica. Este efecto es generalmente indeseable, pero puede aprovecharse en tecnologías de reacción-separación como el reactor cromatográfico para obtener acetato puro (Mazzotti et al., 1997).

Finalmente, no sobra enfatizar que la catálisis mediante resinas de intercambio es una área de investigación activa y desde la introducción al mercado de la resina Amberlite IR-120, se han diseñado métodos para obtener catalizadores con propiedades más específicas (Harmer & Sun, 2001; Zagorodni, 2006). También cabe recordar en este punto que el objeto de este estudio es la correlación de un modelo cinético para la reacción catalizada por una resina comercial y no la dilucidación del mecanismo de la reacción en este tipo de catalizador. Sin embargo, el modelo cinético seleccionado deberá reposar sobre alguna base fenomenológica realista.

3.2.5 MODELOS CINÉTICOS PARA LA REACCIÓN HETEROGÉNEA

En el caso de la reacción catalizada por una resina, Dhonsi et al. (2002), Teo & Saha (2004) reportan dos cinéticas para la reacción en cuestión, empleando como catalizador dos resinas diferentes. Ellos realizaron un estudio cinético de la esterificación de ácido acético con alcohol iso-amílico utilizando como catalizador la resina de intercambio catiónico Purolite CT-175. El estudio incluyó el análisis de varios parámetros, entre ellos la velocidad de agitación, tamaño de partícula de catalizador, relación molar de reactivos, temperatura de reacción, carga de catalizador y reusabilidad del catalizador. Se estudió el intervalo de temperaturas entre 333 a 363 K. Los datos cinéticos fueron correlacionados con un modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), en función de las actividades predichas con UNIFAC. En el artículo citado, los autores no reportan los parámetros completos del ajuste. Especialmente, la constante de equilibrio y las constantes de adsorción se muestran de una manera completamente atípica (como el producto de la constante de equilibrio de adsorción y la actividad). Adicionalmente, la constante de equilibrio que se deduce de los valores de conversión final en el reactor es un orden de magnitud mayor que la calculada con base en los estudios de equilibrios de fase reactivos realizados por Lee & Lin (1999). Posteriormente, se reporta un estudio cinético del proceso usando los catalizadores Purolite CT-175 y Purolite CT-275, proponiéndose varios modelos cinéticos en términos de la actividad de la mezcla, la cual fue calculada usando UNIFAC (Saha et al., 2005); tampoco allí fue posible estimar la constante de equilibrio de la reacción. Todo esto justifica la necesidad de realizar un nuevo ajuste cinético.

La gran mayoría de los modelos cinéticos empleados para esterificaciones heterogéneas fueron analizados por Ali (2009). En dicho estudio se identificaron

como los más apropiados el modelo de Pöpkén (Pöpkén et al., 2000), el modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), y el modelo Eley-Rideal (ER). Los últimos dos, junto con el pseudohomogéneo (PH), son también ampliamente reportados en la literatura.

Considerando el uso de un modelo del tipo adsorción-reacción en la ley de velocidad heterogénea, la concentración de reactivos y productos en el gel (resina) diferirá de la misma en el seno del líquido. Puesto que la reacción ocurre en el gel, lo más adecuado es que la ley de velocidad heterogénea tenga como variables de composición la actividad o alguna otra medida de la concentración de sustancias en el gel. Los modelos de adsorción-reacción no intentan calcular la actividad en el gel; en su lugar, expresan la ley de velocidad en términos de las fracciones molares en el sólido-gel (modelo pseudo-homogéneo), suponiendo una ley de velocidad de la forma:

$$r_{\text{hom}} = k_1 \times \left[X_{\text{HAc}}^s \times X_{\text{ROH}}^s - \frac{X_E^s \times X_w^s}{K_{eq}^s} \right] \quad (3.10)$$

Esta expresión es semejante a ley de velocidad homogénea, dada de modo genérico por la ecuación (3.3), con tres particularidades: se usan las fracciones molares en el gel y no en el líquido (indicado por el superíndice *s*), al usar como variable de composición la fracción molar y no la actividad, la constante de equilibrio empírica en el sólido no necesariamente coincide con la de la ley de velocidad homogénea (Ali, 2009) y el efecto autocatalítico del ácido acético no está reflejado explícitamente en el modelo. Así, el siguiente paso es relacionar las concentraciones en el interior y en el exterior de la resina. Puesto que el equilibrio de sorción se alcanza al menos 100 veces más rápido que el equilibrio químico (Mazzotti et al., 1997), está justificado suponer que hay un equilibrio instantáneo entre el gel y el líquido que lo rodea. En los modelos de adsorción-reacción, este equilibrio es descrito mediante una isoterma de adsorción y el paso controlante de la velocidad es la reacción en la fase gel. Empleando en combinación con la ecuación (3.10) una isoterma de adsorción tipo Langmuir, se obtiene la siguiente expresión:

$$r_{\text{hom,prop}} = \frac{k_1 \times \left(a'_{\text{HAc}} \times a'_{\text{ROH}} - \frac{a'_E \times a'_w}{K_{eq}^s(T)} \right)}{\left(a'_{\text{HAc}} + a'_{\text{ROH}} + a'_E + a'_w \right)^2} \quad (3.11)$$

$$a'_i = a_i^L \times \frac{k_{ads,i}}{k_{ads,w}} = a_i^L \times k_{rel,i} \quad (3.12)$$

siendo $k_{rel,i}$ el cociente entre la constante de adsorción de la sustancia *i* y la constante de adsorción del agua. Atendiendo lo expuesto, se consideran cuatro tipos de leyes de velocidad para representar la ley de velocidad heterogénea, de los cuales surgen ocho

modelos al considerar dos formas de calcular la actividad en la fase líquida, correspondientes al modelo NRTL (Capítulo 2) y fase líquida ideal. Estos se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Modelos cinéticos ensayados para la reacción catalizada

Modelo*	Tipo	Ecuación	Parámetros Ajustables
MC1n, MC1x	PH	$r_{\text{het},PH} = k_1 \times \left[a_{HAc}^L a_{ROH}^L - \frac{a_E^L a_w^L}{K_{eq}^L} \right]$	$\ln k_0(T_0)$; E_a ; $\ln K_{eq}^L$
MC2n, MC2x	LHHW	$r_{\text{hom},prop} = \frac{k_1 \times \left(a_{HAc}^L a_{ROH}^L - \frac{a_E^L a_w^L}{K_{eq}^S} \right)}{\left(1 + a_{HAc}^L k_{ads,HAc} + a_{ROH}^L k_{ads,ROH} + a_w^L k_{ads,w} \right)^2}$	$\ln k_0(T_0)$; E_a ; $\ln K_{eq}^S$ $\ln k_{ads,HAc}$, $\ln k_{ads,ROH}$, $\ln k_{ads,w}$
MC3n, MC3x	Propuesto	$r_{\text{hom},prop} = \frac{k_1 \times \left(a'_{HAc} a'_{ROH} - \frac{a'_E a'_w}{K_{eq}^S} \right)}{\left(a'_{HAc} + a'_{ROH} + a'_E + a'_w \right)^2}$	$\ln k_0(T_0)$; E_a ; $\ln K_{eq}^S$ $\ln k_{rel,HAc}$ $\ln k_{rel,ROH}$
MC4n, MC4x	Pöpken	$r_{\text{hom},prop} = \frac{k_1 \times \left(a''_{HAc} \times a''_{ROH} - \frac{a''_E \times a''_w}{K_{eq}^S} \right)}{\left(a''_{HAc} + a''_{ROH} + a''_E + a''_w \right)^2}$	$\ln k_{rel,w}$ $a''_i = \frac{a_i^L}{PM_i} \times \frac{k_{ads,i}}{K_{ads,w}} = \frac{a_i^L}{PM_i} \times k_{rel,i}$

*Los modelos MC1n a MC4n usan NRTL para el cálculo de la actividad en la fase líquida (con los parámetros ajustados en esta Tesis, Capítulo 2); los modelos MC1x a MC4x suponen fase líquida ideal.

Una descripción más realista del proceso reactivo en la resina se valdría de un modelo de actividad para la fase polimérica y plantea un equilibrio de fases entre el polímero y la mezcla reactiva (Mazzotti et al., 1997; Anasthas, 2001; Sainio et al., 2004). El desarrollo o correlación de un modelo de actividad para la fase polimérica supera los alcances de este estudio. Por ende, sólo se considerarán modelos de adsorción-reacción junto con el modelo pseudohomogéneo que siguen siendo los más utilizados en la literatura consultada (Sanz et al., 2002; Sanz & Gmehling, 2006; Ali, 2009).

3.3. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

3.3.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO

La Tabla 3.5 presenta las propiedades de la resina de intercambio Amberlite IR-120 reportadas por el fabricante (Rohm and Haas Company, 2008). La resina fue acondicionada previamente a cada ensayo de reacción. El procedimiento se basa en una serie de lavados con soluciones acuosas de HCl y NaOH como sigue: tratamiento con HCl incrementando la concentración gradualmente: 0.5, 1, 2 M; tratamiento con una solución 3 M y luego con las soluciones menos concentradas 2, 1, 0.5 M, y posterior lavado con agua. Seguidamente se realizó un tratamiento con NaOH: 0.1, 0.5, 1, 0.5, 0.1 M y posterior lavado con agua. Se repitió de nuevo el tratamiento con HCl: 0.5, 1, 2, 1, 0.5 M y el lavado con agua. Por último, se realizó un intercambio

catiónico con HCl 1 M para obtener la resina en su forma H⁺ (Lehto & Harjula, 1995; Zagorodni, 2006). Luego, la resina se secó en un horno a una presión de 40-50 torr y a una temperatura de 70-75°C, durante 8-9 h, tiempo al que se obtuvo peso constante.

La determinación de la capacidad de intercambio de la resina se realizó por titulación con una solución de NaOH 0.1 M (Helfferich, 1995) usando una bureta automática (Titrino Metrohm SM 702). El valor medido de la capacidad de intercambio de la resina acondicionada fue de 4.7±0.3 meq/g (intervalo de confianza de 95%), lo que coincide con lo reportado por el fabricante (Tabla 3.5) así como con el valor reportado por Musante et al. (2000).

Tabla 3.5. Propiedades de la resina de intercambio Amberlite IR-120 reportadas por el fabricante (Rohm and Haas, 2008)

Forma física	Perlas esféricas de color ámbar
Matriz	Copolimero de estireno-divinilbenceno
Grupo funcional	Ácido sulfónico
Forma iónica el empacar	H ⁺
Capacidad de intercambio total	≥ 1.8 eq/L (forma H ⁺) (≥2.25 meq/g)
Capacidad de retención de humedad	53-58% (forma H ⁺)
Peso al empacar	800 g/L
Hinchamiento reversible máximo	Na ⁺ →H ⁺ ≤ 11%
Máxima temperatura de operación	135°C

3.3.2 GRANULOMETRÍA

La distribución de tamaños de partícula fue determinada en una columna de 6 tamices Tyler (1-0.15 mm) y agitación mecánica por 20 min, usando aproximadamente 200 g de resina saturada con la humedad atmosférica. Se midió el peso de resina retenido en cada tamiz. El procedimiento fue realizado por triplicado. El análisis integral de la distribución de tamaños de partícula se realizó en términos de la masa y el número de partículas para cada fracción. Los valores de los coeficientes de uniformidad, curvatura, diámetro medio y fracción de finos se presentan en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Coeficientes de uniformidad, curvatura, diámetro medio y fracción de finos obtenidos por análisis de la distribución de tamaños de partícula para la resina Amberlite IR-120

Parámetro	Este trabajo		Reportado por el fabricante (Rohm and Haas)
	Distribución en número	Distribución en masa	
Coefficiente de uniformidad	2.4	1.5	≤1.8
Fracción de finos (< 300 μm)	15%	< 1%	2% máx.
Diámetro medio (μm)	515	677	620-830
Coefficiente de curvatura	1.0	1.3	-

La distribución completa de tamaños de partícula fue aproximada mediante una función de distribución de densidad de probabilidad (Figura 3.1) usando los métodos estadísticos presentados por Fieller et al. (1992). La distribución en masa de los tamaños de partícula es mono-dispersa con un valor medio de $677 \mu\text{m}$, la cual se ajusta mejor a una distribución del tipo normal que a una distribución log-normal. De la Figura 3.1 se puede concluir también que la fracción de finos (diámetro menor a $300 \mu\text{m}$) tiene un gran número de partículas ($>15\%$), pero su fracción en peso es menor al 1%.

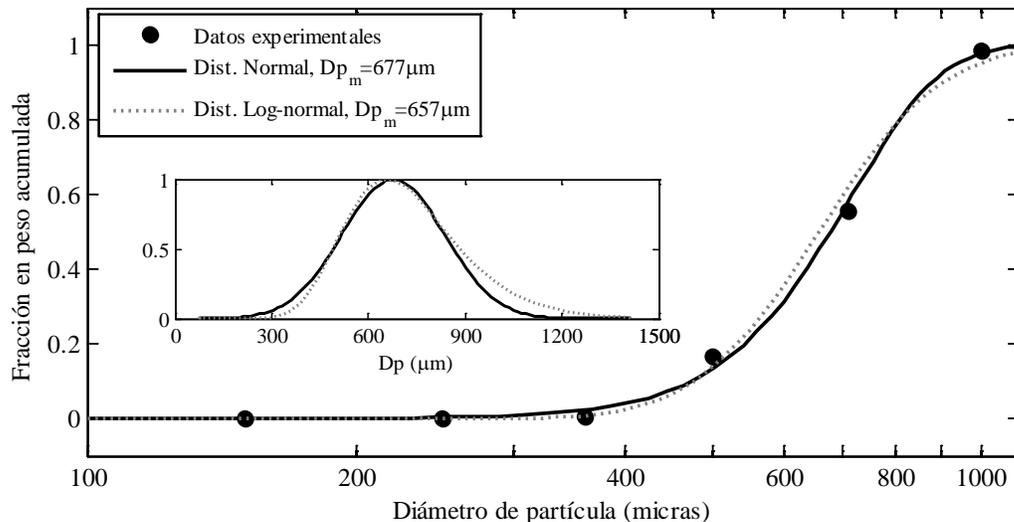


Figura 3.1. Análisis integral de la curva granulométrica en peso. Se presentan los datos experimentales y dos ajustes suponiendo distribución normal truncada y log-normal truncada para los tamaños de partícula. En la leyenda se registran los estimados del diámetro medio másico. Se muestra la densidad de probabilidad escalada de cada ajuste. Los ajustes se basan en un criterio de máxima verosimilitud modificado (Fieller et al., 1992).

La distribución en masa determinada concuerda con los datos proporcionados por el fabricante. Los valores del coeficiente de uniformidad, que mide la dispersión de la distribución y el de curvatura, que es un indicador del equilibrio relativo que existe entre los diferentes intervalos de tamaño de partícula, son típicos de una distribución bien granulada. Esto es, hay diámetros en todo el intervalo y la dispersión de la curva es pequeña. La propiedad de ser bien granulada ayuda a evitar efectos de canalización del flujo en lechos empacados (Chakrabarti & Sharma, 1993). Además, más del 95% del peso de la resina tiene diámetros comprendidos entre 350 y 1000 micras, lo que es típico en las resinas poliméricas para la catálisis. Por último, la presencia de una fracción de finos es un síntoma de la atrición del catalizador.

3.3.3 HINCHAMIENTO Y EQUILIBRIOS DE SORCIÓN

Aunque la matriz polimérica de la resina es una cadena carbonada hidrofóbica, los grupos funcionales iónicos como $-SO_3-H^+$ tienden a solvatare en solventes polares. Si el polímero fuese lineal, esto causaría su disolución en agua y otros solventes; sin embargo, la introducción de un agente entrecruzante mantiene unidas las cadenas poliméricas evitando su disolución. En su lugar, la matriz polimérica incorpora en su estructura parte del solvente, para lo cual debe expandirse (a menos que sea muy porosa, como ocurre con las resinas macroreticulares); esto significa que las resinas de intercambio son geles polielectrolíticos⁴, pues contienen un solvente (generalmente agua) en su interior. Este fenómeno de sorción⁵ del solvente con aumento del volumen es denominado hinchamiento; no es estequiométrico pero sí es una característica del equilibrio termodinámico entre la resina y el solvente. Así, una esfera de resina seca que se sumerja en agua hasta equilibrarse aumentará su volumen en una proporción fija, alcanzada al cabo de unos pocos minutos, e independiente del diámetro inicial de la esfera (Zagorodni, 2006). La sorción, al igual que el intercambio iónico, es un proceso selectivo. Así, al sumergir la resina en una mezcla líquida, el líquido que alcanza su interior tiene una composición diferente del líquido en el exterior de la resina, encontrándose al final ambas fases en equilibrio. Se han desarrollado varios modelos termodinámicos para describir los equilibrios de sorción, donde generalmente se considera que la resina forma una fase homogénea continua (no porosa) y se emplea un modelo de actividad especial para esta fase. Los modelos de actividad más simples vienen dados por un modelo del tipo Flory-Huggins extendido (Mazzotti et al., 1997), aunque también se han desarrollado otros más complejos (Sainio et al., 2004). Alternativamente, la sorción puede describirse en términos de isothermas de adsorción como la isoterma de Langmuir u otras más sofisticadas (Foo & Hameed, 2010), lo cual no está plenamente justificado desde el punto de vista teórico, pero proporciona una forma simple de correlacionar los datos (Pöpken et al., 2000).

El hinchamiento de la resina y los equilibrios de sorción fueron determinados en este estudio siguiendo la propuesta de Gregor et al. (1951). La densidad de la resina seca se midió con un picnómetro de 10 mL (clase A) en el cual se puso en contacto una cantidad determinada de resina con heptano (Merck, 99%), solvente que no hincha la resina debido a que no es polar. La densidad de la resina hinchada se midió de una forma análoga. Para los equilibrios de sorción, se prepararon tres mezclas binarias no-reactivas (alcohol isoamílico/acetato de isoamilo, ácido acético/acetato de isoamilo y ácido acético/agua) a varias concentraciones iniciales. Para cada mezcla se tomó una masa de 2 g de resina seca, la cual se mezcló con una masa dada de la mezcla líquida usando un baño termostático con agitación, en un beaker de 50 mL a 20°C por lo menos durante 24 h, separando luego la mezcla sólido-

⁴ Más exactamente, las resinas de intercambio se dividen en geles y resinas macroreticulares. Estas últimas son discontinuas al estar formadas por aglomerados de partículas microporosas y su comportamiento es diferente (Doraiswamy, 2001).

⁵ Ya que el fenómeno ocurre en todo el sólido y no sólo en su superficie, el término absorción (sorción) es más adecuado que el de adsorción de acuerdo con la definición de la IUPAC.

líquido por centrifugación. Para determinar la composición, una muestra del líquido remanente en equilibrio con la resina se analizó por cromatografía gaseosa (Perkin-Elmer, detector FID) y titulación automática (Titrimo Metrohm SM 702) con NaOH para la mezclas con ácido acético. En todas las pruebas se usaron reactivos grado analítico sin posterior purificación: alcohol isoamílico (Merck, 98%), acetato de isoamilo (Merck, 99%), ácido acético (Panreac, 99.7%), agua grado HPLC (obtenida en una unidad Thermo Scientific Barnsted Nanopure, resistividad a 25°C de 18 MΩ-cm).

El hinchamiento de la resina se determinó a temperatura ambiente, usando la fracción de hinchamiento en volumen (H) y la absorbencia (W) o fracción de hinchamiento en base másica, según las definiciones de las ecuaciones (3.13) y (3.14):

$$H(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{\text{volumen de resina seca}}{\text{volumen de resina hinchada}} \right) \quad (3.13)$$

$$W(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{\text{masa de resina seca}}{\text{masa de resina hinchada}} \right) \quad (3.14)$$

También es común cuantificar el hinchamiento y la absorbencia en una escala abierta, como el cociente entre el volumen o la masa de la resina hinchada y el volumen o la masa de la resina seca, respectivamente; tales cocientes serán denominados en adelante “relación de hinchamiento” (RH) y “relación de absorbencia” (RW). Bajo la suposición de volúmenes aditivos, las mediciones de densidad del solvente (ρ_{liq}), densidad de la resina seca (ρ_s) y densidad de la resina hinchada (ρ_H) pueden usarse para estimar la relación de absorbencia como sigue:

$$RW = \frac{1 - \frac{\rho_{liq}}{\rho_s}}{1 - \frac{\rho_{liq}}{\rho_H}} \quad (3.15)$$

No obstante, se ha visto que las primeras capas de solvente que rodean a los iones en el interior de la resina, llamadas capas de solvatación, son algo más compactas que la solución externa, de modo que en el proceso de hinchamiento el volumen total del sistema (resina + solvente) experimenta una disminución (Bodamer & Kunin, 1953; Helfferich, 1995). En otras palabras, la densidad del líquido en el interior de la resina es inferior a la densidad del líquido en su exterior, por lo que la ecuación (3.15) sólo da una cota inferior para RW . Por otra parte, las mediciones de densidad de la resina húmeda y seca permiten calcular la relación de hinchamiento si se tiene la relación de absorbencia:

$$RH = RW \frac{\rho_s}{\rho_H} \quad (3.16)$$

Usando los valores de RW junto con los datos de sorción de las mezclas binarias, se puede calcular la fracción másica del componente A dentro de la resina (en equilibrio con el líquido), empleando el balance de materia global y por componente (Londoño et al., 2006), e introduciendo la relación de masa de solvente a masa de resina $RS = m_o/m_c$, según la ecuación (3.17):

$$w_A^S = w_A^L + \frac{RS(w_A^0 - w_A^L)}{RW - 1} \quad (3.17)$$

En la Figura 3.2 se presentan los valores determinados de las densidades de la resina seca y húmeda junto con sus respectivas incertidumbres.

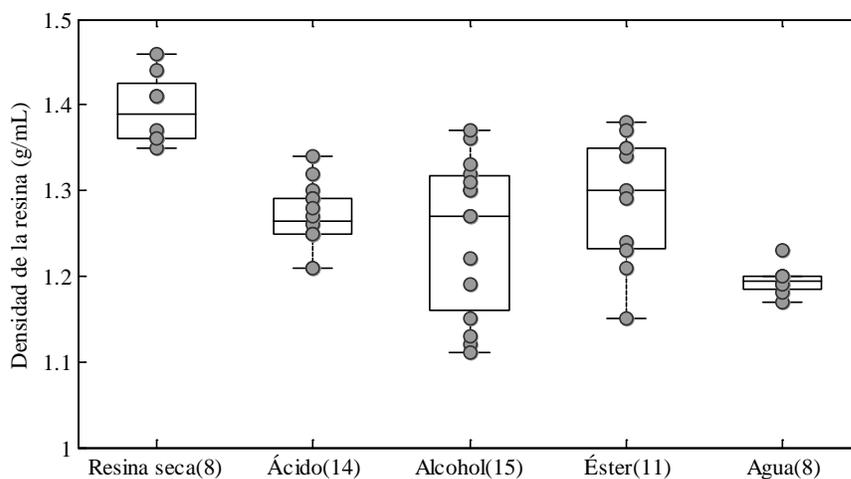


Figura 3.2. Diagrama de cajas para los valores medidos de la densidad de la resina en diferentes solventes. Los números entre paréntesis indican el número de mediciones con cada solvente.

La resina seca tiene una mayor densidad (aprox. 1.430 g/mL) que la resina húmeda, tal como cabría esperar. Las desviaciones estándar de los datos experimentales se incrementan en el siguiente orden: agua, ácido, resina seca, acetato, alcohol. Esto indica que las mediciones para la resina hinchada con alcohol isoamílico y acetato de isoamilo fueron más propensas a error. Sin embargo, estos solventes tienen menores presiones de vapor que el agua y el ácido acético por lo que se esperaría una menor velocidad de evaporación (posible factor que afectó las mediciones). Por lo anterior, se podría considerar que las desviaciones se deban a fluctuaciones en la temperatura ambiente, así como a la alta presión de vapor del heptano, lo cual explicaría la alta desviación estándar de las mediciones de densidad para la resina seca.

Los valores determinados experimentalmente para la relación de absorbencia para los solventes puros, junto con los valores calculados para RW usando la ecuación (3.15), se presentan en la Figura 3.3. De allí se concluye que la afinidad de la resina por los solventes (en base másica) es: agua > ácido acético > alcohol isoamílico \approx acetato de isoamilo. La dispersión de los datos experimentales es similar a la de la Figura 3.2 ya que dichos datos, junto con la ecuación (3.15) se usaron para generar la Figura 3.3. Este orden en las afinidades de la resina está relacionado con el peso molecular (y tamaño molecular) de los solventes, los cuales son 18, 60, 88 y 130 g/mol para agua, ácido acético, alcohol isoamílico y acetato de isoamilo, respectivamente. La mayor afinidad se midió para la molécula más pequeña, el agua, mientras que la menor afinidad se presenta para las moléculas más grandes, el alcohol y el acetato.

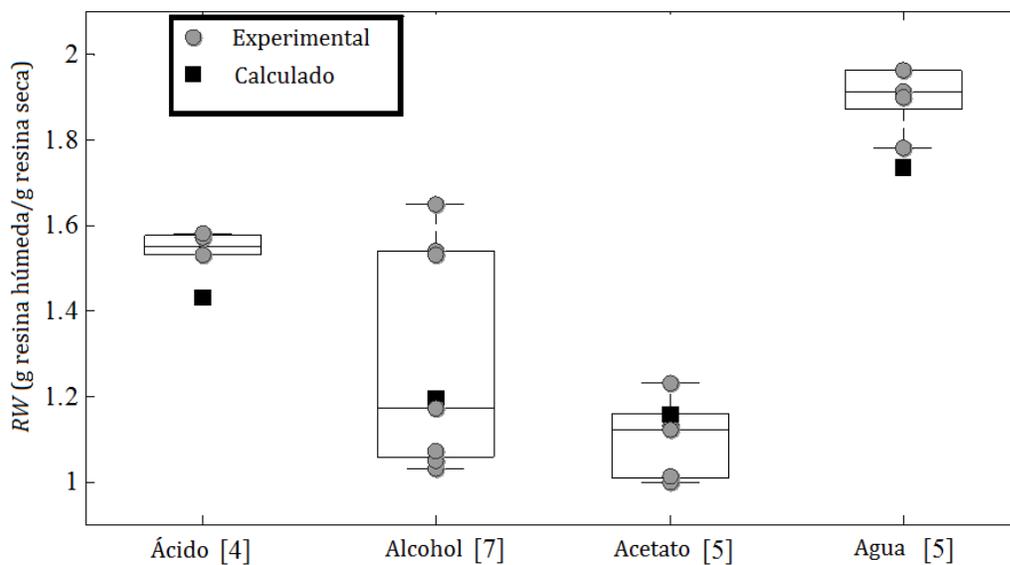


Figura 3.3. Diagrama de cajas para los valores medidos y calculados de la absorbencia de la resina en diferentes solventes. Los números entre paréntesis indican el número de mediciones con cada solvente.

Quizás la suposición más recurrente en la literatura es que las moles de líquido capturadas por la resina, expresadas por masa unitaria de resina usada (RW), son constantes para cada equilibrio binario (Song, et al., 1998). Otros autores han señalado, con base en las mediciones de hinchamiento de la resina al estar en contacto con sustancias puras, que es más acertado suponer que la masa de líquido capturada por masa unitaria de resina es constante (Pöpken et al., 2000); esto es, el término RW en la ecuación (3.17) se supone como una constante ajustable para cada equilibrio binario. Los equilibrios de sorción experimentales para las tres mezclas binarias no-reactivas (ácido acético (1)/agua, alcohol isoamílico (1)/acetato de isoamilo, ácido acético (1)/acetato de isoamilo) se presentan en la Figura 3.4, la cual muestra la fracción molar del componente (1) en la resina (en base libre de resina) como función de su actividad en el líquido.

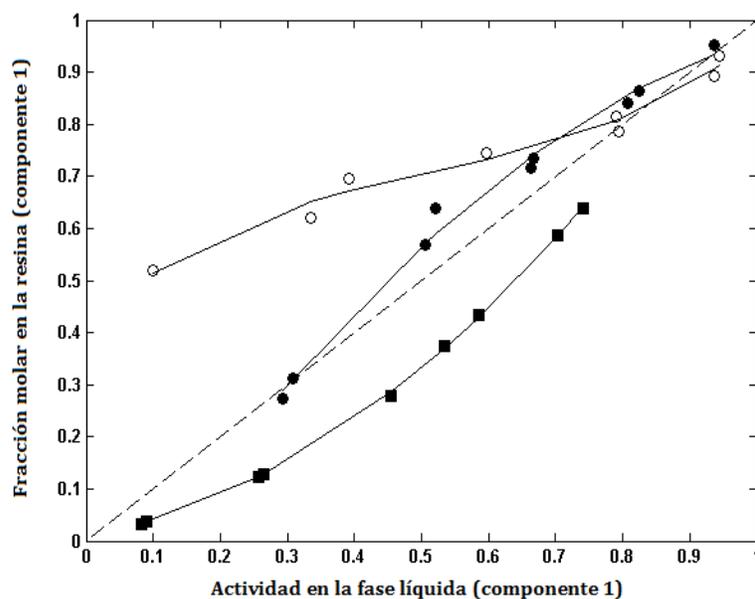


Figura 3.4. Diagramas de distribución de los equilibrios de sorción experimentales para tres mezclas binarias no-reactivas. Fracción molar en el interior de la resina (en base libre de resina) contra la actividad del mismo componente en la fase líquida. ●: ácido acético (1) / agua (2). ■: ácido acético (1) / acetato de isoamilo (2). ○: alcohol isoamílico (1) / acetato de isoamilo (2). Modelo de actividad NRTL (ajustado en este trabajo). Las líneas de tendencia sólidas se incluyen para guiar la vista. Se incluye una línea punteada de 45° para comparación.

La comparación de estos resultados revela que, sobre una base molar, el alcohol se absorbe más que el acetato, el acetato se absorbe más que el ácido y este último se absorbe un poco más que el agua. Consecuentemente, el orden de absorción, en base molar, es alcohol isoamílico > acetato de isoamilo > ácido acético ≈ agua. Al comparar con la razón de absorbencia para los componentes puros, el agua presenta la mayor afinidad en base másica, en especial cuando la concentración de agua es alta y su actividad en la fase líquida es cercana a la unidad. Sin embargo, para valores intermedios y bajos de las actividades en el líquido, la resina muestra mayor afinidad por el alcohol isoamílico que por los otros solventes. La Figura 3.4 también muestra que la absorción de un componente en una mezcla binaria es igual en todas sus mezclas binarias cuando su actividad en la fase líquida es cercana a uno. Este orden de absorción servirá posteriormente para evaluar los modelos cinéticos propuestos para la respectiva reacción de esterificación. En particular, puesto que la reacción catalizada ocurre en el interior de la resina, al estudiar la cinética se evaluará un modelo en términos de las composiciones en la resina. Es de notar que la aproximación de constantes de adsorción independientes de la temperatura es usual en este tipo de estudios cinéticos (Pöpkén et al., 2000; Ali, 2009).

3.4. REACCIÓN HOMOGÉNEA NO-CATALIZADA

3.4.1 MATERIALES Y MÉTODOS

La reacción se llevó a cabo por un periodo entre 58 y 309 horas (según el ensayo) en un reactor por lotes de vidrio provisto de un agitador magnético, condensador de reflujo y chaqueta para calentamiento conectada a un baño termostático. La temperatura del reactor se controló con un sensor PT-100 externo ($\pm 0.01^\circ\text{C}$) conectado al baño termostático. El reactor fue cargado primero con ácido acético glacial (Panreac) y llevado a la temperatura de la reacción a través de la chaqueta; el alcohol isoamílico (grado síntesis, Merck), caliente a la temperatura de la reacción, fue añadido posteriormente. Las masas cargadas de reactivos fueron medidas con precisión de 0,2 g y se eligieron de modo que el volumen total de mezcla fuese ~ 120 mL. Para la toma de muestras (20-60 por experimento), se introdujo una cánula de 18 cm en acero inoxidable por una de las boquillas del reactor la cual estaba conectada a una jeringa desechable de 1 mL, extrayendo cada vez 0,4-0,5 mL de muestra. Estas fueron enfriadas con hielo y tituladas por triplicado con NaOH 0,1 N usando un titulador automático (Metrohm Titrino SM 702), para hallar la fracción másica de ácido acético (que de aquí en adelante se denominará acidez). Para algunas muestras, el análisis fue confirmado por cromatografía de gases (Perkin-Elmer) equipado con detector de ionización de llama (FID). No se detectaron productos secundarios.

Se realizaron seis ensayos experimentales en donde se varió la temperatura y la relación molar inicial alcohol/ácido (Tabla 3.7). Los primeros cuatro ensayos (R1-R4) corresponden a un diseño factorial 2^2 (con dos niveles de temperatura y de relación alcohol/ácido en la carga del reactor), mientras que los ensayos R5 y R6 se eligieron aplicando el criterio de la divergencia según un diseño experimental secuencial; este criterio intenta maximizar la diferencia entre los valores predichos por los modelos más aptos con un número reducido de nuevos experimentos (Englezos & Kalogerakis, 2001). Para esto se usa una regresión preliminar a partir de los datos de los ensayos R1 a R4. La intención de este diseño experimental es doble: por un lado, se desea descartar los modelos menos adecuados; por el otro lado, se intenta reducir la incertidumbre en la estimación de parámetros. Este proceso podría requerir muchos experimentos, según sea la tolerancia que se aplique en el momento de descartar modelos y la tolerancia para la incertidumbre en los parámetros. Dos consideraciones adicionales deben tenerse en cuenta al aplicar la metodología propuesta: (1) para evitar la formación de dos fases líquidas, la carga del reactor debe estar en la zona de una fase líquida del diagrama de equilibrio de fases en composiciones molares transformadas como se ilustra en la Figura 3.5, el cual ha sido predicho en este trabajo (Capítulo 2); (2) los datos recopilados en cada nuevo experimento serán más útiles si los tiempos de muestreo se eligen teniendo en cuenta los índices de información de los parámetros (Englezos & Kalogerakis, 2001). Así, los datos experimentales recopilados se presentan en la Figura 3.6, incluyendo las barras de error calculadas con la estadística t de student para un nivel de confianza del 95% para las mediciones de la acidez, las cuales muestran un característico error aleatorio normalmente distribuido.

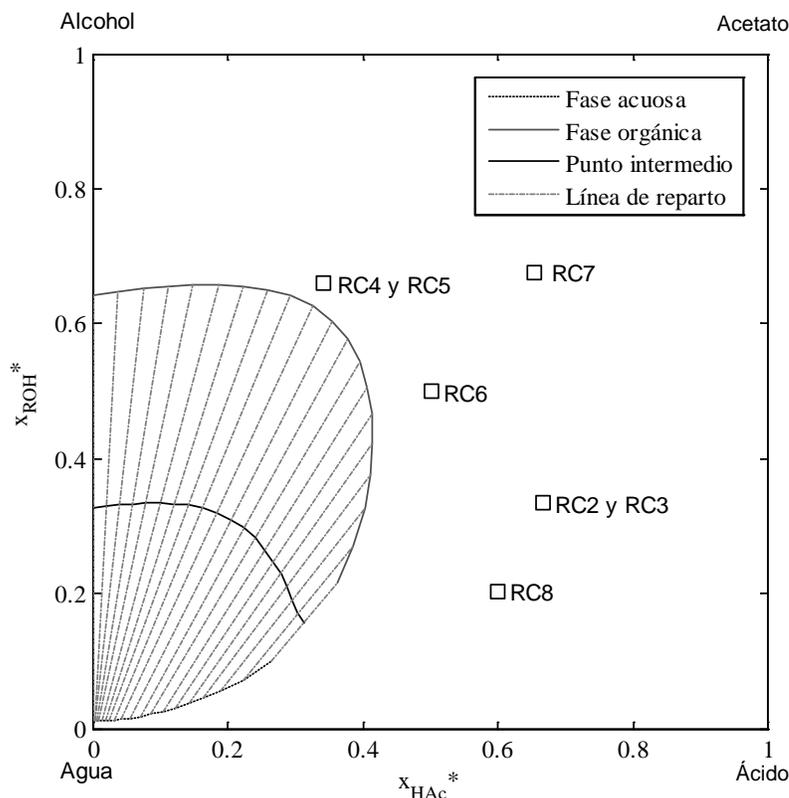


Figura 3.5. Diagrama de equilibrio de fases líquido-líquido de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 40°C, en fracciones molares transformadas. Los puntos señalan las composiciones empleadas en los experimentos cinéticos.

Tabla 3.7. Ensayos experimentales efectuados en el estudio de la ley de velocidad homogénea de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico

Ensayo	T media(K)	Variación* en T(K)	Carga de reactivos (fracción molar)		Tiempo ensayo (h)	Conversión al final del ensayo**
			Ácido	Alcohol		
R1	315,40	0,69	0,664	0,336	309,67	62,1
R2	315,82	0,13	0,336	0,664	309,67	41,5
R3	361,34	0,31	0,671	0,329	58,58	80,1
R4	362,12	0,44	0,340	0,660	94,26	75,5
R5	332,37	0,20	0,743	0,257	204,00	87,6
R6	332,45	0,13	0,2232	0,777	204,02	53,9

Los ensayos R1 a R4 corresponden a un diseño factorial 2x2

*Hallada como 1,96 veces la desviación estándar de la lectura de temperatura.

**No todos los ensayos llegaron al equilibrio químico.

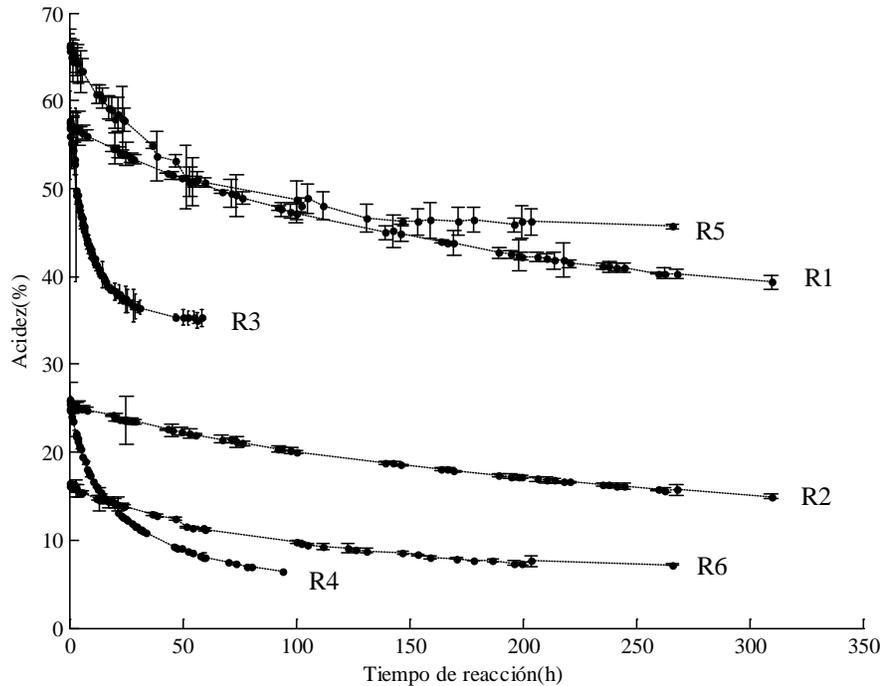


Figura 3.6. Datos experimentales de acidez en función del tiempo, recolectados en el estudio de la ley de velocidad homogénea de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico. Barras de error calculadas con la estadística *t de student* para un nivel de confianza del 95%.

3.4.2 PROCEDIMIENTO DE CORRELACIÓN

Usando los datos de acidez en función del tiempo $\vec{y}_{obs}(t)$, recopilados en las seis corridas experimentales, se realizó una regresión con cada uno de los modelos de la Tabla 3.2. Adoptando un enfoque bayesiano, se puede formular la probabilidad *a posteriori* del vector de parámetros $\vec{\theta}$ en el modelo M_j (Bishop, 2006). Suponiendo que el error en la acidez está normalmente distribuido y asignando un *prior gaussiano* a los parámetros, esta probabilidad queda dada por (Tarantola, 2005):

$$p(\vec{\theta} | \vec{y}_{obs}, M_j) = \text{constante} \times \exp\left(-\left[S_{Data}(\vec{\theta}) + S_{Prior}(\vec{\theta})\right]\right) \quad (3.18)$$

Donde $S_{data}(\vec{\theta})$ y $S_{Prior}(\vec{\theta})$ representan, respectivamente, la suma de cuadrados sobre los datos y sobre el *prior*. Si además se supone que los datos de acidez tienen una desviación estándar relativa constante (que en este caso es $\sigma_{rel} = 0.016$, soportado a partir de los datos experimentales) se puede escribir $S_{data}(\vec{\theta})$ como en la ecuación (3.19):

$$S_{Data}(\vec{\theta}) = \frac{1}{2\sigma_{rel}^2} \sum_{u=1}^N \left(\frac{y_{obs,u} - y_{calc,u}(\vec{\theta})}{y_{obs,u}} \right)^2 \quad (3.19)$$

donde $y_{calc,u}$ hace referencia al u -ésimo valor de acidez calculado usando un modelo dado, $y_{obs,u}$ es el valor medido correspondiente y la suma se hace sobre los datos experimentales de todas las corridas. La información recopilada permite tomar un *prior* no informativo para todos los parámetros, a excepción del calor de reacción. Esto último dado que sólo dos corridas (R3 y R4) se acercaron al equilibrio químico. Como ya se mencionó, los datos termoquímicos son poco fiables para realizar predicciones en reacciones de esterificación. Sin embargo, considerando los estudios de esterificaciones con alcoholes C1 a C5 (Pöpken et al., 2000; Altiokka et al., 2003; Sanz et al., 2006; Izci & Bodur, 2007; Delgado et al., 2007; Wyczesany, 2009; Ju et al., 2011), se podría asignar un *prior gaussiano* al calor de reacción con media de 0 y una desviación estándar de 20 kJ/mol. Por ende, la suma de cuadrados sobre el *prior* estaría dada por la ecuación (3.20):

$$S_{prior}(\vec{\theta}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \Delta H_{rxn} \text{ no es un parámetro} \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta H_{rxn}}{20 \text{ kJ/mol}} \right)^2 & \text{si } \Delta H_{rxn} \text{ es un parámetro} \end{cases} \quad (3.20)$$

La distribución de probabilidad de los parámetros⁶ dada por las ecuaciones (3.18), (3.19) y (3.20) puede muestrearse por métodos de Monte Carlo⁷ (Sóbol, 1983; Qian et al., 2003; Tarantola, 2005) pero es conveniente contar también con una función objetivo para obtener los estimados de máxima verosimilitud. Esta función viene dada por la ecuación (3.21), una suma de cuadrados cuyo mínimo da los estimados de máxima verosimilitud (Englezos & Kalogerakis, 2001):

$$L_{ML}(\vec{\theta}) = -[S_{Data}(\vec{\theta}) + S_{prior}(\vec{\theta})] \quad (3.21)$$

Inicialmente, los parámetros de cada modelo fueron ajustados minimizando la ecuación (3.21) con el algoritmo de Levenberg-Marquardt y sus intervalos de confianza fueron hallados linealizando el modelo alrededor del mínimo para calcular la matriz de covarianza (Englezos & Kalogerakis, 2001). Este enfoque adolece de dos problemas: (1) no hay garantía de que el mínimo hallado sea global y (2) la linealización puede sobreestimar o subestimar los intervalos de confianza (Van Boekel, 2009). Para refinar los estimados así obtenidos, se realizó un muestreo de la distribución de probabilidad *a posteriori* indicada en la ecuación (3.18) con un

⁶ Función que asigna la probabilidad de que el parámetro tome un determinado valor.

⁷ Método numérico con números aleatorios que se usa para aproximar el valor de una función, como por ejemplo para muestrear (aproximar) el valor de una función de distribución de probabilidad.

método de Markov Chain⁸ Monte Carlo (Bishop, 2006) denominado *Delayed Rejection Adaptive Monte Carlo* (DRAM). Estos cálculos fueron realizados usando el toolbox *mcmcstat* del software MatLab[®] (Haario et al., 2006; Laine, 2007, 2008; Vahteristo et al., 2008). Para aplicar este algoritmo, los estimados de la minimización hecha por el método de Levenberg-Marquardt fueron usados como punto de partida para el muestreo. La convergencia de la cadena se verificó, entre otros, mediante el criterio de Geweke (Ntzoufras, 2009). La cadena de Markov también se empleó para calcular el *Deviance Information Criterion* (DIC)⁹ (Ntzoufras, 2009) y comparar así los modelos.

En la comparación de los modelos, los estudios cinéticos suelen emplear el valor de la función objetivo del ajuste o el coeficiente de correlación como criterio de selección. Dichas estadísticas pueden ser engañosas, sobre todo porque los modelos con más parámetros tienden a correlacionar mejor los datos (Van Boekel, 2009). El DIC es una estadística que no adolece de este problema, pero su cálculo es computacionalmente intensivo (Ntzoufras, 2009). Una estadística simple que tiene en cuenta el número de parámetros es el coeficiente de correlación ajustado, el cual se define¹⁰ de un modo similar al coeficiente de correlación r_{aj}^2 . En este estudio se encontró una relación lineal entre el menor coeficiente de correlación ajustado por corrida y el DIC (esto es, se calculó el coeficiente de correlación ajustado con los datos de cada corrida y se tomó el menor de sus valores como estadística de la bondad del ajuste) para cada uno de los 36 modelos ensayados. Esta relación sugiere que el menor r_{aj}^2 puede usarse como estadística para la selección de modelos, al menos en la etapa del diseño secuencial de experimentos, tal como se ha hecho en este trabajo.

3.4.3 RESULTADOS

Mediante el algoritmo propuesto para la regresión, se estimaron los parámetros de los 36 modelos postulados (Tabla 3.2) y se calcularon, para cada caso, las dos estadísticas mencionadas para cuantificar la bondad del ajuste junto con el valor de la función de verosimilitud. Los resultados se listan en la Tabla 3.8, en donde se resaltan los modelos más adecuados.

Para hacer más evidente que la bondad del ajuste medida por el DIC es adecuada, en la Figura 3.7 se presentan gráficas de paridad para la acidez (valores medidos contra calculados) con los 36 modelos probados (izquierda) y con 3 de los

⁸ Proceso estocástico en el que la probabilidad de que ocurra un evento depende del evento inmediatamente anterior.

⁹ El DIC es un estadístico que considera simultáneamente que el ajuste del modelo a los datos y el número de parámetros del modelo, favoreciendo los modelos con menor número de parámetros. Debe preferirse un modelo entre menor sea el valor de su DIC.

¹⁰ Calculado en términos del coeficiente de correlación, según la expresión $r_{aj}^2 = 1 - (1 - r^2) \frac{n-1}{n-p-1}$,

donde n es el número de observaciones en el conjunto de datos y p es el número de variables independientes.

modelos más adecuados (derecha). En la gráfica de paridad de la izquierda, es evidente que algunos modelos tienen problemas, especialmente para concentraciones altas de acidez; estos problemas no se encuentran con los modelos más aptos de la derecha. Nótese también, en la gráfica de paridad, que no hay puntos en un rango intermedio de concentración de ácido, lo cual es debido a que en todas las corridas se usó un exceso de ácido o un exceso de alcohol, pero no una alimentación estequiométrica, ya que para esta última se requeriría un tiempo de experimentación excesivamente prolongado (se estima > 50 días).

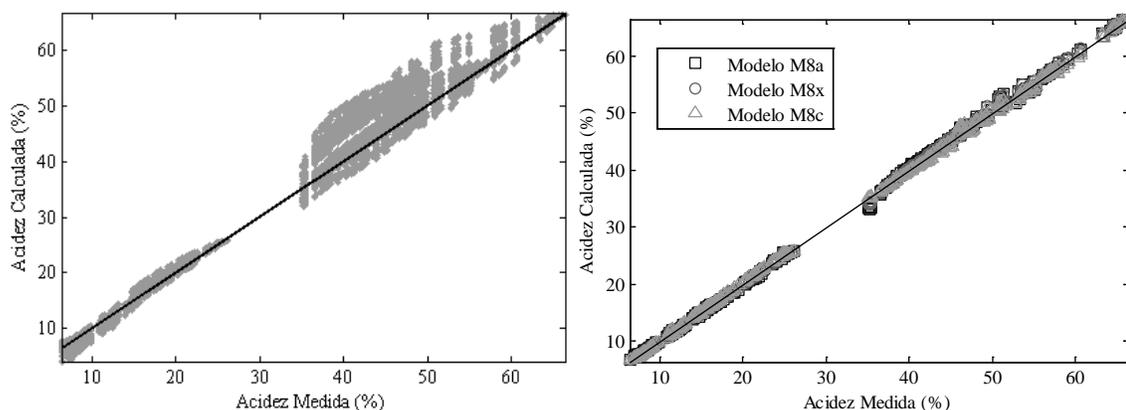


Figura 3.7. Gráficas de paridad para la acidez (medida contra calculada) para los 36 modelos cinéticos considerados (izquierda) y tres de los modelos más probables dados los datos (derecha).

Con respecto a la constante de equilibrio, los valores del DIC de los modelos resaltados en la Tabla 3.8 muestran que, independientemente de la variable de composición utilizada, los modelos más adecuados son los que emplean la ecuación (3.7), pero estos son comparables con los que suponen que la constante de equilibrio es independiente de la temperatura. En particular, el DIC, que se ha estimado con una incertidumbre del 2%, señala que hay dos modelos igualmente probables: M8x y M12x, los cuales sobresalen del conjunto de modelos como los más adecuados para representar los datos. Ambos modelos están escritos en términos de fracciones molares y la única diferencia es la suposición de un calor de reacción nulo en M12x y ajustable en M8x. El DIC indica que ambos modelos son igualmente probables y la interpretación de este resultado es que los datos recopilados no descartan la posibilidad de que la constante de equilibrio sea independiente de la temperatura en el intervalo considerado de 316-363 K. En parte, la razón de ello es que, en el estudio de la ley de velocidad homogénea, las corridas a baja temperatura no alcanzaron el equilibrio químico (se estima que tardarían más de 50 días en hacerlo) por lo que la información recopilada es insuficiente para rechazar o confirmar la hipótesis de calor de reacción nulo.

Tabla 3.8. Estadísticas de bondad del ajuste para la ley de velocidad homogénea

Tipo	Modelo	Keq	α	Número de parámetros	L_{ML} [ecuación (3.21)]	Corrida con menor r_{aj}^2	Menor r_{aj}^2	DIC
Ley de velocidad en función de la actividad	M1a		0	2	25183,8	1	-0,1274	5,933
	M2a	Ec. (3.6)	0.5	2	9821,7	1	0,5356	2,296
	M3a		1	2	2171,4	5	0,8897	0,510
	M4a		α	3	538,2	5	0,9763	0,125
	M5a		0	4	17624,7	1	0,0310	4,100
	M6a	Ec. (3.7)	0.5	4	9245,6	1	0,4790	2,165
	M7a		1	4	2097,4	1	0,8977	0,488
	M8a		α	5	334,7	5	0,9870	0,078
	M9a		0	3	22540,4	1	-0,1785	5,242
	M10a	Keq	0.5	3	9403,9	1	0,5080	2,217
	M11a		1	3	2124,7	5	0,8930	0,497
	M12a		α	4	335,7	5	0,9866	0,079
Ley de velocidad en función de la fracción molar	M1x		0	2	26013,7	3	-0,2307	6,178
	M2x	Ec. (3.6)	0.5	2	8436,7	3	0,5693	2,003
	M3x		1	2	951,8	3	0,9414	0,219
	M4x		α	3	307,3	3	0,9829	0,072
	M5x		0	4	15067,2	1	0,2800	3,488
	M6x	Ec. (3.7)	0.5	4	6651,3	1	0,6504	1,560
	M7x		1	4	779,3	5	0,9568	0,178
	M8x		α	5	237,3	5	0,9895	0,056
	M9x		0	3	19948,4	1	-0,0068	4,641
	M10x	Keq	0.5	3	6874,7	1	0,6570	1,618
	M11x		1	3	798,9	5	0,9493	0,184
	M12x		α	4	239,1	5	0,9882	0,057
Ley de velocidad en función de la concentración molar (mol/L)	M1c		0	2	14246,1	3	0,3575	3,340
	M2c	Ec. (3.6)	0.5	2	2056,3	3	0,9197	0,477
	M3c		1	2	2529,5	1	0,8219	0,580
	M4c		α	3	1002,6	1	0,9753	0,231
	M5c		0	4	8613,1	1	0,5649	2,006
	M6c	Ec. (3.7)	0.5	4	1056,3	3	0,9631	0,246
	M7c		1	4	1364,6	1	0,9197	0,313
	M8c		α	5	321,2	5	0,9874	0,076
	M9c		0	3	9971,6	1	0,5596	2,327
	M10c	Keq	0.5	3	1058,4	3	0,9637	0,246
	M11c		1	3	1731,1	5	0,9871	0,398
	M12c		α	4	330,7	6	0,9903	0,078

Se resaltan los modelos donde el menor coeficiente de correlación por corrida supera el umbral $r_{aj}^2=0.97$

En este punto, donde la lista de 36 modelos cinéticos se ha reducido a dos modelos potenciales (M8x y M12x). Podría pensarse que es necesario realizar experimentos adicionales. Sin embargo, ya se ha visto que el calor de reacción es aproximadamente nulo en las reacciones de esterificación. Por ende, aplicando la heurística conocida como “*la navaja de Ockham*”¹¹, se prefiere el modelo M12x.

Pruebas de hipótesis sobre la cadena de Markov indican que la distribución de probabilidad de los parámetros del modelo M12x obtenida usando el algoritmo DRAM es unimodal y aproximadamente normal (Figura 3.8), así que toda la información referente a los parámetros puede especificarse con su valor medio (Tabla 3.9) y matriz de covarianza (Tabla 3.10). A partir de la matriz de covarianza se pueden obtener los coeficientes de correlación entre cada par de variables. Los valores así obtenidos muestran que sólo existe una correlación significativa entre $\ln(k_o)$ y $\ln(\alpha)$ (coeficiente de correlación = 0,864). El valor ajustado de α es un poco superior al valor teórico de 1, lo que indica un efecto autocatalítico del ácido acético.

Tabla 3.9. Estimados de máxima verosimilitud e intervalos de confianza del 95% para los parámetros del modelo M12x

Parámetro	$\ln k_o(T_o)$ ⟨mol/(L*h)⟩	E_a ⟨kJ/mol⟩	$\ln K_{eq}$	$\ln \alpha$
Media	1,417	62,336	1,648	0,190
Intervalo de confianza	±0,031	±0,450	±0,136	±0,014

¹¹ Guillermo de Ockham (1280-1349): “en igualdad de condiciones, la explicación más sencilla suele ser la correcta”.

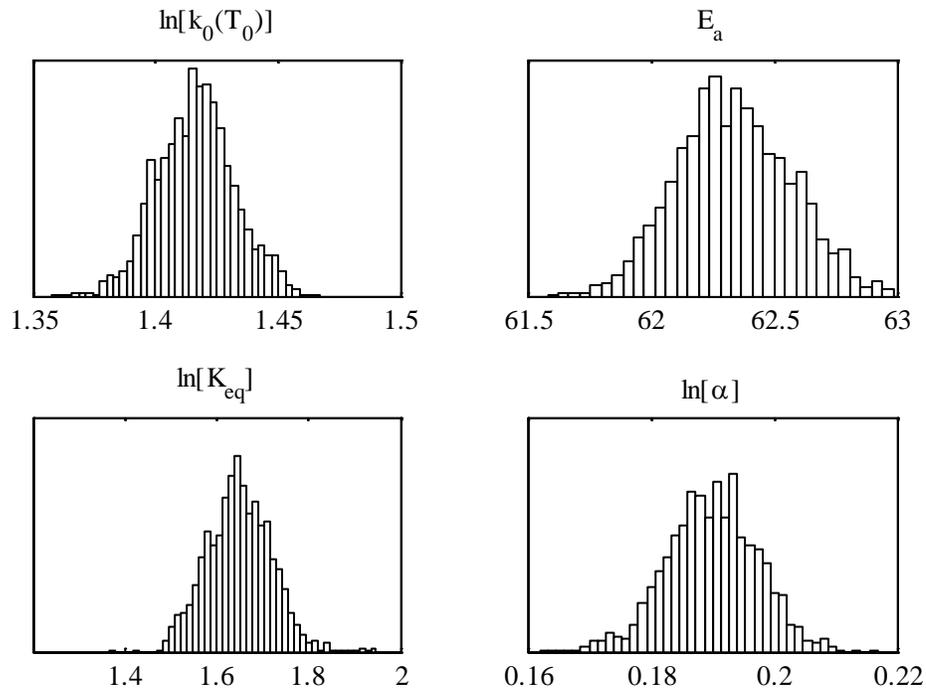


Figure 3.8. Histogramas de frecuencia para los parámetros del modelo M12x. Graficas de distribución marginal *a posteriori*.

Tabla 3.10. Matriz de covarianza de los parámetros del modelo M12x (escalada por 1000)

Parámetro	$\ln k_o(T_o)$ $\langle \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h}) \rangle$	E_a $\langle \text{kJ/mol} \rangle$	$\ln K_{eq}$	$\ln \alpha$
$\ln k_o(T_o)$	0,2492	1,7894	-0,3924	0,1003
E_a	1,7894	52,7258	-8,2663	0,2064
$\ln K_{eq}$	-0,3924	-8,2663	4,8301	0,0033
$\ln \alpha$	0,1003	0,2064	0,0033	0,0541

De esta forma, con base en criterios estadísticos, de 36 variaciones consideradas para la ley de velocidad genérica para esterificaciones, se pudo probar que: (1) existe un efecto autocatalítico del ácido acético en la esterificación objeto del estudio y (2) la constante de equilibrio de esta reacción es función débil de la temperatura en el intervalo de 316-363 K. Se establece así una ley de velocidad en términos de fracciones molares, ecuación (3.22), con la constante de velocidad de reacción definida por la ecuación (3.23) y la constante de equilibrio (K_{eq}^L) del modelo igual a 5.0.

$$r_{\text{hom}} = k_1 \times X_{HAc}^{1,21} \times \left[X_{HAc} \times X_{ROH} - \frac{X_E \times X_W}{K_{eq}^L} \right] \quad (3.22)$$

$$\ln k_1 \left\langle \frac{mol}{h \times L} \right\rangle = 1,417 - \frac{62,336}{0,008314} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{363,15} \right) \quad (3.23)$$

Las predicciones del modelo, junto a los intervalos de confianza, se presentan en la Figura 3.9 para varias corridas, usando el modelo seleccionado (M12x).

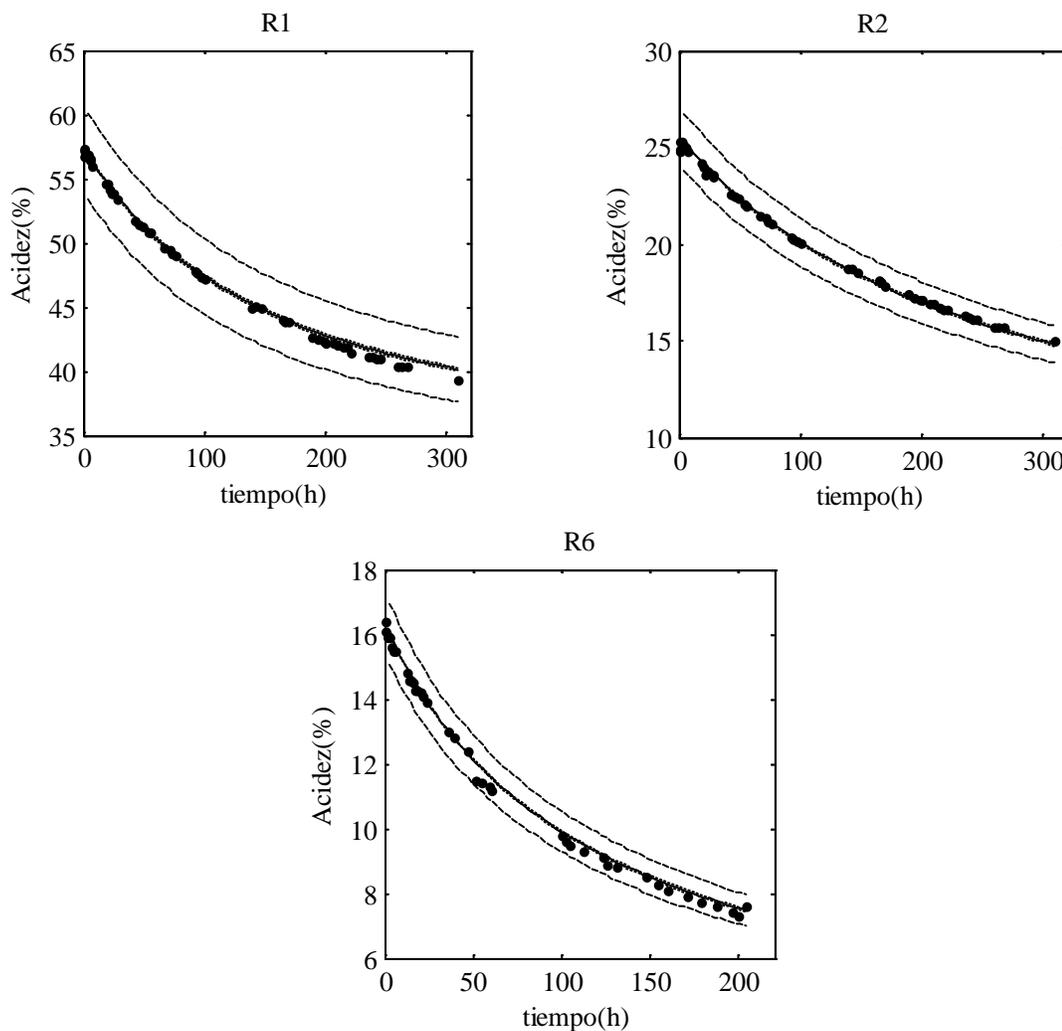


Figura 3.9. Datos experimentales y predicciones del modelo M12x (ecuaciones (3.22) y (3.23)) en las corridas R1 R2, y R6. ● Datos experimentales, – Valor medio de la predicción, ...Intervalos de confianza del modelo, – –Intervalos de confianza para mediciones de acidez por titulación.

3.5. REACCIÓN CATALIZADA POR RESINA

3.5.1 MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos se realizaron con el montaje, reactivos, procedimiento y las técnicas de análisis instrumental descritas en la sección 3.4.1 y el mismo tipo de diseño experimental secuencial. Se cubrió un intervalo de temperatura de 322-362 K y relaciones molares iniciales de alcohol/ácido de 1/1, 1/2, 2/1, 1/3. Para estudiar la reacción catalizada por Amberlite IR-120 (*Rom & Hass*), se empleó 5% en peso de catalizador (previamente acondicionado); dicha cantidad se juzgó suficiente para observar la influencia del catalizador en la velocidad de reacción¹², al tiempo que se evita que las cantidades de las sustancias absorbidas por las resina sean lo bastante grandes como para alterar los resultados cinéticos.

Se realizaron un total de nueve ensayos experimentales, presentados en la Tabla 3.11. Los ensayos RC2 a RC6 están distribuidos según un diseño factorial 2²+1 variando temperatura y relación inicial de alcohol/ácido. Las condiciones para los ensayos RC7 y RC8 se escogieron de tal forma que se maximizara el criterio de la divergencia entre los modelos que habían dado lugar al mejor ajuste, según un análisis de regresión preliminar usando los datos de las corridas RC2 a RC6. Los ensayos RC1 y RC9 introducen variaciones al ensayo RC2, para tener en cuenta los efectos de la velocidad de agitación y de la capacidad de intercambio de la resina, respectivamente. Los datos experimentales recopilados se presentan en la Figura 3.10.

Tabla 3.11. Ensayos experimentales efectuados en el estudio de la ley de velocidad heterogénea de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico

Corrida ^c	T _{media} (°C)	Variación en T(°C) ^a	Carga (fracción molar)				Tiempo corrida (h)	Conversión al final de la corrida ^b (%)
			%Cat	X _{HAc}	X _{ROH}	X _E		
RC1	89,21	0,76	4,720	0,666	0,334	0,000	6,09	86,8
RC2	88,75	0,47	4,833	0,666	0,334	0,000	5,39	86,8
RC3 ^d	49,50	0,14	4,928	0,661	0,339	0,000	21,80	87,4
RC4	49,26	0,22	5,023	0,340	0,660	0,000	47,01	86,2
RC5	88,90	0,47	4,856	0,345	0,655	0,000	25,08	86,6
RC6	74,31	0,21	4,922	0,500	0,500	0,000	6,37	67,8
RC7	69,19	0,14	4,947	0,324	0,346	0,330	9,40	64,3
RC8	55,32	0,09	4,848	0,601	0,202	0,000	16,08	45,5
RC9	88,31	0,35	5,087	0,6618	0,3382	0,0000	5,75	80,3

Los ensayos RC1 a RC6 corresponden a un diseño factorial 2²+1

^a Hallada como 1,96 veces la desviación estándar de la lectura de temperatura.

^b No todas los ensayos llegaron al equilibrio químico.

^c Los ensayos RC1 y RC9 tienen la misma carga de reactivos que RC2 pero difieren en su velocidad de agitación y en la capacidad de intercambio de la resina utilizada, respectivamente. RC1 y RC9 no fueron incluidas en los procedimientos de correlación.

^d tiempo cero corresponde a una conversión de 20,70% debido a las condiciones experimentales.

¹² Esto se estimó a partir de los datos de equilibrios de absorción en la resina y posterior estimación de la cantidad de cada sustancia que podrá absorberse en una cantidad dada de resina, durante el experimento cinético.

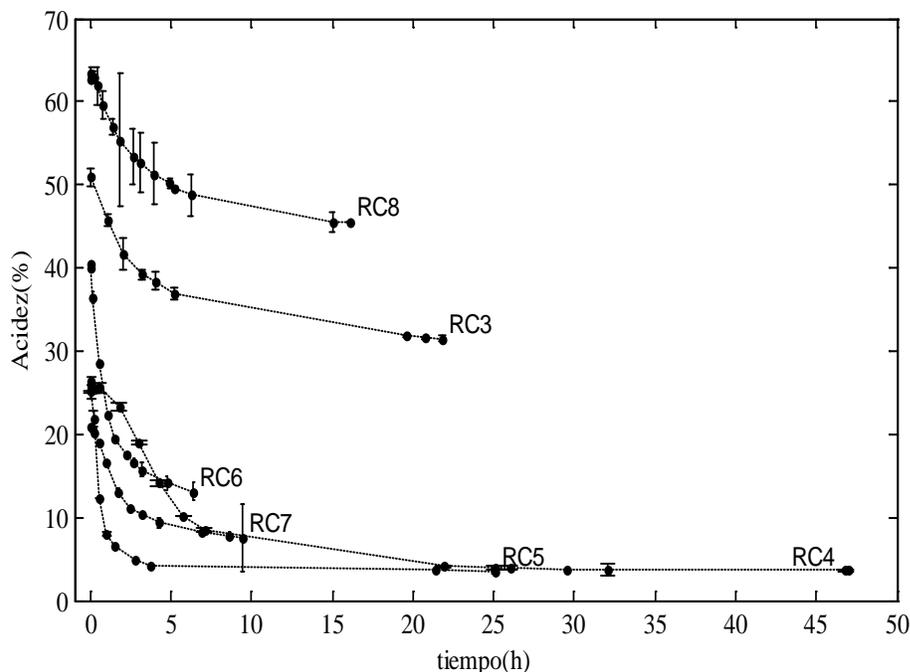


Figura 3.10. Datos experimentales de acidez en función del tiempo recolectados en el estudio de la ley de velocidad heterogénea de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico. Barras de error calculadas con la estadística *t de student* para un nivel de confianza del 95% en las mediciones.

Un matiz adicional aparece al emplear el catalizador comercial Amberlite IR-120: el transporte de reactivos y productos en la capa límite que rodea las partículas (transferencia de masa externa) y en el interior del catalizador (transferencia de masa interna) son concomitantes con el proceder de la reacción y pueden actuar como pasos controlantes de la velocidad de reacción. Por ello, es usual que los estudios cinéticos en catálisis heterogénea inicien verificando que las condiciones de trabajo correspondan al régimen cinético de la reacción.

La influencia de la transferencia de masa externa durante las pruebas se evaluó cambiando la velocidad de agitación en el reactor desde 700 a 1100 rpm, a las condiciones de máxima velocidad de reacción intrínseca: esto es, alta temperatura y ácido acético en exceso (ver Tabla 3.11 para los ensayos RC1 y RC2). Los resultados obtenidos para los perfiles de acidez en función del tiempo mostraron (no presentados) que no se presenta diferencia significativa en los resultados por encima de 700 rpm y que, a tales condiciones, las velocidades de reacción medidas están libres de los efectos de la resistencia externa a la transferencia de masa. Así, los experimentos se realizaron con una velocidad de agitación de 700 rpm. No se consideró en este estudio la influencia de la resistencia interna a la transferencia de masa debido al pequeño diámetro medio de las partículas de resina, considerando los criterios desarrollados por Quinta & Rodrigues (1993) y Pääkkönen & Krause (2003).

Con el fin de medir la influencia de la capacidad de intercambio de la resina sobre la velocidad de reacción, el ensayo RC9 reprodujo las condiciones del ensayo RC2 (Tabla 3.11) pero usando una resina acondicionada a la cual se le disminuyó la capacidad de intercambio desde 4,7 hasta 2,7 meq/g (tratando la resina con una solución acuosa de NaCl). La Figura 3.11 muestra los perfiles del avance de reacción en función del tiempo para estos dos ensayos.

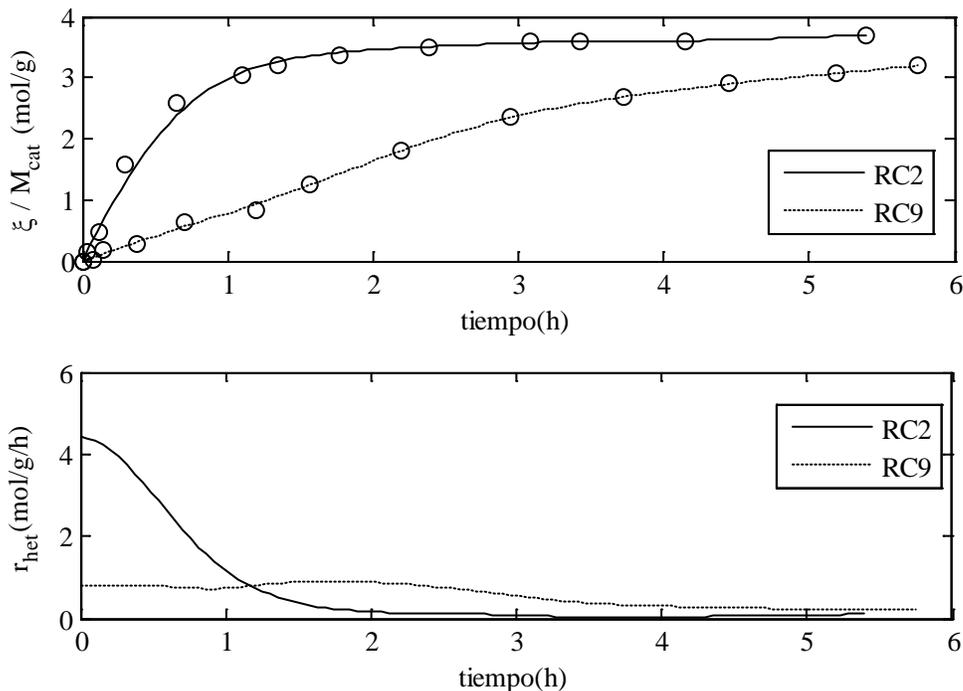


Figura 3.11. Estimación de la velocidad de reacción neta en las corridas RC2 y RC9 usando polinomios cúbicos a trozos suavizados. Arriba: grado de avance sobre masa de catalizador en función del tiempo. Abajo: velocidad de reacción neta (catalizada y no-catalizada) en función del tiempo.

El experimento RC9 muestra una menor velocidad de reacción que el RC2. La Figura 3.11 también muestra los perfiles de la velocidad de reacción en función del tiempo usando curvas suavizadas (polinomios cúbicos) para aproximar el avance la reacción y calcular su derivada (por consideraciones de orden de magnitud, a tiempo cero la velocidad de reacción neta corresponde prácticamente a la velocidad de la reacción catalizada, ya que la contribución de la reacción homogénea es alrededor del 4% de la velocidad global observada). Tomando en cuenta que la velocidad inicial cayó de 4,4 mol/g*h en RC2 hasta 0,8 mol/g*h en RC9, se ve que una reducción del 40% en la capacidad de intercambio ocasionó una baja del 80% en la velocidad de reacción inicial a 90°C y con alimentación alcohol/ácido en proporción molar 1:2. De aquí se concluye que la actividad del catalizador tiene una dependencia moderada con su capacidad de intercambio; a su vez, esto es evidencia, de que la reacción (a las condiciones de los ensayos aquí presentados) se encuentra en el régimen cinético y no en el régimen difusional (Helfferich, 1995).

3.5.2 PROCEDIMIENTO DE CORRELACIÓN

Al cargar catalizador y reactivos en el reactor por lotes de laboratorio, la reacción procede tanto en el interior del catalizador como en el seno del fluido. Por hipótesis, se supondrá que la velocidad de reacción neta puede descomponerse como la suma de dos términos: uno correspondiente a la ley de velocidad homogénea r_{hom} , ya estudiada en la sección 3.4, y otro que da cuenta de la reacción en el catalizador a través de una ley de velocidad heterogénea. Si bien algunos autores refieren esta última al volumen de la resina hinchada, que cambia con el tiempo (Mazzotti et al., 1997), lo más común es referirla a la masa de resina seca M_{cat} (Musante et al., 2000). Bajo estas consideraciones, el modelo del reactor por lotes de laboratorio deberá de incluir ambas velocidades de reacción, calculándose la velocidad de la reacción homogénea como se describió en la sección 3.4.3.

Para la correlación de los modelos cinéticos de la reacción catalizada (Tabla 3.4) se usó la misma técnica empleada para la reacción homogénea (sección 3.4.2). En este caso no se usó información *a priori* sobre los parámetros del modelo cinético, por lo que la distribución de probabilidad *a posteriori* de los parámetros está dada por la ecuación (3.18) con $S_{prior} = 0$ y con S_{data} igual que en la ecuación (3.20). A partir de allí, los estimados de máxima verosimilitud para los parámetros se obtienen minimizando la función objetivo de mínimos cuadrados, ecuación (3.21). Previendo la posible existencia de múltiples mínimos locales, estos cálculos se hicieron con el toolbox de algoritmos genéticos de MatLab® a través de la función *ga*. En una segunda etapa, se procedió al muestreo de la distribución de probabilidad *a posteriori* de los parámetros, como se describió previamente (sección 3.4.2). La desviación estándar relativa de los datos se tomó como hiper-parámetro y se generó también su correspondiente cadena de Markov con el algoritmo DRAM, lo cual es recomendado por los autores de dicho método en ausencia de mejor información (Laine, 2007, 2008).

3.5.3 RESULTADOS

Mediante el algoritmo propuesto para la regresión, se estimaron los parámetros de los 8 modelos postulados (Tabla 3.4) y se calcularon en cada caso las dos estadísticas mencionadas para cuantificar la bondad del ajuste, junto con el valor de la función de verosimilitud. Los resultados se listan en la Tabla 3.12, en donde se resaltan los modelos más adecuados según su valor de DIC.

Para hacer más evidente que la bondad del ajuste medida por el DIC es adecuada, en la Figura 3.12 se presentan gráficas de paridad para la acidez (valores medidos contra calculados) con los 8 modelos probados (izquierda) y con 4 de los modelos más aptos (derecha) según su valor de DIC. Es evidente de la figura que todos los modelos presentan capacidades semejantes de predicción y que no hay modelos particularmente alejados de los datos experimentales, por lo que la discriminación entre los modelos puede basarse en los criterios estadísticos propuestos.

Tabla 3.12. Estadísticas de bondad del ajuste para la ley de velocidad heterogénea

Modelo	Tipo	Número de parámetros	ECM ^a	L_{ML} [ecuación (3.21)]	Corrida con menor r_{aj}^2	Menor r_{aj}^2	DIC
MC1n	PH	3	2,37	0,5301	RC3	0,7588	0,572
MC2n	LWWH	6	1,47	0,4344	RC3	0,8325	0,428
MC3n	Propuesto	6	1,53	0,3269	RC3	0,8228	0,375
MC4n	Pöpken	6	1,53	0,3267	RC3	0,8221	0,374
MC1x	PH	3	1,84	0,2939	RC3	0,8621	0,317
MC2x	LWWH	6	1,14	0,2399	RC3	0,9084	0,263
MC3x	Propuesto	6	1,30	0,2270	RC3	0,8826	0,260
MC4x	Pöpken	6	1,28	0,2272	RC3	0,8835	0,262

Se resaltan los modelos con menor DIC

^a Error Cuadrático Medio

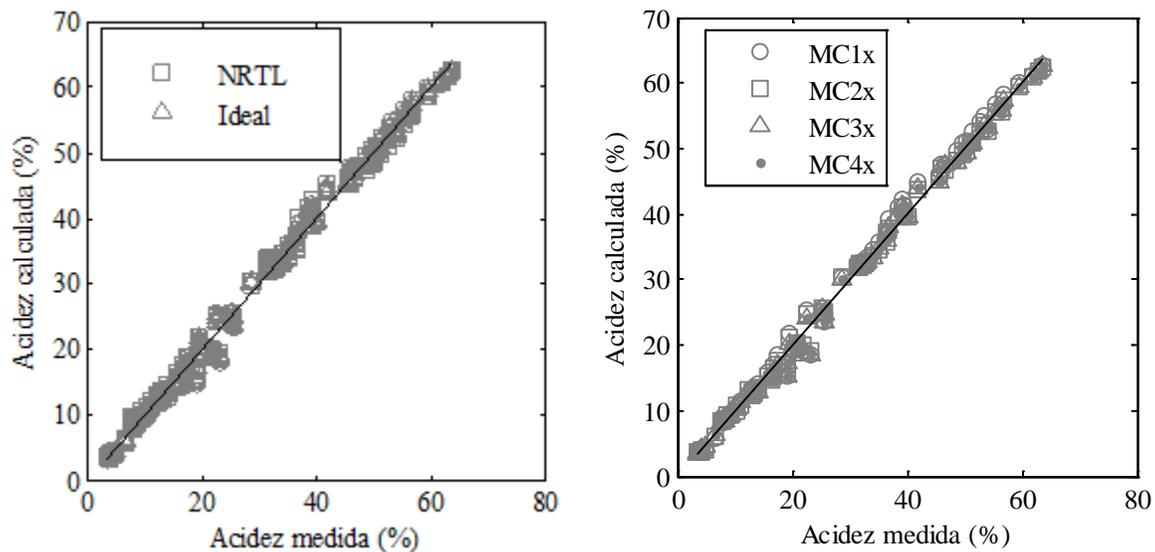


Figura 3.12. Gráfica de paridad para los 8 modelos cinéticos heterogéneos. Izquierda: todos los modelos. Derecha: modelos: en términos de fracciones molares.

Según se aprecia en la Tabla 3.12, todos los modelos presentan un bajo coeficiente de correlación para la corrida RC3, para la cual se observaron a su vez los menores valores de este parámetro. Esta baja correlación de las velocidades de reacción predichas puede atribuirse a la falta de más datos experimentales a condiciones semejantes a las de la corrida RC3; esto es, baja temperatura y exceso de ácido acético. Las estadísticas de bondad del ajuste presentadas en la Tabla 3.12 permiten escoger los modelos más aptos usando el menor valor del DIC como criterio de selección. Estos valores reflejan claramente que las leyes de velocidad en términos de fracciones molares son más probables que las que están escritas en términos de

actividades con los modelos NRTL (con parámetros ajustados en esta Tesis, Capítulo 2), lo cual resulta similar a los resultados obtenidos para la cinética homogénea. En la gráfica de paridad, ninguno de los modelos que suponen fase líquida ideal tampoco evidencia un mejor comportamiento con relación a los demás (Figura 3.12, derecha).

Para una mejor discriminación de los modelos se apela entonces a un análisis de sus parámetros y la interpretación del sentido fenomenológico de ellos, en virtud de lo ya discutido en relación con la caracterización del catalizador (sección 3.3.3). Para ello se presentan los valores de los parámetros ajustados de los modelos en la Tabla 3.13. El modelo pseudohomogéneo (PH) MC1x, con el menor valor de DIC entre los modelos del tipo PH, es improbable debido a que no toma en cuenta la adsorción de ninguna de las sustancias en la resina. Para los modelos MC2x, MC3x y MC4x (todos con seis parámetros ajustables), los criterios estadísticos muestran resultados similares y su discriminación es difícil sin la realización de experimentos adicionales. El modelo tipo LHHW (MC2x) presenta un Error Cuadrático Medio (ECM) bajo pero desprecia el término de adsorción del acetato de isoamilo, lo cual es incongruente con las mediciones de los equilibrios de sorción en la resina. El modelo MC2x muestra también una constante de adsorción mayor para el alcohol que para el agua, lo cual está de acuerdo con las mediciones de los equilibrios de sorción en la resina.

Si el modelo de actividad NRTL aquí ajustado (Capítulo 2) se usa para evaluar la constante de equilibrio de la esterificación (empleando la técnica de la minimización de la energía libre de Gibbs) a las condiciones de los experimentos cinéticos, se obtiene un valor aproximado de $K_{eq} \approx 1^{13}$. Este valor es cercano al obtenido mediante la correlación de los modelos cinéticos basados en actividades (Tabla 3.13): MC3n, MC4n. Estos modelos corresponden a aquellos que consideran la adsorción de todas las sustancias involucradas en la reacción. Estos modelos también predicen con suficiente precisión las mediciones experimentales de velocidad de reacción (Figura 3.12). Sin embargo, los modelos MC3n y MC4n son más atractivos debido a que hacen uso del modelo de actividad NRTL ajustado en este trabajo (Capítulo 2), el cual se probó con mejores capacidades para la predicción del equilibrio líquido-líquido-vapor de esta mezcla; por otra parte las estadísticas de bondad del ajuste para estos dos modelos es muy similar y no puede ser usada para discriminarlos con confianza.

¹³ Nótese que este valor es del mismo orden de magnitud que el valor estimado de la constante de equilibrio en el modelo cinético homogéneo. Considérese que en principio no necesariamente ambos valores deben coincidir.

Tabla 3.13. Estimados de máxima verosimilitud e intervalos de confianza marginal para los parámetros correlacionados de los modelos cinéticos para la reacción heterogénea. Nivel de confianza del 95%

Modelo	$\ln k_0(T_0)$ $\left\langle \frac{mol}{g \times h} \right\rangle$	E_a $\left\langle \frac{kJ}{mol} \right\rangle$	$\ln k_{ads,HAc}$ o $\ln k_{rel,HAc}$	$\ln k_{ads,ROH}$ o $\ln k_{rel,ROH}$	$\ln k_{ads,w}$ o $\ln k_{rel,E}$	$\ln K_{eq}^L$ o $\ln K_{eq}^S$
MC1n	-0.474 ±0.120	52.5 ±4.2	-	-	-	2.828 ±0.096
MC2n	0.185 ±0.450	51.6 ±3.8	-3.955 ±2.465	-0.314 ±0.704	-2.604 ±3.018	2.825 ±0.097
MC3n	0.209 ±0.192	54.5 ±3.2	2.194 ±0.522	1.776 ±0.637	1.421 ±0.847	0.399 ±0.475
MC4n	0.206 ±0.187	54.5 ±3.2	3.415 ±0.511	3.383 ±0.629	3.418 ±0.822	0.375 ±0.454
MC1x	-0.349 ±0.088	53.0 ±3.1	-	-	-	1.618 ±0.059
MC2x	0.034 ±0.234	52.2 ±2.7	-4.319 ±2.166	-0.813 ±0.692	-3.577 ±3.004	1.606 ±0.054
MC3x	0.117 ±0.113	51.6 ±2.6	1.422 ±0.286	0.702 ±0.314	0.571 ±0.426	0.165 ±0.263
MC4x	0.116 ±0.118	51.6 ±2.7	2.621 ±0.302	2.286 ±0.328	2.535 ±0.463	0.158 ±0.258

El modelo MC3n presenta valores de sus constantes de adsorción que corresponden al orden de afinidad de la resina, según las mediciones de los equilibrios binarios de sorción, excepto por el ácido acético. Así que el modelo MC3n es preferible a los otros, ya que implica un valor de la constante de equilibrio que es consistente con el calculado usando un modelo termodinámico, predice las observaciones de los experimentos cinéticos con un bajo y aceptable ECM, involucra el uso de un modelo de actividad que realiza predicciones termodinámicas consistentes y confiables y, por último, considera la adsorción de todos los componentes de la mezcla en un orden semejante al que se observa a partir de los experimentos del equilibrio de sorción con las mezclas binarias no-reactivas.

Así pues, desde una perspectiva de congruencia fenomenológica, el modelo MC3n, basado en actividades (predichas a su vez con el modelo NRTL correlacionado en este trabajo), resulta ser el más congruente con las observaciones experimentales. Sin embargo, considerando la perspectiva ingenieril, el modelo MC3n y el modelo MC2x realizan predicciones de la velocidad de reacción que son, en términos prácticos, numéricamente indistinguibles. Para discriminar entre estos últimos modelos, pueden considerarse dos criterios: (1) el valor del ECM que corresponde al menor error y (2) la facilidad de implementación computacional del modelo. Ambos criterios favorecen el modelo LHHW (MC2x)¹⁴. Aunque cabe recalcar que estadísticamente estos dos modelos son igualmente probables.

Así, el modelo MC2x se elige como ley de velocidad heterogénea para la reacción de esterificación con miras a su utilización en procedimientos de simulación. El valor de la constante de equilibrio hallado con el modelo MC2x, cuyo intervalo de confianza va de 4,7 a 5,3, es equivalente al ajustado para la reacción no catalizada a través del modelo M12x. Los parámetros del modelo MC2x con sus respectivos intervalos de confianza marginales está dados en la Tabla 3.14. Las distribuciones de probabilidad de estos parámetros son unimodales y pueden caracterizarse con la media y la matriz de covarianza asemejándolas a una distribución normal. La matriz de covarianza mostró que existe correlación significativa entre $\ln(k_o)$ y $\ln(k_{ads, HAc})$. Esto significa que los datos no permiten identificar plenamente los dos parámetros por separado, lo cual explica la incertidumbre elevada en el valor de $\ln(k_o)$ para el modelo MC2x. Se presentan en la Figura 3.13 las predicciones del modelo seleccionado en superposición con los datos experimentales. Las gráficas reflejan un ajuste adecuado, siendo RC3 la corrida de menor calidad para el ajuste.

Tabla 3.14. Estimados de máxima verosimilitud e intervalos de confianza marginales con confiabilidad del 95% para los parámetros del modelo cinético MC2x

Parámetro	$\ln k_o(T_o)$ $\langle \text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h}) \rangle$	E_a $\langle \text{kJ/mol} \rangle$	$\ln k_{ads, HAc}$	$\ln k_{ads, ROH}$	$\ln k_{ads, W}$	$\ln K_{eq}^L$
Media	0,034	52,2	-4,319	-0,813	-3,577	1,606
Intervalo de confianza	$\pm 0,234$	$\pm 2,7$	$\pm 2,166$	$\pm 0,692$	$\pm 3,004$	$\pm 0,054$

¹⁴ El modelo LHHW, a diferencia de los otros dos, es una opción predeterminada en simuladores de procesos como ASPEN Plus®.

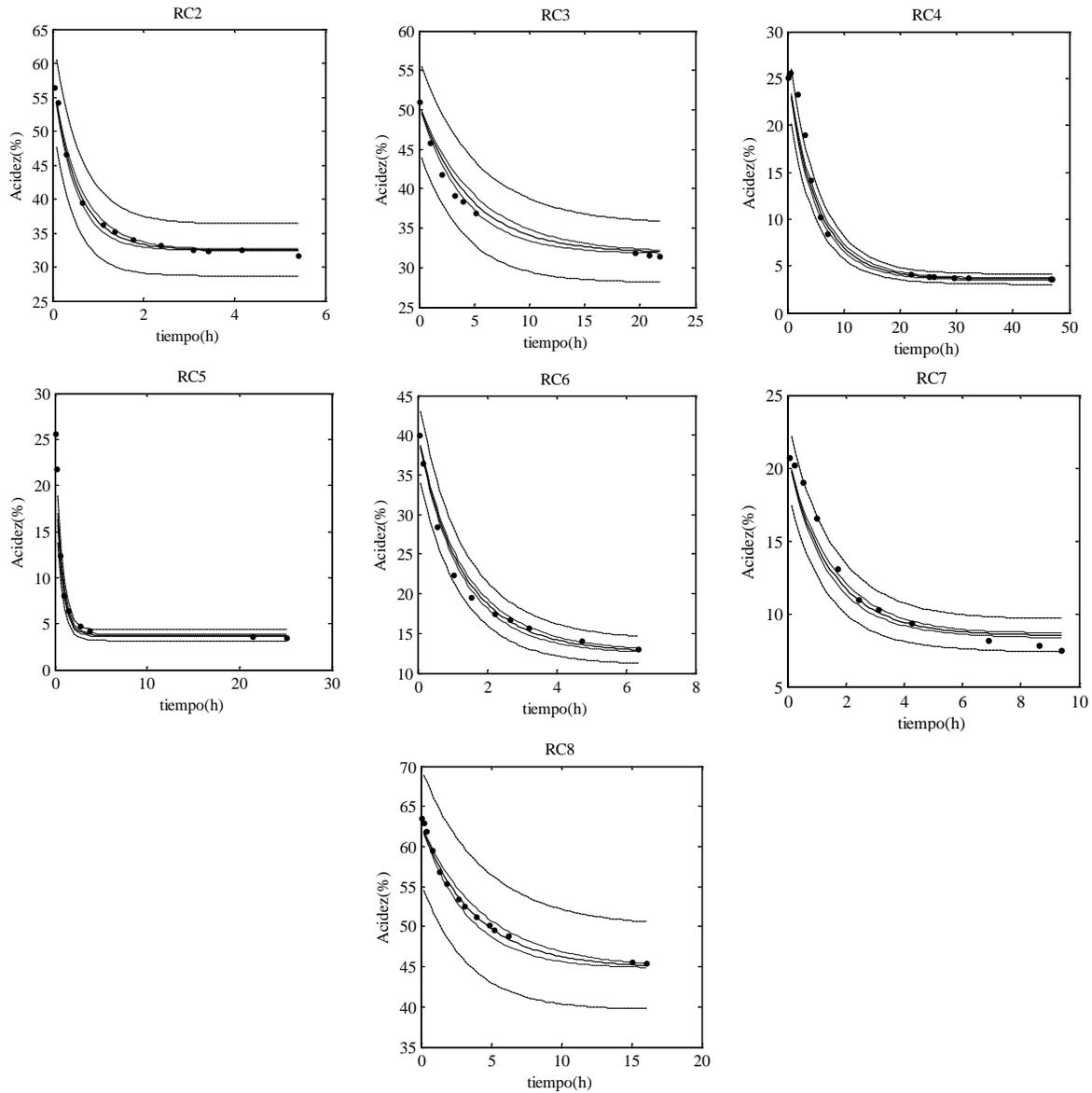


Figura 3.13. Datos experimentales y predicciones del modelo MC2x
 ● Datos experimentales, — Valor medio de la predicción, ...Intervalos de confianza del modelo, - -Intervalos de confianza para mediciones de acidez por titulación.

En consecuencia, la velocidad a la cual procede la reacción catalizada, expresada con relación a la masa seca de resina, puede describirse mediante la ecuación (3.24), donde la constante de equilibrio es igual a 5.0 y la constante de velocidad puede evaluarse mediante la ecuación (3.25).

$$r_{\text{het}} = \frac{k_{1,\text{het}} \times \left(X_{\text{HAc}} \times X_{\text{ROH}} - \frac{X_{\text{E}} \times X_{\text{W}}}{K_{\text{eq}}} \right)}{\left(1 + 0,0133X_{\text{HAc}} + 0,0444X_{\text{ROH}} + 0,0280X_{\text{W}} \right)^2} \quad (3.24)$$

$$\ln k_{1,\text{het}} \left\langle \frac{\text{mol}}{\text{h} \times \text{g}} \right\rangle = 0,034 - \frac{52,2}{0,008314} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{363,15} \right) \quad (3.25)$$

3.6 REACCIÓN CATALIZADA USANDO REACTIVOS INDUSTRIALES

Tal como se mencionó en el capítulo 1, dentro del contexto general de esta investigación, se desea aprovechar el aceite de fusel como fuente de alcohol isoamílico para el proceso de esterificación y síntesis del acetato de isoamilo. Por tal motivo, resulta de interés establecer las particularidades del proceso reactivo, en especial las características cinéticas, cuando se emplea ya no el alcohol isoamílico grado analítico, sino alcohol isoamílico obtenido directamente del aceite de fusel, el cual se denominará reactivo industrial. Este fue obtenido mediante un proceso específico de destilación desarrollado para tal fin por un proyecto de investigación liderado por el profesor Gerardo Rodríguez y también financiado por ECOPELROL-COLCIENCIAS.

Específicamente, se busca evaluar la validez de los modelos cinéticos desarrollados hasta el momento para representar la velocidad de la reacción de esterificación y establecer si da lugar a reacciones secundarias. Concomitante con este aspecto del estudio, se evalúa la reusabilidad del catalizador, profundizando en el efecto de la capacidad de intercambio de la resina sobre la velocidad de reacción y sus implicaciones para el uso del modelo cinético.

3.6.1 MATERIALES Y MÉTODOS

Una muestra de alcohol isoamílico obtenido por destilación de una muestra de aceite de fusel de un ingenio nacional, fue analizada por cromatografía gaseosa (Perkin-Elmer, detector FID) para su respectiva caracterización. Una muestra de alcohol isoamílico grado analítico (Merck) fue evaluada a las mismas condiciones de análisis para comparación. Se realizó el experimento cinético empleando una metodología semejante a la utilizada en los ensayos descritos en las secciones 3.4 y 3.5. Se realizó una prueba de reacción a una temperatura media de 90°C. Se empleó una relación de alimentación alcohol/ácido 1:2 y 5% en peso de catalizador (resina Amberlite IR-120), usando ácido acético grado analítico¹⁵. La reacción se llevó a cabo en el mismo montaje y con el mismo protocolo experimental y técnicas de análisis instrumental descritas previamente en la sección 3.4.1.

¹⁵ Al emplear un alcohol industrial prácticamente indistinguible del alcohol grado analítico y un ácido de alta pureza, se imitan las condiciones de producción industrial de un acetato para aplicaciones en perfumería y alimentos.

El experimento fue realizado por duplicado a las mismas condiciones, empleando en la segunda corrida la misma resina usada en la primera, de tal forma que se pudiera evaluar la reusabilidad del catalizador. La resina empleada en el primer experimento fue sometida a los siguientes tratamientos:

- Se sometió a acondicionamiento y se midió su capacidad de intercambio, previo a la primera medición cinética.
- Después de realizada la primera prueba cinética, la resina fue lavada con agua y secada en un horno a presión de vacío por 8 horas a 80°C.
- Con la resina seca, se procedió a medir su capacidad de intercambio nuevamente para identificar cambios en sus propiedades.
- La resina seca fue usada en la repetición del experimento sin más tratamientos.
- Una vez finalizada la segunda prueba cinética, la resina fue lavada con agua, secada y su capacidad de intercambio fue nuevamente establecida.

Para la validación del modelo cinético propuesto para la cinética de la reacción, se simuló el reactor batch, empleando dicho modelo cinético –considerando simultáneamente la velocidad de reacción homogénea y catalizada (ecuaciones (3.22), (3.23) y ecuaciones (3.24) y (3.25), respectivamente) para las mismas condiciones empleadas en los experimentos: carga inicial, volumen total de mezcla, temperatura y masa de resina seca, de tal forma que se pudiera realizar una comparación directa entre las predicciones y los datos experimentales.

3.6.2 RESULTADOS

El análisis por cromatografía de gases del alcohol isoamílico obtenido directamente del aceite de fusel, mostró que la muestra empleada corresponde principalmente a alcohol isoamílico (>99% w/w) con trazas de otros componentes no identificados, ni cuantificados. De aquí que quepa suponer que al emplear este reactivo industrial en el proceso de esterificación, se observe un comportamiento semejante al ya observado al usar el reactivo grado analítico, es decir, no se aprecie formación de ningún producto secundario por reacciones indeseadas. Esto a su vez fue confirmado al realizar pruebas de cromatografía a los productos de los ensayos cinéticos en los que se usó el reactivo industrial. En este caso no se identificó por cromatografía la formación de ningún producto secundario en niveles detectables.

La Tabla 3.15 presenta los resultados de la capacidad de intercambio de la resina medida antes y después de cada experimento.

Tabla 3.15. Mediciones experimentales de la capacidad de intercambio de la resina empleada en los experimentos cinéticos

Estado de la resina	Capacidad de intercambio (meq/g)
Antes del experimento 1	3.9
Después del experimento 1	3.6
Después del experimento 2	3.4

La resina experimentó cambios de apariencia después de ser usada para catalizar la reacción, según lo indica su cambio de color desde ámbar (nueva) hasta tornarse marrón (usada) y café oscuro (reusada). También se detectó una pequeña reducción del 6,5% de su capacidad de intercambio entre el estado inicial y el final de la primera prueba de reacción, y una subsiguiente reducción de 5,8% desde este punto hasta el final de la segunda corrida. Después de los dos ciclos de reacción la resina experimentó una reducción total del 12% de su capacidad de intercambio.

La reproducibilidad del experimento y los resultados se presentan en la Figura 3.14 mediante un diagrama de paridad en el que se representa la conversión del experimento 1 contra la conversión de la réplica del experimento (para los mismos valores de tiempo). El coeficiente de correlación de 0,9883 indica que estadísticamente los resultados son reproducibles. Aunque se observan desviaciones en los tiempos intermedios del experimento, estas se encuentran en el intervalo de las variaciones debidas a los errores aleatorios asociados con las mediciones. Esto puede atribuirse al hecho de que el cambio en la capacidad de intercambio de la resina entre los dos ciclos de reacción fue tan bajo, que las discrepancias que originan en la velocidad de reacción de ambos ensayos son más pequeñas que el error experimental. Los detalles del mecanismo de desactivación de la resina y la cinética del tal fenómeno están más allá de los objetivos de este estudio. Sin embargo, por lo observado se puede especular que la reusabilidad de la resina depende del número de ciclos de trabajo (mayores a dos) después de los cuales se haga necesaria una regeneración de la misma.

Finalmente, se procedió a la validación del modelo cinético de la reacción (considerando simultáneamente la velocidad de la reacción homogénea y heterogénea), comparando los datos experimentales del experimento 1 con las predicciones del comportamiento del reactor usando los modelos cinéticos correlacionados y las mismas condiciones experimentales.

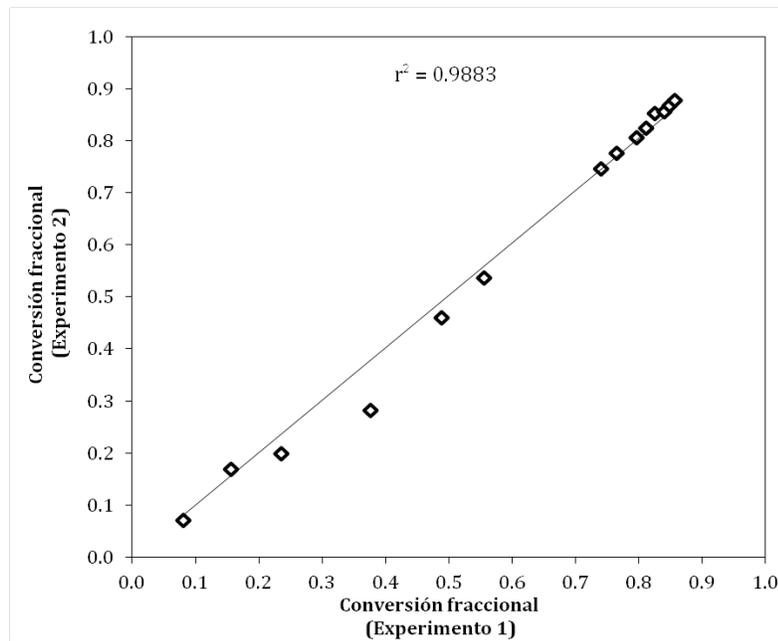


Figura 3.14. Diagrama de paridad entre la conversión de alcohol durante el experimento 1 contra la conversión de alcohol durante la réplica del experimento reutilizando la misma resina (para los mismos valores de tiempo de reacción).

Para tal efecto, debe considerarse que el modelo cinético fue desarrollado usando datos experimentales obtenidos empleando una resina con capacidad de intercambio de 4,7 meq/g, mientras que la resina usada en los experimentos aquí presentados tenía una actividad menor (Tabla 3.15). Esto conlleva a que el modelo cinético propuesto deba incluir un factor que considere la actividad (capacidad de intercambio) de la resina. Debido a que no se cuenta con un modelo de desactivación del catalizador, se propone como aproximación, multiplicar la velocidad de la reacción catalizada, ecuación (3.24), por un factor que considere el cambio relativo de la capacidad de intercambio (número de sitios ácidos), según lo expresa la ecuación (3.26):

$$r_{het_2} = \left(\frac{C_{in_2}}{C_{in_1}} \right) r_{het_1} \quad (3.26)$$

en la que C_{in} es la capacidad de intercambio, y r_{het} es la velocidad de reacción heterogénea; los subíndices 1 y 2 se refieren respectivamente al estado de la resina usada para los experimentos de la correlación del modelo (4,7meq/g) y al estado actual de la resina. Los resultados de las simulaciones del modelo cinético se comparan con los datos experimentales en la Figura 3.15, en donde se muestran los perfiles de concentración de las diferentes sustancias en función del tiempo.

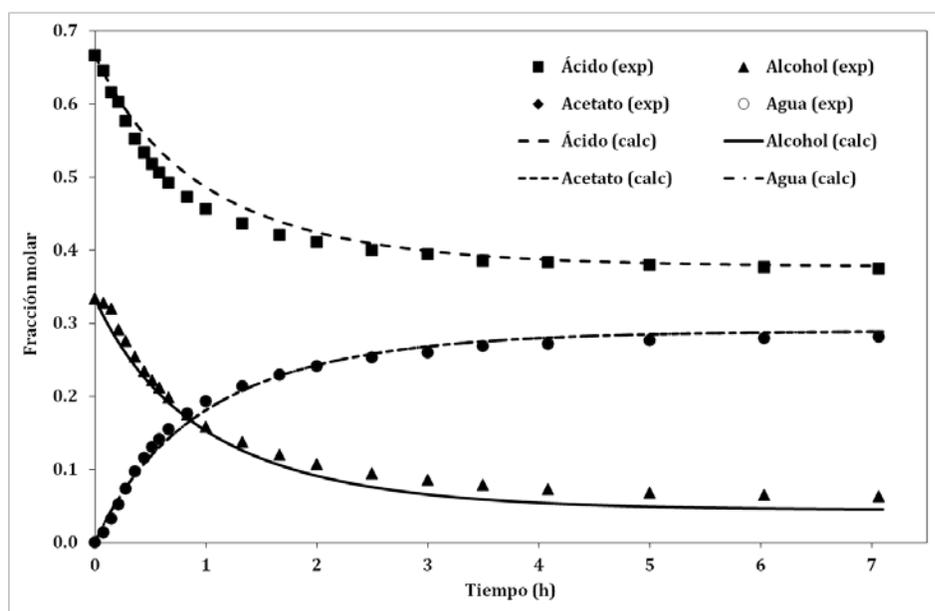


Figura 3.15. Comparación entre los datos experimentales de la cinética usando alcohol isoamílico industrial y las predicciones del modelo cinético propuesto.

La Figura 3.15 muestra una similitud considerable entre los datos experimentales y las predicciones del modelo. Su nivel de concordancia constituye una prueba de validación del modelo cinético en tanto que estos datos experimentales no fueron usados para el ajuste de sus parámetros. Las discrepancias observadas se pueden justificar considerando la incertidumbre propia del modelo y que se consideran de una forma burda los cambios de la capacidad de intercambio de la resina, los cuales en realidad ocurren gradualmente con el tiempo.

3.7 CONCLUSIONES

Después de identificar las características fenomenológicas básicas de la reacción de esterificación, tanto en condiciones autocatalíticas como al ser catalizada por una resina de intercambio catiónico, fue posible formular un conjunto de 36 modelos cinéticos posibles para la velocidad de la reacción homogénea y 8 modelos para la velocidad de la reacción heterogénea. En la formulación de estos modelos se consideró: la forma de evaluar la composición de la mezcla, el modelo de actividad a usar, la forma de calcular la constante de equilibrio, el valor del parámetro de autocatálisis, así como cuatro variantes de un modelo adsorción-reacción para la reacción catalizada.

Con base en valores disponibles en el Grupo de Investigación de TOF de varios catalizadores para la reacción bajo estudio, se escogió como catalizador heterogéneo para esta investigación la resina Amberlite IR-120. Los estudios de caracterización realizados muestran que la resina en su forma H^+ tiene una capacidad de intercambio total de 4,7 meq/g de resina seca, presenta una granulometría con diámetros medio cercano a las 700 micras, y tiene la siguiente afinidad por los solventes de la reacción

de esterificación bajo estudio: en base molar, alcohol isoamílico > acetato de isoamilo > ácido acético \approx agua.; esto último se pudo cuantificar en términos de mediciones de hinchamiento y equilibrios de sorción con mezclas binarias no reactivas.

Con base en criterios estadísticos se discriminó entre 36 variaciones consideradas a la ley de velocidad homogénea y se pudo probar que: (1) existe un efecto autocatalítico del ácido acético en la esterificación objeto del estudio y (2) la constante de equilibrio de esta reacción es función débil de la temperatura en el intervalo de 316-363 K. Se estableció una ley de velocidad en términos de fracciones molares (ecuaciones 3.22 y 3.23) y la constante de equilibrio del modelo igual a 5.0.

Entre los modelos ajustados para la reacción catalizada por la resina Amberlite IR-120, desde una perspectiva de congruencia fenomenológica, el modelo MC3n, basado en actividades (predichas a su vez con el modelo NRTL correlacionado en este trabajo), resulta ser el más congruente con las observaciones experimentales. El modelo MC3n presenta unos valores de sus constantes de adsorción que corresponden al orden de afinidad de la resina, excepto por el ácido acético, implicando un valor de la constante de equilibrio que es consistente con el calculado usando un modelo termodinámico consistente y predice las observaciones de los experimentos cinéticos con un error bajo y aceptable. Sin embargo, y considerando la perspectiva ingenieril, el modelo MC3n y el modelo MC2x (del tipo LHHW basado en fracciones molares) realizan predicciones de la velocidad de reacción que son, en términos prácticos, numéricamente indistinguibles y, en términos estadísticos, igualmente probables. Así, el modelo MC2x (ecuaciones 3.24 y 3.25) es elegido como ley de velocidad heterogénea para la reacción de esterificación con miras a su utilización en procedimientos de simulación.

Se efectuó un estudio cinético comparativo de la reacción de esterificación empleando ácido acético grado analítico y una muestra de alcohol isoamílico derivado del aceite de fusel. La caracterización por cromatografía gaseosa confirmó que este alcohol es muy semejante al alcohol grado analítico usado para los experimentos cinéticos en los que se apoyó la correlación del modelo cinético. No se identificaron en su composición cantidades importantes de otras sustancias que dieran lugar a subproductos.

Se realizó una prueba de validación de los modelos cinéticos propuestos usando los datos experimentales de un ensayo cinético en el que se empleó alcohol isoamílico derivado de aceite de fusel. A las condiciones del ensayo, se puede afirmar que el modelo cinético se valida y que puede ser usado para predecir la velocidad de reacción cuando se emplea alcohol isoamílico proveniente de aceite de fusel. Sin embargo, también se identificaron cambios en la apariencia de la resina y una reducción de aproximadamente 12% en su capacidad de intercambio después de dos ciclos de reacción. Esto sugiere que la resina pierde gradualmente su actividad con el uso y que en perspectiva de la investigación y para un correcto uso industrial, convendría realizar un estudio detallado del mecanismo y dinámica de su desactivación.

4. Síntesis de una membrana cerámica de sílice y su evaluación en la pervaporación de la mezcla reactiva de la esterificación del *Ácido Acético con Alcohol Isoamílico**

RESUMEN

La implementación de un proceso intensificado para la producción de acetato de isoamilo empleando membranas demanda la identificación de una tecnología apropiada, entre las diversas tecnologías existentes de separación con membranas. A su vez, se requiere la selección de una membrana con las características apropiadas para el proceso, entre las que se destacan el tipo de material, la selectividad y el flux. Con tales propósitos, a partir de un análisis de la literatura, en este capítulo se selecciona el uso de la pervaporación y a las membranas del tipo cerámico como más convenientes para el proceso bajo estudio. En este capítulo se presenta la síntesis y elaboración de una membrana cerámica de xerogel hidrofílico de sílice (SiO_2) que puede ser empleada para la remoción de agua durante el proceso de esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico. La membrana fue caracterizada por FITR-EDS corroborándose su carácter hidrofílico, mediciones de SEM permitieron analizar su morfología y la caracterización superficial y textural del material, usando el método BET, permitió determinar una porosidad de 37%, un área superficial de $518 \text{ m}^2/\text{g}$, así como una distribución de poros estrecha, con un máximo a 17 \AA , con un volumen de poro de $0.2686 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo que define al material como microporoso. Dicha membrana se evaluó experimentalmente a escala de laboratorio en la pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua con el objeto de determinar sus características de transporte de materia. Para ello se aplicó una metodología especialmente desarrollada para el estudio de mezclas multicomponentes y reactivas. La membrana preparada demostró ser selectiva a la permeación de agua, con una selectividad máxima de 250 y un flux máximo de agua de $2.1 \text{ kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, valores que están entre los más altos observados para membranas cerámicas en este tipo de procesos. Con el objetivo de contar con un modelo matemático que describa de forma confiable el desempeño de la membrana sintetizada y que pueda ser usado posteriormente en estudios de simulación del proceso intensificado, se realiza la correlación y discriminación entre varios modelos de permeación para la misma. Se determinó que un modelo de transferencia de masa multicomponente del tipo Dusty-Gas modificado para incluir la actividad de la fase retentada, resulta ser el más apropiado para describir el proceso de pervaporación de esta mezcla.

* Este capítulo ha sido parcialmente publicado en *Desalination and Water Treatment*, 51 (2013), 2377–2386, “Intensification of isoamyl acetate production: transport properties of silica membranes” por Osorio Viana et al.

4.1. INTRODUCCIÓN

En el marco general de esta investigación, orientada a la intensificación del proceso de producción de acetato de isoamilo mediante la aplicación de la tecnología de membranas, se requiere ahora centrar la atención en la identificación de un proceso de separación con membranas entre los diversos que existen (Baker, 2004; Fontalvo & Gómez-García, 2010), que resulte más apropiado. Una vez identificada esa tecnología, ella fija un conjunto de requerimientos para la operación de la membrana que, sumados a otras imposiciones dadas por los componentes a separar, determinarán la selección del material de la membrana más apropiada para el proceso en cuestión. Estas labores se realizan aquí apelando a una revisión en la literatura del estado de la aplicación de la tecnología de membranas en procesos de esterificación y al análisis comparativo del tipo de membranas empleadas hasta el momento.

Como se verá más adelante, la revisión bibliográfica indica que la pervaporación, aplicada para la remoción del agua de la mezcla, es la tecnología de membranas más conveniente para la intensificación del proceso de esterificación y que las membranas cerámicas son las más aptas para la tarea. Por ende, el objetivo será sintetizar y probar una membrana que resulte adecuada para el proceso de esterificación asistida por pervaporación. Para lograrlo, es necesario: (1) sintetizar el material y fabricar la membrana de acuerdo a técnicas experimentales apropiadas, (2) evaluar el flux y la selectividad de la membrana sintetizada para cada uno de los componentes mediante el desarrollo de experimentos de pervaporación, (3) correlacionar varios modelos de permeación a través de la membrana usando los datos experimentales de pervaporación, para seleccionar el que presente mejores capacidades predictivas y resulte más apropiado para los estudios de simulación.

4.2 SEPARACIÓN CON MEMBRANAS Y PERVAPORACIÓN

Una membrana puede definirse como una fase intermedia (sólida ó líquida) en un sistema, la cual mantiene separadas dos o más fases entre sí, es selectiva al transporte de diferentes sustancias químicas a través de ella y proporciona una interface de superficie desarrollada para el contacto entre las fases¹. La fase retenida se denomina retentato² y la fase que permea se denomina permeato. En la actualidad los materiales más comunes para la fabricación de membranas sintéticas pueden clasificarse en materiales poliméricos, cerámicos y metálicos o combinaciones de ellos (membranas compuestas). En casos especiales la membrana misma puede contener alguna actividad catalítica o incorporar en su estructura un catalizador.

La separación selectiva de una mezcla de sustancias químicas por medio de una membrana discrimina los compuestos con base en sus atributos físicos y/o

¹ En el caso en que la membrana se use como interface de superficie desarrollada, se trata de los llamados contactores de membrana, cuyo estudio no es objeto de esta investigación.

² Según la Real Academia de Lengua, la traducción más apropiada del inglés *retentate* es *retenido*.

químicos, tales como: el tamaño de las moléculas, su carga eléctrica o su solubilidad en el material de la membrana. En los procesos con membranas, el transporte de un compuesto puede ocurrir por varios mecanismos y la fuerza guía para el transporte de masa puede ser efectuada por gradientes de presión, concentración, temperatura, potencial eléctrico o potencial químico (Seader & Henley, 2006).

Existen tres parámetros importantes que miden las características de separación en una membrana: el flux, la selectividad y el tiempo de estabilización. El flujo de permeato por unidad de área de membrana o Flux, N_i , caracteriza la productividad de una membrana. Corresponde a la masa (moles) permeada por unidad de área en un tiempo determinado, como lo muestra la ecuación (4.1):

$$\frac{dn_i}{dt} * \frac{1}{A} \equiv N_i \quad (4.1)$$

A su vez, el flux se suele escribir como el producto entre un coeficiente de resistencia (π_i), al que también se le denomina permeanza³ del componente i , y una fuerza guía, según la expresión semiempírica:

$$N_i = \pi_i \times (\text{fuerza guía}) \quad (4.2)$$

La resistencia al transporte está determinada por la naturaleza de la mezcla a separar y de la membrana. Generalmente la permeanza (y por lo tanto el flux) es inversamente proporcional al espesor de la membrana, por lo que buena parte de la investigación en este campo está relacionada con los métodos de fabricación de membranas delgadas (del orden de 1-10 micras) sin defectos. La membrana ideal debe tener una alta selectividad y un flux alto en cuanto al componente a transportar, así como mínimo espesor y área para efectuar una separación dada.

En una membrana, la selectividad o factor de separación α_{ij} entre cada par de componentes i y j de la mezcla se define como:

$$\alpha_{ij} = \frac{Y_i}{Y_j} \bigg/ \frac{X_i}{X_j} \quad (4.3)$$

donde X es la fracción (molar o másica) en el retentado y Y es la fracción (molar o másica) en el permeato. La selectividad es semejante a la volatilidad relativa en destilación; la membrana ideal tiene un factor de separación infinito para i . Usualmente existe una relación entre el flux y la selectividad: cuando un factor se incrementa, el otro disminuye. Ambos factores son importantes para la evaluación del desempeño del proceso con membranas. Un factor que reúne las dos

³ También se usa el término permeabilidad; la permeanza corresponde al cociente entre la permeabilidad y el espesor de la membrana.

características es el índice de separación por pervaporación o *PSI* (del inglés *Pervaporation Separation Index*) que puede definirse como:

$$PSI_{ij} = N_i * \alpha_{ji} \quad (4.4)$$

La estabilidad de la membrana es la capacidad que ésta tiene de mantener las mismas condiciones de permeabilidad y selectividad durante largos periodos. Existen pocos estudios publicados acerca de la evaluación del desempeño de membranas en condiciones de operación transitorias (Yeom et al., 1999; Bausa & Marquardt, 2001; Casado, 2005). Durante las operaciones de separación, las membranas pueden necesitar lo que se conoce como "acondicionamiento", es decir, una adaptación dependiente del tiempo, de las propiedades de transporte y de las condiciones de operación. Es sabido que las membranas cerámicas presentan mayor estabilidad que las membranas poliméricas, dado que las primeras no experimentan el fenómeno de hinchamiento, característico de las segundas (Verkerk, 2003; Casado, 2005). En relación con las investigaciones experimentales de procesos con membranas, es necesario destacar que el tiempo de estabilización resulta ser una variable importante para el correcto análisis e interpretación de los datos obtenidos. De hecho, para la correcta caracterización del flux y de la selectividad de una membrana, es indispensable usar datos que se hayan obtenido en condiciones de estado estable, esto es, recopilados una vez la membrana haya superado el tiempo de inestabilidad.

Se han desarrollado diferentes tecnologías de separación con membranas, entre las que destacan la ósmosis inversa, ultrafiltración, microfiltración, pervaporación y permeación gaseosa (Baker, 2004; Li, 2007; Fontalvo y Gómez-García, 2010). Cuando la fuerza guía para la separación se puede evaluar por una diferencia de fugacidades a ambos lados de la membrana (una combinación de diferencias de presión, concentración y temperatura) el proceso de separación recibe el nombre de pervaporación, una contracción de los términos permeación y evaporación. En este caso, la mezcla a separar (retentato) se encuentra en fase líquida y el o los componentes que permean (permeato) se evaporan a través de la membrana (Figura 4.1).

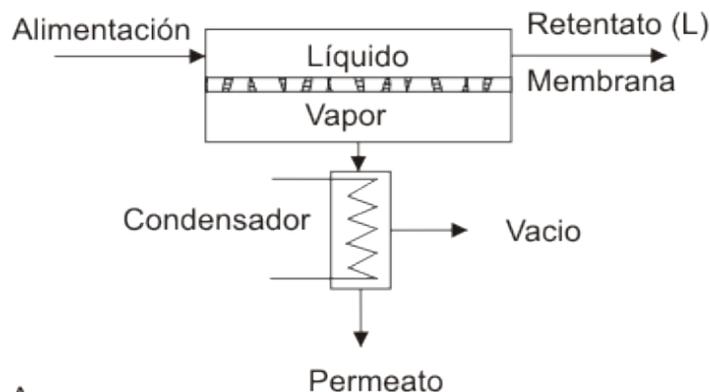


Figura 4.1. Esquema de un proceso de pervaporación.
Adaptado de Kujawski (2000).

Como la fugacidad de los líquidos varía más con la temperatura que con la presión, se puede aumentar la fuerza guía disminuyendo la presión en el permeato o aumentando la temperatura en el retentato, sin aumentar la presión en él⁴. Por ello, lo más común en pervaporación es que el permeato se encuentre a presión de vacío. Adicionalmente, debido al transporte selectivo a través de la membrana, en la pervaporación sólo se requiere la energía necesaria para evaporar los compuestos que permean, a diferencia de la destilación en donde la separación demanda la evaporación de toda la mezcla. Por esto sus consumos energéticos son significativamente menores. La energía para la evaporación de las sustancias que permean generalmente proviene de la energía interna del retentato, por lo que, en sistema adiabático (o no-isotérmico), este sufrirá un enfriamiento a medida que ocurre el proceso.

A diferencia de operaciones de separación como la destilación, en el caso de la pervaporación el proceso de separación no depende de las volatilidades relativas de reactivos y productos ni tampoco está limitado por el equilibrio entre las fases. Para ilustrar lo anterior, en la Figura 4.2 se representa un diagrama del equilibrio líquido-vapor para una mezcla hipotética del compuesto A (orgánico) y B (agua). En esta figura se representa la concentración del líquido contra la concentración del vapor en equilibrio.

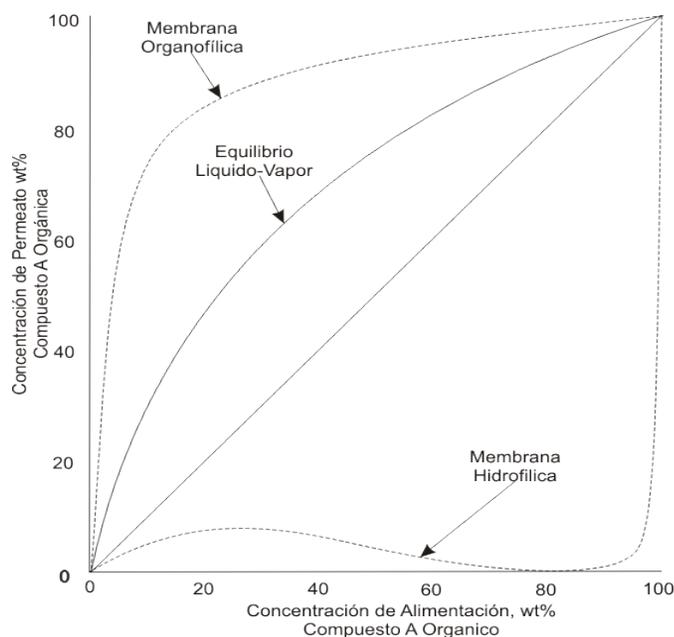


Figura 4.2. Diagrama de distribución del equilibrio líquido-vapor empleado en la destilación, junto al diagrama de separación por pervaporación, para una mezcla hipotética compuesta por A (orgánico) y B (agua).

⁴ Si la presión se aumenta en el retentato, es sólo para mantenerlo como un líquido. Esto es diferente de otras operaciones de separación por membrana, como la ósmosis inversa.

Entre mayor sea la diferencia de volatilidades entre ambos compuestos, más fácil será la separación por destilación. En el caso de la pervaporación, se puede emplear el mismo diagrama para representar la forma en la que ocurre el proceso cuando se usa una membrana afín al compuesto orgánico (organofílica) o una membrana selectiva al agua (hidrofílica). En dichos casos, la Figura 4.2 representa la concentración del alimento contra la concentración del permeato obtenido. De la comparación de las curvas se deduce que, tanto para la membrana organofílica como para la hidrofílica, la pervaporación permite obtener niveles de separación mayores que los logrados en la operación de destilación debido a que la primera no está limitada termodinámicamente.

La separación de mezclas por medio de barreras sólidas se remonta a 1906 con Kahlenberg, quien realizó observaciones cualitativas sobre la transferencia selectiva de hidrocarburos/alcoholes a través de una hoja de goma delgada. Pero fue hasta 1917 cuando Kober introdujo el término "pervaporación" en el *Journal of the American Chemical Society*, dando a conocer la posibilidad de emplear dicho fenómeno en procesos químicos. Kober demostró su aplicación al concentrar soluciones acuosas contenidas en bolsas de nitrato de celulosa (Kober, 1917; Farber, 1935).

La pervaporación es en la actualidad una de las tecnologías de membranas mejor posicionada a nivel industrial (Meindersma & Kuczynski, 1996; Wynn, 2001; Jonquières et al., 2002). Una de las primeras aplicaciones industriales fue propuesta por Schwob en 1946 para deshidratar una mezcla de alcoholes haciendo permear el agua a través de una capa de material celulósico (Cellophane⁵) hacia una corriente de aire. Luego, en la década de los 80, la pervaporación fue aplicada por primera vez a la deshidratación de la mezcla azeotrópica etanol/agua, concentrando el etanol de 95 a 99.2 wt. %. Desde entonces, la pervaporación se ha utilizado principalmente en la deshidratación de solventes orgánicos (Kujawski, 2000), problema industrial de gran importancia en especial por los altos costos de los procesos convencionales (como la destilación) usados para este tipo de separaciones. Como ilustración, en la Tabla 4.1 se comparan los costos de deshidratación de etanol azeotrópico por diferentes técnicas.

⁵ Material celulósico que hace aparición en 1900 y desde mediados de 1930 hasta hoy es manufacturado para empacar comidas.

Tabla 4.1. Comparación de costos en la deshidratación de etanol de 99.4 a 99.9 (porcentaje en volumen) por diferentes técnicas. Adaptado de Kujawski (2000)

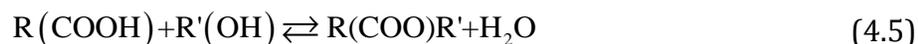
Servicios	Permeación con vapor (USD\$/ton)	Pervaporación (USD\$/ton)	Destilación con solvente (USD\$/ton)	Tamiz molecular (USD\$/ton)
Vapor	-	12,80	120,00	80,00
Electricidad	40,00	17,60	8,00	5,20
Agua de refrigeración	4,00	4,00	15,0	10,00
Solvente (<i>entrainer</i>)	-	-	9,60	-
Remplazar membrana y tamiz molecular	19,00	30,6	-	50,00
Costo total	63,00	64,00	152,60	145,20

En el caso de la permeación con vapor y la pervaporación, el mayor costo proviene de las membranas, mientras que en las demás tecnologías el factor predominante es el consumo de vapor y electricidad. En años recientes, se ha dirigido la atención hacia aplicaciones de la pervaporación en procesos con reacciones químicas, en especial para la producción de solventes, entre ellos los acetatos (Wynn, 2001; Kujawski, 2000) y la obtención de compuestos aromáticos (Baudot & Marin, 1997).

4.3 ESTADO DEL ARTE EN LA IMPLEMENTACIÓN DE MEMBRANAS PARA PROCESOS DE ESTERIFICACIÓN

4.3.1. PERVAPORACIÓN EN PROCESOS DE ESTERIFICACIÓN

La aplicación de la pervaporación en los procesos de esterificación implica dos etapas: la primera es la reacción química y la segunda es el proceso de separación. La primera etapa, donde se lleva a cabo la reacción entre un ácido orgánico y un alcohol, representada por la ecuación (4.5), está limitada por el equilibrio químico:



En la práctica, hay dos métodos para alcanzar altas conversiones: el primero es usando un exceso de uno de los reactivos; el segundo consiste en retirar uno de los productos simultáneamente a medida que se forma (Kujawski, 2000; Wynn, 2001; Verkerk, 2003). De esta forma se aprovecha el desplazamiento del equilibrio hacia la formación del producto según el principio de Le Chatelier (Rezai & Traa, 2008). Siguiendo los principios de la intensificación de procesos (Stankiewicz & Moulijn, 2004) al acoplar los fenómenos de separación y reacción se logra un proceso con menor consumo de energía y menor número de unidades de proceso. Por tal motivo ha sido explorado el uso de membranas acopladas a reactores, tanto de forma secuencial (*ex situ*) como en un mismo equipo (*in situ*) (Kujawski, 2000; Smith, 2005; Gómez-García et al., 2012; Collazos et al., 2013; López-Zamora et al., 2013).

La segunda etapa es la separación del acetato. Este tipo de mezclas tiene la particularidad de presentar, por ejemplo en reacciones con alcoholes de más de tres carbonos, equilibrios de fases y azeótropos que dificultan aún más la operación de separación (Capítulo 2). Tal hecho ha conducido a clasificar los acetatos en tres grupos (Kirk-Othmer, 1998): acetatos de volatilidad alta, como los de metilo y etilo, de bajo punto de ebullición que pueden ser removidos por destilación; acetatos de volatilidad media, como el de propilo y butilo (de bajo peso molecular) para los cuales existe la posibilidad de retirar gran cantidad de agua por destilación y una posterior formación de mezclas azeotrópicas entre el agua y el alcohol o el acetato; acetatos pesados de volatilidad baja, como son los de butilo y amílicos, para los cuales la remoción del agua ocurre en una mezcla azeotrópica alcohol/agua o acetato/agua/alcohol; la remoción de agua requiere de agentes externos para cambiar el punto de ebullición de la mezcla (p.e. destilación azeotrópica).

Una de las opciones más frecuentes en la industria para la separación de estos productos es la destilación. A modo ilustrativo, en la Figura 4.3 (A) se muestra la estructura básica de un proceso continuo de esterificación con tecnología convencional (proceso simplificado Eastman Chemical para la síntesis de metil acetato) para un sistema en donde el orden de volatilidades es ácido < acetato < agua < alcohol (Kirk-Othmer, 1998; Wynn, 2001; Stankiewicz, 2003). En este esquema, la separación de los productos se hace mediante un tren de columnas de destilación, las cuales deben operar a presiones diferentes para romper los azeótropos. La presencia de agua en la mezcla (en especial a altas concentraciones) es la principal responsable de la formación de múltiples fases y azeótropos (Capítulo 2). De modo que, si el agua es retirada a través de una membrana, la separación de los tres compuestos restantes se simplifica (Duque-Bernal et al., 2009). En la práctica, puede no ser viable retirar toda el agua formada en la reacción a través de una membrana (debido a que su selectividad hacia el agua no es infinita), pero se puede sustituir al menos una columna de destilación con una unidad de pervaporación acoplada al reactor, tal como se muestra en la Figura 4.3 (B) (Liu et al., 2005).

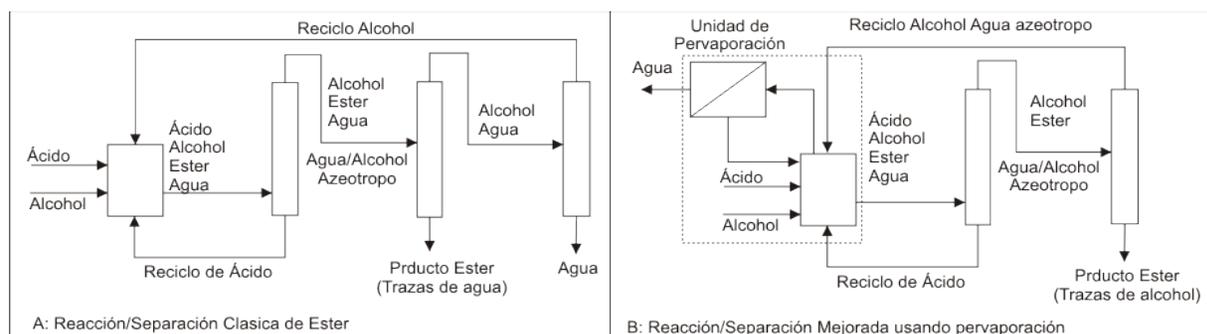


Figura 4.3. (A) Esquema convencional para proceso de esterificación. (B) Esquema de un proceso híbrido utilizando pervaporación. Se encierran en líneas punteadas las unidades de pervaporación y reacción para indicar que pueden adoptar varias configuraciones. Adaptado de Kujawski (2000).

Diversas investigaciones se han ocupado de la aplicación de la pervaporación a procesos de esterificación (esterificación asistida por pervaporación). Se han analizado diferentes reacciones de esterificación, el uso de diversos catalizadores y diferentes membranas. Con el objeto de delinear el panorama, de dichos estudios se consideran a continuación algunas de los aspectos más relevantes.

Estudios relacionados con la esterificación de ácido acético con etanol:

1. Waldburger & Widmer (1996) usaron membranas de polivinil alcohol (PVA) entre 50 y 85°C en un reactor tubular de membrana en continuo. Se determinó que el proceso con pervaporación requería un 75% menos de energía y un 50% menor costo de inversión y de operación que el proceso convencional por destilación.
2. Zhu et al. (1996) realizaron un estudio experimental y de simulación, usando una membrana compuesta polímero/cerámico de polieteramida/ γ -alúmina selectiva al agua.
3. Krupiczka & Koszorz (1999) realizaron un estudio experimental y de simulación, usando la membrana PERVAP® 1005. Se determinó que el modelo más apropiado para simular el proceso debe hacer uso de las actividades de la fase líquida y que el parámetro área de membrana/masa de mezcla es determinante en el desempeño del proceso.
4. Tanaka et al. (2001) realizaron un estudio experimental y de simulación, a 343 K y relaciones molares alcohol/ácido de 1.5 y 2, usando membranas de zeolita, logrando que la conversión alcanzara prácticamente el 100%, superando el valor de equilibrio.
5. Park (2004) evaluó la pervaporación de mezclas en equilibrio, usando membranas compuestas de polieteramida/ γ -alúmina, observándose que el agua presentó la permeancia más alta en todo el rango de condiciones experimentales y que los cambios de temperatura afectaban más al flux de ácido.
6. Das et al. (2007) prepararon membranas de polivinil alcohol entrecruzadas con ácido maléico y ácido cítrico, encontrando que era posible alcanzar conversiones de hasta 98% comparada con 60% para el reactor convencional a 90°C, gracias a que la membrana presentó buenas capacidades de separación de agua, siendo el orden decreciente del flux para agua, ácido, alcohol y acetato.
7. de la Iglesia et al. (2007) usaron membranas de zeolita inerte (mordenita y zeolita A), selectivas al agua, en un reactor de membrana continuo empacado con Amberlist-15. Las membranas de mordenita se mostraron con mayor resistencia al ambiente ácido de reacción por 5 días, mientras que la membrana de zeolita A se mostró inestable después de 1 día de exposición.
8. Figueiredo et al. (2008) usaron Amberlist 15 y 35 como catalizador y la membrana hidrofílica polimérica comercial PERVAP® 1000, así como una membrana catalítica fabricada por deposición de una capa delgada de pequeñas partículas en solución de polivinil alcohol sobre la membrana PERVAP®, encontrando que la relación volumen de reacción/área de membrana es un parámetro que debe ser controlado para lograr un desplazamiento del equilibrio químico. Dicho parámetro se relaciona con las velocidades de producción y remoción de agua. También se encontró un mejor desempeño usando la membrana catalítica, con un incremento del 60% en la conversión comparada con la obtenida usando la membrana sin actividad, esto debido a un mayor flux de agua en la primera.
9. Bhat & Aminabhavi (2009) usaron membranas de alginato de sodio rellenas con partículas de zeolita 4A a 70°C. Empleando un reactor batch, encontraron que la

zeolita facilita la permeación de agua y dificulta el transporte de ácido acético y etanol, alcanzándose así conversiones mayores al 90%.

10. Hasanoglu et al. (2009) estudiaron el proceso en el intervalo de 50-70°C, usando como catalizador tanto Amberlist-15 como ácido sulfúrico y membrana de polidimetilsiloxano (PDMS) selectiva al acetato. Se confirmó que el ácido es mejor catalizador que la resina, pero se destaca que la temperatura tiene un mayor efecto sobre la velocidad de remoción que sobre la velocidad de reacción y que entre mayor sea la velocidad de producción del componente a separar, mayor puede ser la velocidad de su remoción.
11. Wasewar et al. (2010) realizaron un estudio de simulación, comparando de forma exitosa sus resultados con valores experimentales reportados por Tanaka et al. (2001).
12. Khajavi et al. (2010) aplicaron membranas cerámicas de hidroxí-sodalita, la cual mostró ser absolutamente selectiva al agua y estable en condiciones ácidas, para la esterificación de ácido acético con etanol y con 1-butanol a 343 y 363 K. Se empleó Amberlist-15 como catalizador y relación de alimentación equimolar.

Estudios relacionados con la esterificación de ácido acético con butanol:

1. Xuehui & Lefu (2001) estudiaron experimentalmente y mediante simulación la esterificación con n-butanol, usando membranas compuestas de polivinil alcohol/poliacriló nitrilo y ácido sulfónico como catalizador, en un reactor de membrana batch a 363 K, encontrando una buena concordancia entre los resultados experimentales y la simulación gracias al desarrollo de un modelo simple con un parámetro ajustable de corrección para la permeabilidad del agua.
2. Liu et al. (2001) estudiaron experimentalmente en un reactor batch la esterificación del ácido acético con n-butanol usando membranas de polivinil alcohol y $Zr(SO_4) \cdot 4H_2O$ como catalizador, entre 60 y 90°C. Se definió como factor de acople de los procesos de reacción y separación la razón entre la velocidad de remoción y de producción de agua, el cual varía a lo largo del tiempo y depende de la relación área de membrana/volumen de mezcla. Dicho factor aumenta con el tiempo, con el aumento de la temperatura y de la relación de alimentación ácido/alcohol, pero muestra un comportamiento complejo en relación con la relación área/volumen del equipo.
3. Liu & Chen (2002) estudiaron mediante simulación la esterificación con n-butanol en presencia de $Zr(SO_4) \cdot 4H_2O$ y membrana compuesta de polivinil alcohol (PVA)/cerámico selectiva al agua, según los datos experimentales de Liu et al. (2001).
4. Kasaini et al. (2005) emplearon la membrana PERVAP 2201 selectiva al agua, para evaluar el flux de agua en la separación de la mezcla de esterificación en el intervalo 30-90°C. Se estudió la separación de las mezclas binarias butanol/agua, ácido acético/agua y butil acetato/agua, lo cual fue descrito mediante un modelo de transporte para la membrana con coeficientes de difusión dependientes de la concentración.
5. Wasewar et al. (2008) estudiaron mediante simulación la esterificación con n-butanol, comparando de forma exitosa sus resultados con valores experimentales reportados por Liu & Chen. (2002).
6. Korkmaz et al. (2009) estudiaron la esterificación con isobutanol usando membrana de polidimetil siloxano selectiva al acetato, en un reactor de membrana batch usando tanto ácido sulfúrico como Dowex 50W-X8 como catalizadores.

7. Zou et al. (2010) estudiaron mediante simulación la operación de un reactor batch acoplado con pervaporación para la producción de n-butil acetato, catalizada por $Zr(SO_4) \cdot 4H_2O$ y usando una membrana de PVA, teniendo en cuenta la no idealidad de la mezcla. Sus resultados fueron comparados con datos disponibles en la literatura por Liu & Chen (2002) y Zhu & Chen (1998).
8. Korkmaz et al. (2011) estudiaron la esterificación con isobutanol catalizada por Dowex 50W-X8, usando membranas de polidimetil siloxano (selectivas al acetato) y de polivinil alcohol (selectivas al agua), así como las membranas comerciales PERVAP® 1201, PERVAP® 2216 y Nafion® 117. La membrana PERVAP® 1201 mostró el mayor flux de agua y la mayor selectividad entre las membranas hidrofílicas, pero los mayores flux se obtuvieron con la membrana de polidimetil siloxano (PDMS).

Estudios relacionados con la esterificación de ácido láctico:

1. Benedict et al. (2003) estudiaron de forma experimental y mediante simulación la esterificación con etanol usando como catalizador Amberlist XN-1010 y la membrana PERVAP® 1005-GFT.
2. Budd et al. (2004) estudiaron la esterificación con etanol catalizada por ácido p-toluensulfónico, usando membranas en multicapas preparadas alternando polielectrólito catiónico (quitosano) y polielectrólito aniónico (poli-4-estireno-sulfonato) sobre zeolita A, con alta selectividad por al agua, las cuales se mostraron más estables bajo condiciones ácidas que las membranas de zeolita y capaces de soportar temperaturas más altas que las membranas de polielectrólito.
3. Benedict et al. (2006) investigaron la esterificación de los ácidos láctico y succínico con etanol, usando como catalizadores Amberlist XN-1010 y Nafion NR50 y dos membranas orgánicas (GTF-1005 y TexSep T1-b) con selectividad hacia el agua, ambas con una capa activa de polivinil alcohol soportada sobre una capa porosa de poliacrilonitrilo.
4. Ma et al. (2009) estudiaron la esterificación con etanol usando una membrana híbrida orgánico-inorgánico de quitosano-tetraetoxisilano selectiva al agua y Amberlist-15 como catalizador.
5. Delgado et al. (2009) estudiaron la pervaporación de la mezcla cuaternaria producto de la esterificación de ácido láctico con etanol, usando la membrana comercial PERVAP® 2201 selectiva al agua. Se determinó que el flux de permeación aumenta levemente con el aumento de la concentración de agua en el alimento mientras que permanece invariable al cambiar la concentración del ácido.

Estudios relacionados con otras reacciones de esterificación:

1. Assabumrungrat et al. (2003) estudiaron la síntesis de metil acetato a partir de metanol y ácido acético, usando Amberlist 15 como catalizador y membrana de polivinil alcohol (PERVAP® 2201), analizando la operación del reactor a 333 K y relación molar ácido/alcohol de 1/5, en los modos semibatch, flujo pistón y tanque agitado en continuo, tanto experimentalmente como mediante simulación. La membrana mostró tener gran selectividad hacia el ácido y el acetato y muy baja hacia el metanol. Se encontró que el reactor de flujo pistón es más favorable que el reactor de tanque agitado para ciertas condiciones de operación, lo que demuestra que el tipo de reactor afecta el desempeño debido a los cambios en las velocidades de producción y permeación.

2. Nguyen et al. (2003) estudiaron experimentalmente la esterificación asistida con pervaporación de n-propanol y ácido propiónico a 50°C y relación equimolar ácido/alcohol, usando membranas de intercambio iónico preparadas por mezcla de polivinil alcohol y un polímero iónico, la cual mostró alta actividad catalítica y alta selectividad hacia el agua.
3. Nemeč & van Gemert (2005) estudiaron mediante simulación (comparada con datos de la literatura) la esterificación entre ácido tartárico y etanol con Amberlist-15 y membranas cerámicas comerciales de SiO₂ (Pervatech) en un proceso batch, analizando tres configuraciones con niveles variables de acoplado de los procesos de reacción-pervaporación (paralelo, serie y multifuncional), concluyendo que para este caso el concepto de reactor de membrana no era viable debido a que no se aproxima a los requerimientos óptimos para la integración de ambos procesos, ya que esta reacción es demasiado lenta y requiere una carga de catalizador demasiado grande para ser dispuesta en un módulo de membrana comercial.
4. Sanz & Gmehling (2006a, 2006b) estudiaron experimentalmente y mediante simulación la esterificación de ácido acético con isopropanol usando Amberlist-15 como catalizador y usando la membrana PERVAP® 2201, selectiva al agua. Se encontró que el flux de permeato se incrementa con el contenido de agua en el alimento.
5. Lauterbach & Kreis (2006) reportaron la investigación experimental y teórica de la esterificación de ácido propiónico con 1-propanol, usando la membrana polimérica hidrofílica PERVAP® 2201D, en un sistema batch, con catalizador heterogéneo localizado en un reactor anexo de lecho fijo.
6. Inoue et al. (2007) lograron realizar el proceso de esterificación a baja temperatura (menor a 323 K) y alimentación estequiométrica, usando membranas de zeolita tolerantes al ácido. Se probaron diversas esterificaciones entre ellas: metanol/ácido acético, metanol/ácido hexanoico, etanol/ácido hexanoico, etanol/ácido benzoico, terbutanol/ácido acético y fenol/ácido acético.

Estudios relacionados con la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico

1. Castanheiro et al. (2006) emplearon membranas catalíticas de polivinil alcohol entrecruzadas con ácido sulfosuccínico para realizar la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico, analizando el efecto de las condiciones de la preparación de la membrana sobre la actividad catalítica y su desactivación con el uso. Se realizó la esterificación asistida por pervaporación a 80°C usando nitrógeno como gas de arrastre, evaluando los efectos de la actividad catalítica.
2. Fehér et al. (2009) estudiaron la producción enzimática de acetato de isoamilo usando lipasa *Candida antarctica* en un líquido iónico [bmim]PF₆. Se utilizó también adsorción del agua producida mediante una zeolita. En el mismo estudio se analizó la separación de la mezcla alcohol/agua/acetato usando una combinación de pervaporación y destilación osmótica usando la membrana PERVAP® 2256, la cual fue 100% selectiva al alcohol. Es de destacar que este estudio no corresponde en rigor a una esterificación ayudada por pervaporación.
3. En este contexto, cabe mencionar el interés que ha recibido el uso de membranas para la separación del aceite de fusel, en particular usando membranas de polivinil-alcohol con ácido poliacrílico para su deshidratación (Vauclair et al., 1997), así como

de la separación de mezclas etanol/agua/aceite de fusel usando membranas de polidimetil siloxano (Ferreira et al., 2001).

Estudios relacionados con el uso de membranas catalíticas:

1. Zhu & Chen (1998) evaluaron experimentalmente en un reactor batch el uso de una membrana catalítica compuesta de polivinil alcohol entrecruzada con glutaraldehído sobre un soporte cerámico poroso para la esterificación de ácido acético con n-butanol a temperaturas de entre 70-90°C. Como catalizador se usó $Zr(SO_4) \cdot 4H_2O$ inmovilizado sobre la capa activa de la membrana, la cual mostró ser selectiva al agua, y en menor proporción al ácido, luego al alcohol y menos selectiva al paso del acetato.
2. Bernal et al. (2002) estudiaron la esterificación de ácido acético con etanol usando una membrana catalítica de zeolita H-ZSM-5 selectiva al agua. Se encontró que la configuración de membrana catalítica presenta un mejor desempeño que la configuración donde la membrana y el catalizador se encuentran separados, esto dado que la reacción y la separación se integran a nivel microscópico ya que se reducen las resistencias difusionales. Se empleó alimentación estequiométrica y mezclas cuaternarias en equilibrio, así como helio como gas de arrastre en el permeato.
3. Peters et al. (2004) analizaron mediante simulación el uso de membranas catalíticas compuestas para la esterificación de ácido acético con butanol, en un reactor tubular de hollow fibers (fibras huecas), concluyendo que existe un espesor óptimo de la membrana para evitar limitaciones difusionales, el cual depende de la velocidad de reacción y de la permeabilidad de la membrana.
4. Peters et al. (2005) fabricaron membranas catalíticas compuestas por recubrimiento con una capa de zeolita H-USY sobre la superficie de una membrana de sílice, lo que permite una optimización independiente de las propiedades catalíticas y de permeación. y las probaron para la esterificación de ácido acético con 1-butanol removiendo el agua de la mezcla. Se probó que con esta configuración se puede superar la conversión que se alcanza en el mismo proceso que usa una membrana inerte (sin actividad catalítica) y la misma carga de catalizador suspendida en el líquido. Se destaca que es uno de los pocos estudios que empleó un sistema de escala industrial tipo hollow fiber con una gran relación área/volumen.
5. Peters et al. (2007) fabricaron membranas compuestas cerámica/polivinil alcohol sobre las que depositaron capas catalíticas de Amberlite-15 y las probaron para la esterificación de ácido acético con 1-butanol, removiendo el agua de la mezcla. Las membranas mostraron tener una actividad catalítica alta, semejante al catalizador no soportado, por lo que el proceso resultó estar limitado por la velocidad de remoción de agua en la membrana.

Estudios relacionados con procesos de esterificación asistidos por otras tecnologías de membrana

1. Okamoto et al. (1994) analizaron la esterificación de ácido oleico con etanol asistida por permeación de vapor a las temperaturas de ebullición de la mezcla (355 a 405 K) a presión atmosférica, usando membranas de poliamida. El proceso combinado mostró ser capaz de alcanzar conversiones completas en tiempos cortos de operación, lo cual se atribuyó a la alta velocidad de remoción de agua debido a su

mayor concentración en la fase vapor. La membrana también se mostró más estable debido a que está en contacto con los vapores, los cuales están constituidos por los componentes más volátiles (etanol y agua). En este caso la mezcla reactiva se encuentra en su punto de burbuja y los vapores son sometidos al proceso de permeación de vapor.

2. Jafar et al. (2002) probaron membranas de zeolita NaA para remover agua en el proceso de esterificación de ácido láctico con etanol mediante permeación de vapor, encontrándose rendimientos mejorados de la reacción y alta estabilidad de la membrana, debido a que no está expuesta a condiciones ácidas. Se encontró que es posible, como en el caso de la esterificación asistida por pervaporación, lograr superar la conversión de equilibrio, pero solo a ciertas condiciones de operación, dado que existe una relación compleja entre la relación de alimento, la temperatura de burbuja de la mezcla y la composición de los vapores. Esto añadido al hecho que la temperatura determina tanto a la velocidad de producción como de remoción en la membrana. Todo esto hace el proceso más complicado que al usar pervaporación.
3. Ameri et al. (2011) emplearon una membrana comercial de zeolita (NaA) en un sistema de permeación de vapor para deshidratar la mezcla durante la esterificación de ácido propiónico con isopropanol, usando Amberlist-15 como catalizador.
4. El-Zanati et al. (2011) realizaron estudios de esterificación de ácido acético con etanol a través de la adsorción de agua en una membrana funcionalizada que contenía injertos de poliestireno sulfonado que actúan como catalizador. Se encontró que después de cierto tiempo de operación la membrana se desactiva debido al agua adsorbida dentro de la membrana. Esta investigación no incluye ningún estudio de la separación en dicha membrana.

4.3.2 MEMBRANAS EVALUADAS EN PROCESOS DE ESTERIFICACIÓN

En un proceso de pervaporación, la membrana se elige de tal manera que presente afinidad hacia un componente clave. Según Kujawski (2000), las membranas utilizadas en pervaporación se pueden clasificar en tres grandes grupos, de acuerdo a su uso: (i) deshidratación de compuestos orgánicos, (ii) remoción de orgánicos en corrientes de agua o aire, (iii) separación de dos solventes orgánicos.

El grupo de mayor interés para el proceso de esterificación es el de deshidratación de compuestos orgánicos, donde la afinidad por el agua se debe a grupos químicos presentes en la cadena polimérica o estructura cerámica de la membrana. Algunos ejemplos de este tipo de membranas son: polímeros iónicos, polivinilalcohol (PVA), poliacrilonitrilo (PAN), polivinilpirrolidona (PVPD), xerogeles hidrofílicas (SiO_2) y zeolitas. Las membranas poliméricas para pervaporación han sido ampliamente estudiadas en la literatura (Shao & Huang, 2007; Xiao, 2007). En general, la selectividad de las membranas poliméricas hidrofílicas es variable en cuanto a la deshidratación de alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, entre otros líquidos. Las membranas cerámicas hidrofílicas exhiben propiedades físicas y químicas que no se observan en las poliméricas, tales como: su ordenada estructura microscópica en el caso de las zeolitas (lo que les confiere alta selectividad por tamizado molecular), bajos tiempos de estabilización, no presentan problemas de hinchamiento y poseen mayor resistencia química y térmica que las membranas poliméricas. Además, las membranas cerámicas no son susceptibles a ataques

microbiológicos, pueden ser reciclables y esterilizadas por vapor o autoclave (Verkerk, 2003; Casado, 2005). En esta perspectiva, las membranas cerámicas presentan una mayor rentabilidad, al poseer mejores características frente a las poliméricas. Además, por requerir menor tiempo de estabilización y tener mayor resistencia química y térmica, las membranas cerámicas exhiben propiedades más apropiadas para el proceso de esterificación. La Tabla 4.2 muestra algunas membranas utilizadas en esterificación o con sustancias propias de las esterificaciones.

En los procesos convencionales de esterificación, una dificultad importante radica en la separación de los productos. Obtener una mezcla ternaria, partiendo de un exceso de un reactivo, es difícil de lograr si a eso se le suma la complejidad de los equilibrios de fases entre el agua y las demás sustancias. Por ello desde el punto de vista termodinámico, la eliminación del agua facilitará el trabajo de separación (Lim et al., 2002). Es deseable pues tener un flux elevado de agua y flux bajos en los demás compuestos.

En los esquemas secuenciales *ex situ* reacción-pervaporación, la mezcla alimentada al pervaporador es el efluente del reactor y el pervaporador debe operar en condiciones similares a las de salida del reactor, a menos que se use un cambio térmico. En este tipo de esquema la mezcla que ingresa al pervaporador ha reaccionado lo suficiente para tener concentraciones elevadas de agua. En los esquemas *in situ*, la membrana y el reactor forman una sola unidad de proceso y la mezcla a pervaporar está exactamente a la misma temperatura y concentración a la que ocurre la reacción química, por lo que la composición de agua en el retentato se mantiene baja debido a que ésta puede ser retirada tan pronto se forma. Un requisito adicional que deben cumplir las membranas hidrofílicas, dada su ubicación en el esquema de proceso (*in situ*), es la alta tolerancia a las condiciones ácidas, donde el alimento puede ir desde una mezcla en exceso de alcohol (pH~4.5) pasando por alimentación estequiométrica (pH~3.5), hasta mezclas en exceso de ácido, disminuyendo así el pH tan cerca como el pH del ácido acético puro (pH~2).

Tabla 4.2. Tipos de membranas empleadas en procesos de pervaporación de mezclas de esterificación o submezclas del tipo ácido/alcohol/acetato/agua

Clase de Membranas	Nombre ó Composición	Uso reportado	Referencias
orgánicas comerciales	PERVAP® 2201	Esterificación <i>alcohol isopropílico con ácido acético</i> <i>Alcohol metílico con ácido acético</i>	(Assabumrungrat et al., 2003; Sanz & Gmehling, 2006)
	PERVAP® 2205	Mezcla binaria Agua-ácido acético	(Vauclair et al., 1997)
	PERVAP® 2510	Mezcla binaria Agua- alcoholes butílicos	(Assabumrungrat et al., 2003)
orgánicas fabricadas en laboratorio	Poli(vinil alcohol) (PVA) con ácido sulfosuccínico (SSA)	Esterificación alcohol isoamílico con ácido acético	(Castanheiro et al., 2006)
	Poli(vinil alcohol) (PVA) con Poliacrilonitrilo (PAN)	Mezcla binaria Agua-ácido acético	(Algezawi et al., 2005)
	Poli(vinil alcohol) con poli(ácido acrílico) (PAA)	Mezcla binaria Agua-alcohol isoamílico	(Vauclair et al., 1997)
	Poliamida (PAI)/polieteramida (PEI)	Mezcla Binaria deshidratación de Alcoholes de C1-C4	(YanWang et al., 2009)
inorgánicas fabricadas en laboratorio	Quitosano (CS) con tetraetoxisilano (TEOS) y Y-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS). (CS/TEOS-GPTMS),	Mezcla binaria Agua-Isopropanol	(Varghese et al., 2010)
	Zeolita T	Esterificación de Alcohol etílico con ácido acético	(Tanaka et al., 2001)
	MOR	Esterificación de Alcohol etílico con ácido acético	(de la Iglesia et al., 2007)
	Zeolita A	Esterificación de Alcohol etílico con ácido acético	
	Zeolita NaA	Esterificación de Alcohol etílico con ácido acético	(Jafar et al., 2002)
	γ-Alúmina	Mezcla binaria IPA-Agua	(Cuperus & van Gemert, 2002)
		Mezcla binaria Metanol-H ₂ O Etanol-H ₂ O IPA-H ₂ O	(van Gemert & Cuperus, 1995)
	α-Alúmina /Sílice		
	α-Alúmina /Sílice/zirconio		
	α-Alúmina /Sílice/zirconio	Mezcla binaria IPA-H ₂ O	(Sekulić et al., 2002)
α-Alúmina /Sílice/zirconio			
híbridas fabricadas en laboratorio	Poli(vinil alcohol) (PVA) con soporte cerámico	Mezcla binaria Agua-Butanol	(Peters et al., 2006)

Por otra parte, las membranas organofílicas (como el polidimetil siloxano) pueden ser usadas para remover el acetato (y no el agua) a medida que procede la reacción de esterificación. Sin embargo, la membrana organofílica tiene generalmente también la capacidad de retirar los reactivos (que son sustancias orgánicas). No existen membranas organofílicas lo suficientemente selectivas para separar mezclas de componentes orgánicos (Shao & Huang, 2007). Por esta razón, los procesos que emplean estas membranas están basados en esquemas diferentes a los empleados

con membranas hidrofílicas, pues el módulo para remover el acetato se encuentra acoplado con un decantador (Kujawski, 2000; Smith, 2005). Por ejemplo, un tren de destilación se utiliza para remover el acetato, lo que deja una mezcla ternaria agua/alcohol/ácido; eventualmente, dicha mezcla puede ser llevada a un separador de fases donde se produce una fase rica en agua, la cual se purifica mediante pervaporación usando una membrana organofílica. En otra variante, una columna de destilación reactiva es usada para producir el acetato: la corriente de cima es llevada a un decantador y posteriormente a un pervaporador, donde el retentado es el agua que se retira de la columna y el permeado, rico en las sustancias orgánicas, se recircula a ella (Liu et al., 2005). En general, este tipo de esquemas requiere pues de un módulo de pervaporación cuyo alimento es una fase acuosa obtenida a su vez en un separador de fases líquido-líquido. Nótese que estas membranas deben tolerar condiciones menos ácidas que las membranas hidrofílicas.

4.3.3 SELECCIÓN DE LA MEMBRANA PARA EL PROCESO DE ESTERIFICACIÓN BAJO ESTUDIO

A partir de la revisión bibliográfica realizada en la sección 4.3.1 sobre los procesos de esterificación asistidos por membranas, se puede concluir que la pervaporación es la tecnología mejor perfilada para ese tipo de procesos; se puede concluir además que las membranas poliméricas son las que más han sido aplicadas, siendo menor el número de investigaciones que han usado membranas cerámicas. Sin embargo, se puede afirmar que en ambos casos los resultados han sido exitosos para mejorar el rendimiento de las reacciones de esterificación. También se destaca que la gran mayoría de los estudios disponibles han empleado membranas hidrofílicas, como se desprende de lo discutido en la sección 4.3.1 y por las razones expuestas en la sección 4.3.2.

Aunque las membranas poliméricas han presentado en general buena selectividad hacia el agua en la pervaporación de las mezclas de los procesos de esterificación, así como valores del flux acordes con los requerimientos impuestos, en especial por la necesidad de alcanzar un valor adecuado de la relación área de membrana/volumen de mezcla, la desventaja reportada más importante de las mismas (en especial con miras al desarrollo de un proceso industrial) es su baja estabilidad a altas temperaturas y al ambiente ácido de reacción. Esto, junto con las mejores ventajas técnicas discutidas en la sección 4.3.2 para los procesos que hacen uso de membranas hidrofílicas (en los cuales la membrana opera en un ambiente más ácido que en los procesos con membranas organofílicas), deriva en la decisión de que la membrana seleccionada para el proceso de esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico es una del tipo cerámico, por su alta resistencia térmica y química al ambiente ácido. La opción de usar una membrana catalítica o compuesta para esta aplicación queda descartada ya que las mismas no se encuentran disponibles aun a nivel comercial y a que su desarrollo se encuentra fuera de los objetivos de la presente investigación.

De entre las membranas cerámicas evaluadas para procesos de esterificación asistida por pervaporación, la revisión de la literatura muestra que se han usado

principalmente las zeolitas (Tanaka et al., 2001; de la Iglesia et al., 2007; Inoue et al., 2007), seguidas de las membranas de hidroxí-sodalita (Khajavi et al., 2010), y las membranas de sílice (Nemec & van Gemert, 2005). Entre éstas, las membranas de zeolita se encuentran disponibles en el comercio pero muestran poca resistencia al ambiente ácido de reacción (a menos que se proceda a su modificación química); la membrana de hidroxí-sodalita se destaca por presentar una selectividad infinita hacia el agua, característica ideal, pero adolcen de su novedad, ya que no se encuentran aún disponibles en el comercio. Por su parte, las membranas de sílice han sido ampliamente estudiadas, comercializadas y usadas en la industria, presentan buena resistencia a condiciones ácidas y se han probado de forma exitosa a la deshidratación de diversas mezclas orgánicas (Cuperus & van Gemert, 2002; Sekulić et al., 2002). El grupo de investigación responsable del presente estudio ha ganado experiencia en el uso de estos materiales (v.g., Duque-Salazar, 2013); adicionalmente solo se encontró un estudio reportado de su uso en procesos de esterificación (Nemec & van Gemert, 2005), por lo que resulta de interés evaluar más sus posibilidades para este tipo de procesos. Lo anterior conduce a la selección de una membrana de sílice para la realización del proceso de esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico asistido por pervaporación.

Las membranas microporosas de sílice (SiO_2) son amorfas y se aplicaron de forma exitosa por primera vez para un proceso de permeación gaseosa en 1989, cuando para su preparación la técnica de sol-gel (Uhlhorn et al., 1989). También pueden ser sintetizadas usando la técnica de deposición química de vapor (CVD de su sigla en inglés), la cual requiere alta inversión de capital y condiciones de sumo control (Li, 2007). Con la técnica de sol-gel es posible obtener membranas de sílice con tamaños de poro que oscilan entre 1 y 20 nm. Dado que los tamaños aproximados de las moléculas involucradas son: ácido acético (5 Å), alcohol isoamílico (8 Å), acetato de isoamilo (9 Å) y agua (1.5 Å), se puede especular que este tipo de membrana microporosa ofrecería no sólo una buena selectividad hacia el agua, debido a su naturaleza hidrofílica, sino también al rechazo, por exclusión de tamaño, de las moléculas más grandes de la mezcla, en especial el alcohol y acetato de isoamilo

(sin olvidar que no es el único factor que afectará la selectividad de la membrana). Los tamaños de las moléculas fueron evaluados usando teoría de densidad funcional (DFT de su sigla en inglés) con el software online *Jmol* disponible en *Chemical Education Digital Library*, como se ilustra en la Figura 4.4 para la molécula de acetato de isoamilo.

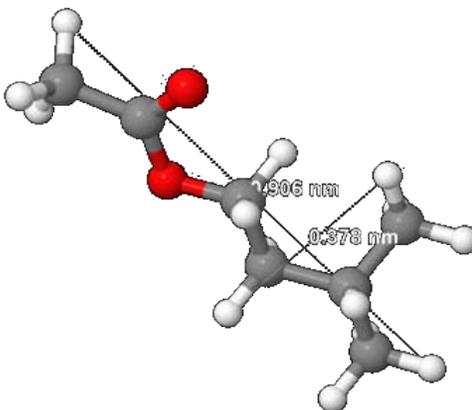


Figura 4.4. Representación de la molécula de acetato de isoamilo en su forma computada de mínima energía a 298 K, de acuerdo a la Teoría de Densidad Funcional (DFT), mostrando las distancias aproximadas a lo largo de sus dos ejes principales.

4.3.4 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS HIDROFÍLICAS

La preparación de una membrana usualmente involucra dos etapas: la primera implica usar o fabricar un soporte macroporoso, el cual puede recibir algún pretratamiento con el fin de disminuir el tamaño de poro, y la segunda es la deposición sobre dicho soporte de la capa selectiva o membrana. El soporte juega el papel fundamental de proporcionar resistencia mecánica a la membrana, por lo que presenta un espesor significativamente mayor que el espesor de la membrana, pero ofrece una resistencia mínima al transporte de materia. Como soportes se emplean diversos materiales, entre ellos metales, óxidos o vidrios (Burggraaf & Cot, 1996). En algunas oportunidades, particularmente en el caso de membranas cerámicas, se requiere la fabricación de una capa mesoporosa intermedia entre el soporte y la capa selectiva para asegurar la adherencia entre ambas, ya que principalmente las diferencias en sus porosidades dificultan la unión⁶.

La segunda etapa (fabricación de la capa selectiva) puede estar basada en la utilización de materiales como las zeolitas, óxidos de silicio o de zirconio y sílice⁷. Entre los métodos de preparación empleados se encuentran el de fase hidrotermal líquida in-situ, crecimiento secundario de semillas y el de gel seco (Mallada & Menéndez, 2008). Las membranas cerámicas microporosas más utilizadas en pervaporación son las membranas de sílice (SiO_2). El método más común reportado en la literatura para prepararlas es el método sol-gel (Figura 4.5) que consiste en la hidrólisis y condensación de precursores orgánicos y organometálicos (Li, 2007;

⁶ Otros factores como diferencias en el punto isoeléctrico de ambos materiales puede dificultar la unión.

⁷ Aquí se trata de los materiales y métodos para la síntesis de membranas cerámicas microporosas amorfas, pero no se discute sobre las membranas cerámicas cristalinas ni sobre las densas.

Niederberger & Pinna, 2009). Con la técnica sol-gel es posible controlar el tamaño de poro y modificar la composición química de la membrana, mezclando distintos óxidos para manipular sus características superficiales (Brinker & Schere, 1990).

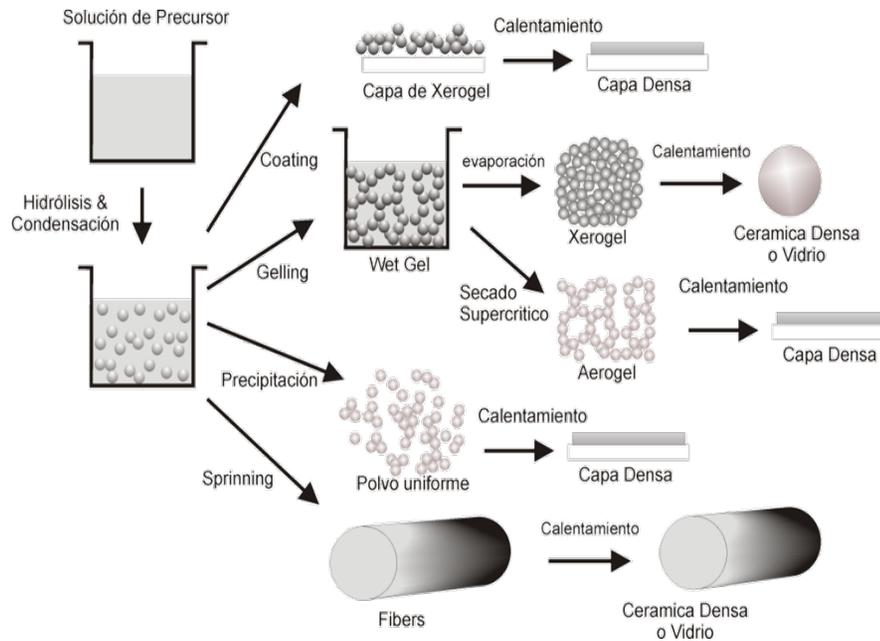


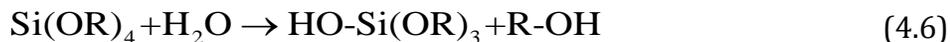
Figura 4.5. Esquema de las rutas del proceso sol-gel más utilizadas para preparar membranas micro porosas, adaptada de Niederberger & Pinna (2009).

El método recibe el nombre de sol-gel por combinación de dos términos: sol, denominación de un coloide⁸ en el que la fase continua es un líquido y la fase dispersa es un sólido, y gel, denominación del coloide que tiene como fase continua un sólido y como fase dispersa un líquido; el método se basa precisamente en la fabricación de un sol con el material precursor, el cual se transforma en un gel al depositarse sobre el soporte (gelación). El término xerogel hace referencia a un sólido formado a partir de un gel que se ha secado sin encogerse debido a la evaporación del solvente (fase dispersa). Existen dos rutas principales para preparar una membrana por el método sol-gel: en la ruta coloidal se mezcla una sal metálica con agua para formar el sol y luego se transforma en un gel coloidal; en la ruta polimérica, se mezcla un precursor órgano-metálico con un solvente orgánico para formar el sol y luego se transforma en un polímero gel. Mediante esta última ruta se controla el tamaño de poro mediante el grado de ramificación del polímero inorgánico; un bajo grado de ramificación resulta en poros más pequeños y un alto grado en poros más grandes.

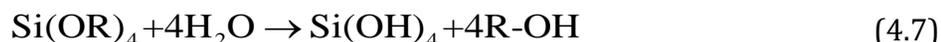
⁸ Partículas dispersas en una fase, con un tamaño lo suficientemente pequeño para experimentar movimiento Browniano, esto es, entre décimas de Angstrom y unas cuantas micras.

La transformación del sol en el gel requiere de una etapa de secado, por medio de la cual se evapora la fase líquida del sol y que determinará la microestructura final del material. Después, en un proceso de calentamiento a mayor temperatura se termina de eliminar la fase líquida y se promueven las reacciones de polimerización y por último se realiza un sinterizado (calcinación), para mejorar las propiedades mecánicas y la estabilidad de la estructura mediante densificación y crecimiento de granos (Li, 2007).

Las membranas cerámicas de sílice pueden ser obtenidas usando tetra-etil-orto-silicato (TEOS) como precursor del xerogel hidrofílico. El TEOS es uno de los alcóxidos⁹ más estudiados como precursor del proceso sol-gel; de fórmula $\text{Si}(\text{OR})_4$ en donde R es el grupo alquílico C_2H_5 , este alcóxido reacciona rápidamente con agua (hidrólisis), proceso en el cual el ion hidroxilo se une al átomo de silicio según la reacción:



Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador (ácido o base) presente, la hidrólisis puede seguir reemplazando los grupos OR por grupos OH, hasta obtenerse como resultado final la reacción:



Las especies intermedias que se forman durante las reacciones de hidrólisis parcial pueden a su vez unirse mediante una reacción de condensación para formar un enlace de siloxano (Si-O-Si), según las reacciones:



De esta forma se realizan las reacciones de polimerización, que dan lugar a redes de enlaces siloxano que forman estructuras en una, dos o tres dimensiones, acompañadas por la formación de agua y ROH. Debido a que el TEOS es un monómero tetrafuncional (puede formar cuatro enlaces en direcciones diferentes), dadas las condiciones para una hidrólisis completa del monómero, se pueden crear estructuras poliméricas altamente ramificadas. La reacción de hidrólisis está influenciada por tres factores que requieren especial atención (Brinker & Schere, 1990; Duque-Salazar, 2011): (i) el pH, que está ligado al punto isoeléctrico del material y que influencia su disolución; un inadecuado acondicionamiento del pH da lugar a la formación de un material que no cumplirá con las características y especificaciones

⁹ Compuestos del tipo ROM, siendo R un grupo alquilo, O un átomo de oxígeno y M un ion metálico u otro tipo de catión

deseadas para lograr una deposición apropiada; (ii) el catalizador, el cual debe ser afín al pH deseado, con el fin de promover la reacción y permitir la formación del material; (iii) la relación de agua necesaria para que se lleve a cabo la reacción, puesto que el sistema TEOS/Agua es inmiscible, lo que hace necesario la adición de un solvente como etanol. El paso final, después de la síntesis del material de la membrana, es la fabricación de la capa de membrana misma. Aunque existen diferentes técnicas de fabricación de acuerdo al tipo de módulo que se vaya a usar, para soportes tubulares se ha empleado comúnmente la técnica de deposición por inmersión ó dip-coating, la cual consta de los siguientes pasos:

- **Inmersión:** Introducción del soporte cerámico en la solución precursora.
- **Emersión:** Extracción del soporte cerámico a velocidad constante.
- **Secado:** Tiempo en el cual el soporte y la película depositada afirman su unión superficial debido a la evaporación de los solventes involucrados.
- **Calcinación:** Operación por la cual se realiza la reducción del material depositado, con el fin de obtener estructuras y características específicas.

De esta forma se obtiene una membrana cuya capa selectiva se encuentra en la superficie externa del soporte tubular. Cabe resaltar que los cambios en la velocidad de emersión se reflejan en el espesor de la membrana y los cambios en la temperatura de secado y calcinado, junto a las velocidades de calentamiento y enfriamiento, tienen un efecto en la porosidad y rugosidad final del material. También el número de veces que se repite el procedimiento tiene influencia sobre las características finales de la membrana (espesor), pero es común fabricar varias capas superpuestas para reducir la posibilidad de defectos.

4.3.5 MODELOS DE PERMEACIÓN PARA MEMBRANAS CERÁMICAS

Para comprender los procesos de separación con membranas y poder predecir la separación que ésta ofrece, se debe considerar la descripción de los fenómenos de transferencia de masa en estos materiales. En una operación de pervaporación, el interés está en obtener alta selectividad y flux. No obstante, por lo general, mientras más alta es la selectividad, menor es el flux, por lo que es pertinente tener un equilibrio entre ambos factores según los requisitos y requerimientos deseados. De allí se deriva el interés por disponer de un modelo de permeación confiable que ayude a encontrar las condiciones de operación más favorables del proceso de pervaporación.

Existen diferentes teorías que describen el transporte de masa en sistemas multicomponentes (Taylor & Krishna, 1993; Vonk, 1994). Por las características de las membranas cerámicas, el transporte de masa debe describirse por medio de la teoría de transporte a través de medios porosos (de Lange et al., 1995; Gavalas, 2008; Hibbe et al., 2011). Entre las opciones disponibles se cuentan: (1) el modelo basado en los conceptos de difusividad de Knudsen y un modelo de transporte multicomponente que puede estar dado por la ley de Fick (Casado et al., 2008), (2) el

modelo de Maxwell-Stefan Simplificado (M-S) (Krichna & van den Broeke, 1995; Krishna & Wesselingh, 1997) o (3) un modelo más extenso que a su vez abarca al modelo M-S, denominado Dusty Gas (Taylor & Krishna, 1993; Krishna & Wesselingh, 1997; Casado et al., 2008). Estos se explican a continuación.

Difusión molecular efectiva: en un medio poroso el fenómeno de transporte difusivo debe estar ligado a las características de tortuosidad y porosidad del material. Por un lado, debe considerarse la difusión molecular, caracterizada por la difusividad molecular D_{ij} , que muestra una dependencia con la temperatura según una expresión del tipo Arrhenius:

$$D_{ij} = D_{ij_0} * e^{-\left(\frac{E_d}{RT}\right)} \quad (4.10)$$

Por otra parte, la difusividad de Knudsen considera el diámetro del poro y el peso molecular del compuesto. Su cálculo se realiza mediante la ecuación (4.11):

$$D_{Kn} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} d_p \quad (4.11)$$

En conjunto, la difusividad efectiva involucra, además de la difusión molecular y la difusión de Knudsen, la porosidad (ε) y la tortuosidad (τ) del material según la ecuación (4.12) (Seader & Henley, 2006):

$$D_{ij}^e = \frac{\varepsilon}{\tau} \left[\frac{1}{(1/D_{ij}) + (1/D_{Kn})} \right] \quad (4.12)$$

Ley de Fick: es un modelo de difusión molecular que expresa la relación entre el flux y una fuerza guía (gradiente) para la transferencia de masa. Esta expresión es de uso frecuente en sistemas binarios y está dada por la ecuación (4.13):

$$N_i = -c_i m_i \frac{d\mu}{dl} = -c_i m_i RT \frac{d \ln(a_i)}{dl} = -c_i D_{ij} \frac{d \ln(a_i)}{dl} \quad (4.13)$$

Modelo de Maxwell-Stefan (M-S): involucra las interacciones que ocurren durante la difusión de una mezcla multicomponente y puede representar los efectos generados debido a ello, lo que no es posible mediante otras teorías. Este modelo viene dado por la ecuación (4.14):

$$-\frac{c_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu = \sum_j^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{D_{ij}} \quad (4.14)$$

Modelo de Dusty Gas: se deriva del modelo M-S e incorpora de forma explícita la presencia del material poroso o semipermeable (la membrana) considerado como un componente adicional del sistema, el cual se encuentra fijo en el espacio; también permite considerar las fuerzas externas como los gradientes de presión. Su formulación es la siguiente:

$$-\frac{c_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu - \frac{c_i}{RT} \bar{V}_i \nabla P = \sum_j^n \frac{x_j N_j - x_j N_i}{D_{ij}} + \frac{x_m N_i}{D_{ik}} \quad (4.15)$$

Relación termodinámica: relaciona el flux como el producto de un factor de resistencia a la transferencia de masa y una fuerza guía (ecuación (4.2)), que en el caso de un proceso de pervaporación viene dada como un gradiente de fugacidad entre las fases de retentato y permeato, según la expresión:

$$N_i = \frac{\hat{P}_{mi}}{l} \left(x_i \gamma_i \hat{f}_i - y_i \hat{\phi}_i P \right) \quad (4.16)$$

donde la permeanza \hat{P}_{mi} , se puede representar según una ley del tipo Arrhenius:

$$\frac{\hat{P}_{mi}}{l} = D_{mi_0} * e^{\frac{E_{ami}}{RT}} \quad (4.17)$$

El término pre-exponencial de la ecuación (4.17) puede a su vez representarse por una función tipo Arrhenius en función de la actividad (a_i) del componente en la fase líquida del retentato, modificando la propuesta de Berendsen et al. (2006)¹⁰, según la expresión:

$$D_{mi_0} = D'_{mi_0} \exp\left(\sum B_{mi} * a_i\right) \quad (4.18)$$

donde B_{mi} es un parámetro que considera las interacciones moleculares existentes entre las sustancias consigo mismas y con la membrana durante el proceso de transporte. De esta manera se considera que el proceso de transporte dependerá de las propiedades (actividad) de las sustancias en el interior de la membrana y, debido a que éstas son no-medibles, la ecuación (4.18) funciona al modo de una corrección.

4.4 SÍNTESIS Y ELABORACIÓN DE LA MEMBRANA

La fabricación de la membrana para la remoción de agua de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, consta de dos pasos: el primero es la síntesis y deposición de capas de γ -alúmina sobre un soporte cerámico comercial tubular, las cuales sirven como medio de soporte intermedio; el segundo paso es la síntesis y deposición del xerogel hidrofílico de sílice (capa selectiva). La Figura 4.6 ilustra la estructura de la membrana una vez terminada. Su preparación se detalla a continuación.

¹⁰ La expresión originalmente propuesta hace uso de las concentraciones y no de las actividades del retentato.

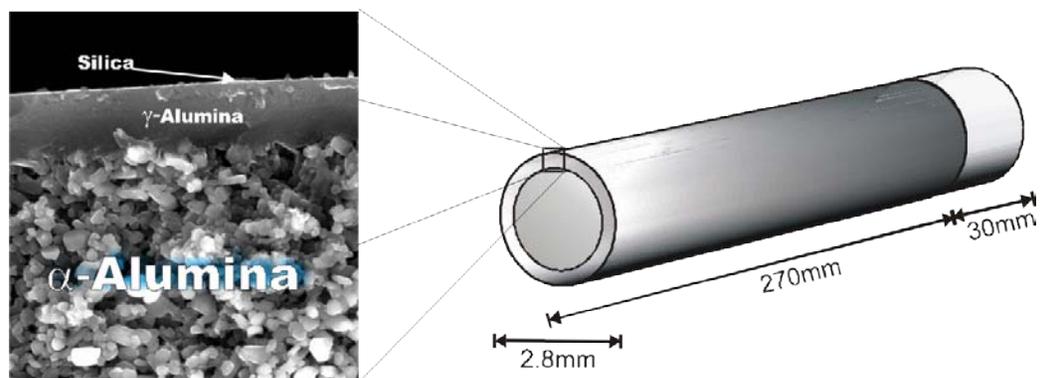


Figura 4.6. Configuración de la membrana cerámica de xerogel hidrofílico de sílice. Se presenta una microfotografía propia de la membrana sintetizada y un diagrama esquemático del módulo tubular.

4.4.1 MATERIALES Y MÉTODOS

El soporte cerámico macroporoso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, comercializado por Hyfflux Separation (Holanda), tiene un diámetro externo de 2,8 mm, diámetro interno de 1,8 mm y una longitud de 300 mm, aproximadamente. Otras características de dicho soporte, reportadas por el fabricante, se presentan en la Tabla 4.3. Sobre el soporte se depositan varias capas de γ -alúmina usando un gel de bohemia, seguidas por varias capas selectivas de xerogel hidrofílico a partir de un gel de sílice; ambos materiales son depositados por el método de recubrimiento por inmersión (dip-coating). A continuación se presentan los métodos para la síntesis de los materiales y se describe la técnica de deposición.

Tabla 4.3. Características del soporte empleado para la elaboración de la membrana

InoCep® Membrane	M200
Tamaño medio de poro(nm)	200
Estructura	Asimétrica
Material	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Temperatura de operación (°C)	-5 - 120°C
Resistencia al pH	0 - 14
Presión máxima de operación (bar)	6

Síntesis de las capas de γ -alúmina: la preparación de bohemia ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) o γ -alúmina por la ruta Sol-Gel, tiene la finalidad de formar un material mesoporoso de soporte. La síntesis del sol de bohemia se realiza de acuerdo con el procedimiento presentado por Peters et al. (2005b). Como precursor se usó tri-sec-butóxido de aluminio (Merck), el cual se agrega gota a gota en agua desionizada (grado HPLC) a 90°C con agitación vigorosa, hasta obtener una relación agua/alcóxido de 70:1. Una vez realizada la hidrólisis, la mezcla obtenida se lleva a su punto de ebullición con el

fin de eliminar el 2-butanol formado durante el proceso. Posteriormente, la solución se trata con ácido nítrico (Merck) 1 molar, para llevar a cabo el proceso de peptización¹¹, el cual va acompañado de un cambio de color de blanco a “azuloso” en el material. La mezcla obtenida se deja en reflujo por 16 horas. Para culminar la preparación de la bohemita, la solución obtenida debe diluirse con una solución de alcohol polivinílico 0.05 molar y calentarse a 90°C por 150 minutos. Finalmente, esta solución puede ser conservada a temperatura ambiente y empleada para su deposición en los tubos cerámicos.

Síntesis del xerogel de sílice: el xerogel hidrofílico de sílice se prepara mediante la hidrólisis y posterior condensación ácida de tetraetilortosilicato – también llamado tetraetoxisilano (TEOS, Merck, pureza > 99%) disuelto en etanol (Merck, pureza > 99.9%) y catalizada por ácido nítrico según el método sol-gel, empleando las relaciones molares estándar de TEOS (1): Etanol (3.8): Agua (6.4): Ácido nítrico (0.085) (Benes, 2000; Peters et al., 2005b; Duque-Salazar, 2011). Esta solución se calienta para que ocurran las reacciones de hidrólisis y condensación. La viscosidad dinámica de la solución del xerogel de sílice fue determinada usando un viscosímetro Höppler (Sheen Instrument, UK) y la densidad fue medida usando un picnómetro de 5 ml (Duran, Alemania), calibrado con agua destilada a 20°C. La densidad y viscosidad final del gel de sílice así obtenido fueron de 0.79 g/cm³ y 1.29 cP, respectivamente. La solución resultante se diluye en etanol, quedando lista para su uso y deposición en los soportes cerámicos previamente tratados con γ -alúmina (Brinker & Schere, 1990; Peters, et al. 2005b; Duque-Salazar, 2011).

Elaboración de la membrana por deposición de γ -alúmina y sílice: la deposición de la bohemita se realiza a velocidad constante de emersión de 3.3 cm/s para dar lugar a una capa de c.a 4 μ m, para luego ser llevada a secado por 2 horas a 40°C y su posterior calcinación por 3 horas a 600°C con una rampa de 1°C/min. La deposición de la solución de sílice se lleva a cabo después de culminar las deposiciones requeridas o deseadas con γ -alúmina. La emersión del soporte desde la solución de sílice se llevó a cabo a una velocidad de 1.0 y 3.6 cm/s. Cada capa se somete a secado a 40°C durante 30 minutos y su posterior calcinación en aire a 400°C durante 4 horas, con un rampa de 0.5°C/min. El procedimiento de recubrimiento por inmersión se realizó en un equipo especialmente construido en el laboratorio para tal fin, provisto de una cámara de vacío para evitar la deposición de partículas de polvo sobre el material durante el procedimiento, las cuales pueden ocasionar defectos/fugas).

Caracterización superficial y textural del material: el área superficial, el volumen de poro y la distribución de tamaños de poro se midieron para el xerogel de sílice en polvo (gel no disuelto en etanol) por fisisorción de N₂ a temperatura de nitrógeno líquido, usando un analizador de área superficial Gemini 2360 (Micromeritics, Alemania). Previo a la medición, las muestras fueron desgasificadas

¹¹ La peptización es un proceso en el que un precipitado cristalino al entrar en contacto con el disolvente frío, retorna a su primitiva forma coloidal.

por 480 minutos a 200°C. El área superficial específica fue calculada de acuerdo al modelo BET, mientras que la distribución de tamaños de poro y el volumen de poro fueron calculados usando el método de Horvath-Kawazoe (HK) para materiales microporosos (Duque-Salazar, 2011).

La técnica de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) fue usada para la caracterización de los grupos superficiales que contiene la membrana. El análisis se realizó para el xerogel de sílice en polvo (gel no disuelto en etanol) en un espectrómetro Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Scientific, USA) con detector MCT (detector de fotoconductividad HgCdTe), usando un soporte de muestra estándar. Las mediciones de transmitancia fueron realizadas usando la técnica de dilución en KBr: se prepararon pellets con 5% en peso de sílice y 95% de bromuro de potasio (KBr), comprimidos a 1800 psi por 5 minutos. Los espectrogramas de FTIR se midieron en el intervalo medio-infrarrojo de 4000-400 cm^{-1} a temperatura ambiente.

Los estudios morfológicos de la membrana de sílice y la capa de soporte intermedio de alúmina se realizaron usando un equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) S-4700 (Hitachi, Japón) acoplado con un aparato de Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS) (thermo Noran, USA) y una aceleración de voltaje de 25 kV. Para estos estudios, las membranas fueron cortadas en cilindros de 1.5 cm de longitud y las mediciones de SEM y EDS se realizaron sobre la sección transversal y lateral del cilindro, respectivamente. Las muestras examinadas fueron puestas sobre plasters de carbón en un soporte y, antes de analizarlas, se recubrieron con una monocapa de carbón usando un sistema Cressington 208 HR (Cressington Scientific Instruments Ltd., Reino Unido) con el objeto de reducir la acumulación de carga sobre las muestras.

4.4.2 RESULTADOS

La naturaleza hidrofílica de la sílice se atribuye a la presencia de los grupos hidroxilo (-OH) sobre su superficie, evidenciados por las anchas bandas que presenta el espectrograma de FTIR a 3748 cm^{-1} y 3400-3500 cm^{-1} (Figura 4.7). Estas bandas características pueden relacionarse con la presencia de los grupos (Si-OH) y las bandas de estiramiento O-H, causadas por los puentes de hidrógeno de las moléculas de agua (H-O-H...H) y los grupos silanol superficiales, unidos con puentes de hidrógeno a moléculas de agua (SiO-H...H₂O) (Czarnobaj, 2008).

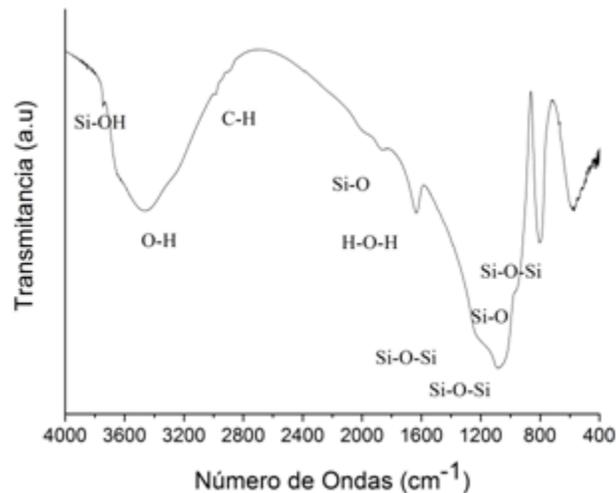


Figura 4.7. Espectrograma FTIR del xerogel hidrofílico de sílice preparado.

Además, la naturaleza hidrofílica del xerogel de sílice puede evidenciarse por la banda a 1640 cm^{-1} (Figura 4.7), que corresponde a la vibración del agua adsorbida sobre la superficie de la sílice, así como por la banda a 960 cm^{-1} , asignada a las vibraciones de estiramiento plano del grupo de silanol (Si-OH). Las otras bandas características observadas en el intervalo $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ y a 800 cm^{-1} están relacionadas con las vibraciones antisimétricas y simétricas del grupo Si-O-Si con un mínimo a 1076 cm^{-1} y 801 cm^{-1} , respectivamente. El modo de vibración que aparece a 1231 cm^{-1} puede asignarse a la deformación simétrica del C-H en los grupos CH_2 , correspondientes a grupos alcoxí no-hidrolizados ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) residuales sobre la superficie del xerogel de sílice. La Tabla 4.4 muestra las frecuencias de vibración características de los espectros de FTIR para xerogel hidrofílico de sílice.

Tabla 4.4. Frecuencias de vibración características de los espectros de FTIR para xerogel hidrofílico de sílice (adaptado de Duque-Salazar et al., 2013)

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibración	Unidad estructural	Referencias
3740	Si-OH	Si-OH...H ₂ O	(Takei, 1999)
3664-2966	O-H	H-O-H...H ₂ O	(Al-Oweini & El-Rassy, 2009)
2927	ν_{as} C-H	CH ₂	(Al-Oweini & El-Rassy, 2009)
2856	ν_{s} C-H	CH ₂	(Al-Oweini & El-Rassy, 2009)
2364	C=O	CO ₂	(Socrates, 1994)
1860	C=O	Grupos Carbonilo	(Socrates, 1994)
1640	δ H-O-H	H ₂ O	(Al-Oweini & El-Rassy, 2009)
1588	C=O	Grupos Carbonilo	(Socrates, 1994; Stuart, 2004)
1526	C-H	Si-C ₂ H ₅	(Socrates, 1994)
1270-690	ν_{as} Si-O-Si	Si-O-Si	(Al-Oweini & El-Rassy, 2009; Socrates, 1994)

δ : Vibración de deformación, ν_{as} : Vibración de estiramiento anisimétrico, ν_{s} : Vibración de estiramiento simétrico.

La Figura 4.8 presenta una microfotografía en SEM de la sección transversal típica de las capas de γ -alúmina depositadas sobre la superficie externa del soporte tubular (Figura 4.8a), así como de la membrana de sílice depositada sobre las capas intermedias de γ -alúmina, cada una con un espesor de aprox. 4 μm , estimado usando el software MeasureIT (Figura 4.8b). La presencia de las capas de γ -alúmina disminuye la rugosidad del soporte y permite la formación de una superficie más suave, lista para el recubrimiento con el sílice (Figura 4.8b y 4.8c). En la sección transversal de la membrana (Figura 4.8c) se pueden apreciar tres diferentes morfologías características: la primera es rugosa y se atribuye al soporte cerámico que proporciona estabilidad mecánica a la membrana; el segundo es suave y corresponde a la capa de γ -alúmina depositada sobre el soporte; la última, vista como una línea brillante sobre el borde externo de la membrana, corresponde a la capa selectiva de sílice depositada sobre la γ -alúmina.

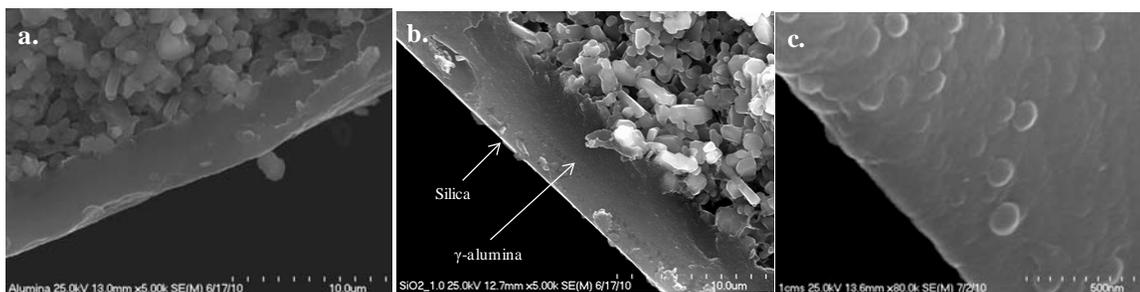


Figura 4.8. Microfotografías SEM de: a) sección transversal de las capas de γ -alúmina depositadas sobre el soporte cerámico (magnificación de x5000), b) y c) sección transversal de la membrana hidrofílica de sílice depositada sobre las capas intermedias de γ -alúmina (magnificación x5000 y x80000, respectivamente).

La presencia de sílice sobre la capa intermedia de γ -alúmina fue confirmada por estudios de espectroscopia dispersiva de energía de rayos X (EDS). Sin embargo, la cuantificación del espesor de la capa fue imposible debido a la baja intensidad del silicio en los espectros de EDS y la dificultad de establecer claramente el límite entre las capas de γ -alúmina y sílice, como puede verse en la Figura 4.8c. Esto no sorprende si se considera la diferencia visible entre el apreciable espesor de la capa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4 μm) y el de la capa de sílice (Figura 4.8b).

El polvo del xerogel de sílice calcinado a 400°C se caracteriza por una distribución de tamaños de poro estrecha, con un máximo a 17 Å, lo que define al material como microporoso. El volumen de poro, la porosidad y el área superficial específica del xerogel de sílice fueron respectivamente 0.2686 cm^3/g , 37% and 518 m^2/g .

4.5 EVALUACIÓN DE LA MEMBRANA EN EL PROCESO DE PERVAPORACIÓN

4.5.1 MATERIALES Y MÉTODOS

4.5.1.1 ESQUEMA Y FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO DE PERVAPORACIÓN

En la Figura 4.9 se esquematiza el montaje, a escala de laboratorio, empleado para la determinación experimental de las propiedades de transporte de masa de la membrana (flux, selectividad y tiempo de estabilización) durante un proceso de pervaporación de mezclas cuaternarias de ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua. El sistema consta de una membrana tubular cerámica de sílice (descrita en la sección 4.4, con un área efectiva de 23.8 cm²) sumergida en un recipiente de vidrio con capacidad de 1.7 L, especialmente diseñado para este propósito, que contiene la mezcla líquida a procesar (retentato), provisto de una chaqueta de calentamiento y perfectamente mezclado con la ayuda de una placa de agitación y agitador magnético. La temperatura de la mezcla se mantiene constante en un valor prefijado por medio de un baño termostático conectado a la chaqueta del recipiente y a un sensor externo de temperatura (PT-100) en contacto con la mezcla. Una línea de vacío se conecta a la parte interna de la membrana, permitiendo el paso del permeato hasta dos vasos colectores de vidrio, los cuales se refrigeran con nitrógeno líquido para condensarlo. Un tercer vaso sirve de trampa para evitar el paso del permeato hasta la bomba de vacío. El permeato se mantiene a una presión de vacío constante de 3 mbar.

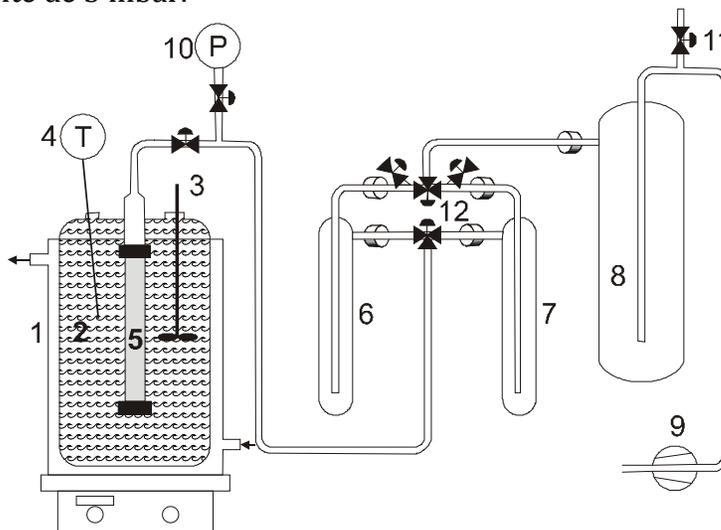


Figura 4.9. Esquema del montaje experimental a escala de laboratorio empleado para el proceso de pervaporación y evaluación de la membrana. 1. Tanque enchaquetado. 2. Mezcla líquida a procesar. 3. Agitador. 4. Sensor de temperatura. 5. Membrana sumergida. 6 y 7. Vasos colectores de permeato. 8. Trampa de vacío. 9. Bomba de vacío. 10. Medidor de presión. 11. Válvula para nivelar la presión. 12. Válvulas de paso para elegir el vaso colector. El diagrama es esquemático y no se presenta a escala.

El proceso se desarrolla como en una operación por lotes (batch), cargando la mezcla a separar (retentato) a una concentración preestablecida en el recipiente. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se enciende la bomba de vacío y se da inicio al proceso de pervaporación. Las moléculas permean la membrana (permeato) y se dirigen por la línea, en fase vapor, hasta uno de los vasos colectores. Allí se condensan y acumulan por un determinado periodo (tiempo de muestreo), al cabo del cual se cambia de vaso recolector con la ayuda de las válvulas de paso. El proceso de recolección del permeato se repite sucesivamente alternando los vasos hasta el final de la operación. Alcanzado el tiempo de muestreo, se cambia de vaso, se desconecta el vaso que estaba en operación, se determina la masa recolectada (por diferencia de peso) y se desocupa para cuantificar las composiciones de la muestra recogida (mediante análisis instrumental). Al mismo tiempo se toma una muestra del retentato (~0.5 ml) para determinar su composición, a través de una de las boquillas del recipiente usando una jeringa desechable. Cada muestra de retentato y permeato fue analizada por triplicado para determinar el valor medio y la desviación estándar de las medidas.

Dado que se conoce que la mezcla en cuestión presenta zonas de miscibilidad parcial en fase líquida (Capítulo 2), en especial a altas concentraciones de agua, es de esperar que las muestras de permeato presenten dos fases líquidas, puesto que el permeato será rico en agua dada el carácter hidrofílico de la membrana. Lo descrito es importante a nivel experimental ya que, si las muestras presentan dos fases líquidas, su análisis instrumental se dificulta, haciéndose indispensable el uso de un solvente. Este debe tener características especiales como: solubilidad completa con el agua y con los compuestos orgánicos de la mezcla, capacidad de eliminar el equilibrio líquido-líquido (ELL), además de facilitar la medición de las concentraciones de los compuestos de la mezcla sin alterarla, es decir, sin reaccionar con ella. Después de la valoración de diferentes solventes, se seleccionó el alcohol terbutílico para la homogenización de las muestras de permeato. Las mezclas de retentato fueron seleccionadas de tal forma que no presentaran separación de fases líquido-líquido.

Para evaluar la posibilidad de evitar la formación de dos fases líquidas en el permeato, se propone una herramienta de diseño conceptual de procesos, que hace uso de la termodinámica de la mezcla, con el diagrama de la envolvente de fases líquido-líquido reactivo (Capítulo 2) y del equilibrio químico en un reactor de membrana (Rezai & Traa, 2008), para deducir que valor debe tomar la selectividad de una membrana con el fin de obtener un permeato fuera de la zona de coexistencia de dos fases líquidas. Esto en función de las condiciones de operación del proceso: relación de alimentación y temperatura. Se ha empleado esta herramienta para especular acerca de las condiciones deseadas de la membrana a emplear en el proceso. Para ello, considérese la Figura 4.10, que presenta el ELL reactivo de la mezcla cuaternaria bajo estudio (en composiciones molares transformadas), a diferentes temperaturas y relaciones de alimentación a una presión fija en el permeato de 5 mbar.

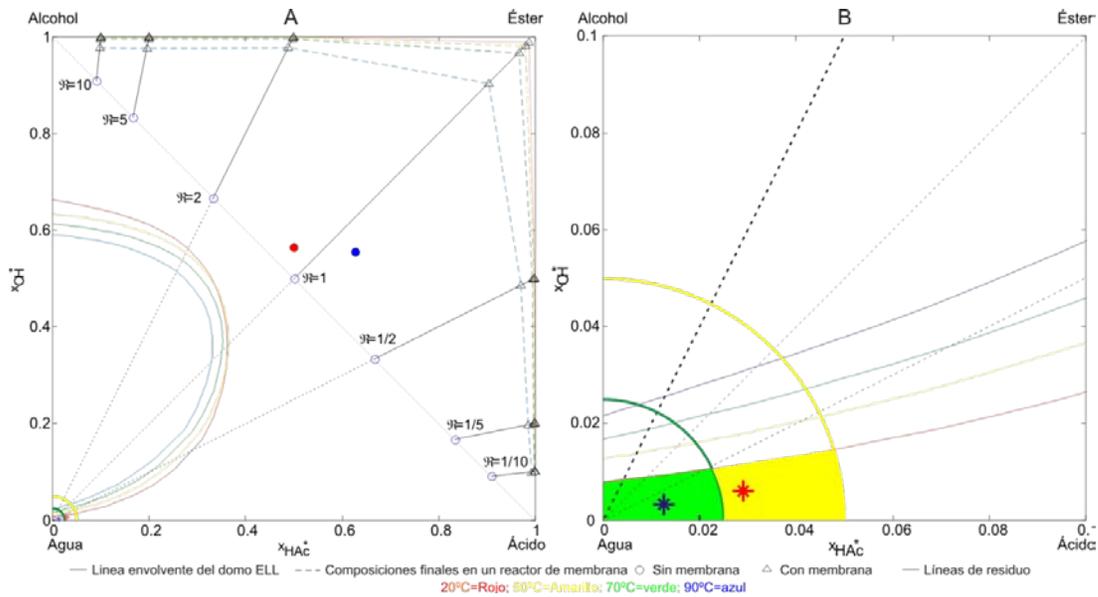


Figura 4.10. ELL reactivo de la mezcla cuaternaria bajo estudio, representado en fracciones másicas transformadas, a para diferentes temperaturas y relaciones de alimento en un reactor de membrana. La Figura (B) es una ampliación de la esquina inferior izquierda de la Figura A.

La mezcla cuaternaria resultante de la reacción de esterificación entre el ácido y el alcohol queda ubicada sobre las líneas diagonales (ya que las composiciones molares transformadas son independientes del grado de avance), siendo los círculos azules de la figura los puntos de alimentación y a su vez la mezcla cuaternaria resultante en un reactor sin membrana. El método de análisis del problema se centra de la existencia de dos fases líquidas en el permeato, por lo que se deben extrapolar las líneas de residuo-membrana, que unen los círculos azules (reactor sin membrana) con los triángulos negros (reactor con membrana) hasta el origen de coordenadas (0,0) (líneas negras punteadas), donde se halla el agua pura. Esto proporciona puntos de corte con la línea envolvente del equilibrio líquido-líquido. En la Figura 4.10 se han incluido los datos finales de la composición del retentato (Figura 4.10 A) y del respectivo permeato (Figura 4.10B), obtenido durante dos experimentos de pervaporación de un mezcla cuaternaria, correspondientes a una concentración inicial estequiométrica. Debido a que la membrana no presentó selectividad infinita hacia el agua, los datos obtenidos se desplazan de la curva de residuo ideal. La Figura 4.10B es una ampliación del sector cercano al agua de la Figura 4.10A, donde se aprecian los cortes de las líneas negras punteadas con las líneas envolventes del ELL. Los puntos de corte ofrecen las concentraciones mínimas requeridas en el permeato, que junto a las concentraciones del retentato fijadas, permiten calcular la selectividad mínima que debe tener la membrana para obtener una sola fase líquida en el permeato (a las diferentes relaciones de alimentación y temperaturas establecidas).

Dado que las membranas no presentan selectividad infinita al agua, se han marcado dos zonas en la Figura 4.10B: la zona amarilla para fracciones de agua mayores al 90% y menores al 95% y la zona verde para fracciones de agua mayores al 95% y menores al 100%. Las zonas rellenas con el respectivo color, ubican las zonas libres de formación de dos fases líquidas. Tomando la relación molar de alimentación ácido/alcohol 1:R, con $R = 1$, a 20°C , y con el punto de corte entre la envolvente de fases y la curva de residuo de membrana proyectada, se ubican las fracciones másicas del permeato y retentato que establecen la selectividad mínima para obtener una sola fase. De allí se pudo concluir que la membrana debería tener como mínimo una selectividad hacia el agua >1000 para lograr que el permeato, rico en agua ($>90\%$ w/w) no presente separación de fases. Como se verá más adelante, las membranas evaluadas en esta investigación presentaron selectividades menores, por lo que no fue posible evitar la formación del ELL en el permeato.

Para la preparación de la mezcla a separar fueron empleadas sustancias puras grado analítico, sin purificación adicional: alcohol isoamílico (Merck, 98%), acetato de isoamilo (Merck, 99%), ácido acético (Punreac, 99.7%), alcohol terbutílico (Carlo Herba, 99.5%) y agua (grado HPLC, producida en una unidad Thermo Scientific Barnsted Nanopure, resistividad a 25°C : $18.0\ \mu\Omega\text{-cm}$). Las muestras de retentato y permeato fueron analizadas inmediatamente para determinar su composición por cromatografía de gases (Perkin Elmer Autosystem XL GC, detector FID, columna TBR 620, temperatura del inyector 200°C , temperatura columna 150°C , temperatura detector 200°C , gas de arrastre He a $5\ \text{mL}/\text{min}$, H_2 $35\ \text{mL}/\text{min}$, Aire $350\ \text{mL}/\text{min}$, split 25:1, volumen de muestra inyectado $4\ \mu\text{L}$) y su contenido de agua por el método de titulación Karl-Fisher (Titrimo Metrohm 702-MS). Se empleó un procedimiento de normalización de las composiciones medidas para las cuatro sustancias, para tener en cuenta el hecho de que las mediciones por cromatografía dan la concentración de agua por diferencia, la cual debe estar acorde a la medición por titulación.

El valor del flux total de la membrana, a las condiciones del experimento, se determina dividiendo la masa recolectada de permeato, entre el área de la membrana y el tiempo de muestreo. En la práctica, se observa que el equipo tarda cierto tiempo en presentar valores estables del flux; este tiempo es función de la naturaleza de la membrana, de la mezcla empleada y de su concentración, así como de las condiciones de operación del pervaporador (temperatura y presión de vacío). Con el objeto de que las mediciones permitan calcular los valores de selectividad y flux característicos de la membrana (esto es, en ausencia de efectos de resistencia externa a la transferencia de masa en el cuerpo de las fases de retentato y permeato sobre las superficies de la membrana)¹², se calculó previamente el valor de la velocidad de agitación necesaria para asegurar flujo turbulento en el tanque. Se determinó que una velocidad de agitación mayor a $800\ \text{rpm}$ daba lugar a flujo turbulento y mezcla perfecta, eliminado la polarización por concentración del lado del retentato. Esto fue confirmado en pruebas preliminares a diferentes velocidades de agitación,

¹² En la literatura sobre procesos con membranas, este fenómeno también recibe el nombre de polarización por concentración.

comprobando que el flux y la selectividad medidos no cambiaran para diferentes valores de la velocidad de agitación mayores a 800 rpm. La resistencia externa del lado del permeato se consideró despreciable debido a que la mezcla se encuentra en fase vapor.

4.5.1.2 DISEÑO CONCEPTUAL DEL EXPERIMENTO DE PERVAPORACIÓN

Para la determinación de las condiciones de concentración de la mezcla (retentato) a las que se realizaron los experimentos de pervaporación, se realizaron las siguientes consideraciones:

- (1) Debido a que es conveniente realizar las pruebas de pervaporación a condiciones semejantes a las que la membrana vaya a ser utilizada en el proceso industrial (Verkerk, 2003; Fontalvo, 2006), se aplican las consideraciones expuestas en la sección 4.3.2 y se decide emplear mezclas cuaternarias de ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua.
- (2) Aunque el reactor-pervaporador industrial operará lejos de las condiciones de equilibrio (Krupiczka et al., 1999; Yun et al., 2010), para una caracterización de las propiedades de separación de la membrana que resulte fácil de implementar y no quede afectada por la posible influencia de fenómenos concomitantes, resulta conveniente, en esta etapa del estudio, mantener aislados los procesos de reacción y separación en la mezcla; por tal razón se decidió usar mezclas cuaternarias a concentraciones lo más cercanas al equilibrio químico a la temperatura de operación (en ausencia de catalizador), de forma tal que no se presentasen cambios significativos en la composición de la mezcla debido a la reacción homogénea. Otros estudios de pervaporación en procesos de esterificación encontraron conveniente esta técnica (Bernal et al., 2002; Delgado et al., 2009). Lo más común en la literatura es encontrar estudios sobre caracterización de membranas en procesos de pervaporación, en los que se usan mezclas binarias no-reactivas (Verkerk et al., 2001; van Veen et al., 2001; ten Elshof et al., 2003). Para procesos de esterificación asistida por pervaporación, lo más corriente ha sido deducir las propiedades de transporte de la membrana a partir de experimentos de pervaporación y reacción simultáneos (sección 4.3.1). En estos últimos casos, se procede de esta forma para facilitar el análisis de las muestras y el procesamiento de los datos o para la correlación de un modelo integral del proceso de pervaporación-reactiva, el cual suele contener parámetros empíricos ajustables por simplicidad (Xuehui & Lefu, 2001), al no contar con los detalles fenomenológicos de los distintos aspectos del proceso.

En vista de lo anterior, se procedió a la preparación de mezclas cuaternarias en condiciones lo más cercanas posibles al equilibrio químico, cuya concentración se estableció calculando las concentraciones finales en un reactor de equilibrio, cargado con alimentación estequiométrica ácido/alcohol y con conversión de equilibrio final en el intervalo 10-75% a diferentes temperaturas. Según este criterio, se definieron 4 niveles de concentración y 5 niveles de temperatura, realizándose un total de 15 pruebas de pervaporación, a las concentraciones y temperaturas que se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Fracciones másicas y temperaturas definidas para los experimentos de pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido/alcohol/acetato/agua

$W_{\text{ácido}}$	0.1690	0.1577	0.1185	0.3611
W_{alcohol}	0.2500	0.2790	0.4587	0.1741
W_{acetato}	0.5105	0.5153	0.3703	0.4091
W_{agua}	0.0705	0.0480	0.0525	0.0557
40.0°C		☒	☒	☒
52.5°C	☒	☒	☒	
65.0°C	☒	☒	☒	☒
77.5°C	☒		☒	
90.0°C	☒		☒	☒

☒: Prueba realizada. La zona sombreada corresponde a los experimentos descritos en la sección 4.5.2

- (3) Existen varias dificultades en la realización de pruebas convencionales de pervaporación. El montaje experimental propuesto es en rigor un sistema de pervaporación por lotes que opera en estado dinámico. Usualmente en los experimentos de pervaporación batch se fija una relación apropiada entre el área de membrana y volumen de retentato, con el objeto de que los cambios en la composición de la carga de retentato sean despreciables durante el experimento. Este se realiza a condiciones isotérmicas en cada corrida con una composición fija de retentato, midiendo así el correspondiente valor estable del flux en la membrana (Huang et al., 2010), tomando como criterio de estabilidad una variación despreciable del flux con el tiempo (Peters et al., 2005b).

Mantener la composición del retentato constante es fácil de lograr para mezclas binarias no-reactivas, casos en los que la cantidad requerida de retentato (M_o) se calcula según la ecuación (4.19), considerando que los cambios de composición en la mezcla sean menores al 5%:

$$M_o = \frac{\text{Masa Removida}}{\text{Cambio porcentual permisible} * \text{Fracción Másica Inicial}} \quad (4.19)$$

Para el caso aquí tratado y con base en valores del flux medidos en pruebas preliminares, se procedió a calcular la masa de mezcla requerida en el retentato, empleando la relación dada por la ecuación (4.19); de allí se obtiene que la masa requerida para la pervaporación varía entre 4.170 a 20.852 kg/h, para el caso extremo de bajas concentraciones de agua (Tabla 4.5). Teniendo en cuenta que los experimentos de pervaporación toman entre 6 y 12 horas, se concluye que esta metodología experimental resulta muy costosa, tanto por el consumo de reactivos como por el tamaño del recipiente.

En vista de lo anterior, se propuso un procedimiento alternativo para el análisis de los datos experimentales. Este considerará el cambio de la composición del retentato con el tiempo durante el experimento y permitiera estimar valores estables del flux de la membrana sin recurrir al uso de un modelo dinámico del equipo. Dicha metodología se describe como sigue: el flux en la pervaporación puede describirse mediante la relación termodinámica, ecuación (4.16):

$$N_i = \frac{P_{mi}}{l} \left(x_i \gamma_i \hat{f}_i - y_i \hat{\phi}_i P \right) \quad (4.16)$$

en donde el término $y_i \hat{\phi}_i P$ se puede considerar despreciable por trabajar a presiones bajas, del orden de 3 a 5 milibares, reduciendo la ecuación (4.16) a:

$$N_i = \left(\frac{P_{mi}}{l} \gamma_i P_i^{Sat} \right) x_i \quad (4.20)$$

En un experimento a una temperatura fija, el grupo de términos entre corchetes en la ecuación (4.20) puede considerarse constante para un pequeño intervalo de composiciones, lo que equivale a decir que existe una relación lineal del flux con la concentración del retentato en el estado estacionario. Dado que es más conveniente describir la concentración en fracciones másicas, se propone por hipótesis que existe una relación lineal entre el flux y la fracción másica del retentato para cada sustancia en la mezcla, en el estado estacionario, válida dentro de un pequeño intervalo de concentración del retentato y que podría extenderse a intervalos más amplios (como lo sugieren los datos de Wesslein et al., (1990) para mezclas etanol/agua). Por lo tanto, cuando se grafica el flux por componente durante el transcurso de un experimento, ya no en función del tiempo, sino en función de su composición en el retentato (para el mismo tiempo), deberán distinguirse dos zonas: una zona de alto flux y mayor pendiente (zona de operación no estable de la membrana) y otra donde la pendiente se estabiliza (zona de operación estable). Esta última zona proporciona los valores de flux en función de la composición que se busca determinar en un experimento. Si este concepto es correcto, se puede trabajar con aprox. 1,5 kg de mezcla en el retentato, según se estima con la ecuación (4.19). De esta forma se dimensionó la capacidad del recipiente de pervaporación, según el valor del área de membrana disponible.

La metodología propuesta podría en principio ser aplicada para la caracterización de las propiedades de transporte de la membrana, en el caso en que se permita que la mezcla a pervaporar reaccione simultáneamente, situación en la que la composición del retentato cambiará debido a ambos procesos. En semejante situación (pervaporación reactiva) se requiere que el volumen de mezcla a procesar y el área de membrana guarden una proporción apropiada para que la velocidad de remoción sea mayor que la de generación y sea notable el desplazamiento del equilibrio.

4.5.2 RESULTADOS

Se elaboraron 4 membranas, de las cuales 2 se modificaron después de haber sido probadas en la pervaporación de la mezcla en cuestión, adicionando una o más capas extra del xerogel hidrofílico de sílice. La prueba consta de un experimento de pervaporación con la mezcla de esterificación constituida por ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, en equilibrio a 40°C. La Tabla 4.6 presenta los datos de flux de agua, selectividad hacia el agua y fracción másica de agua en el permeato, para cada membrana evaluada.

Tabla 4.6. Características de las membranas fabricadas, evaluadas en una prueba de pervaporación de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua

	Membrana					
	M ₁	M ₂	M ₃ (M _{2-mod}) ¹	M ₄	M ₅ (M _{4-mod}) ¹	M ₆
Flux de agua (kg/m ² *h)	1.113	0.930	1.194	1.578	1.888	0.665
Selectividad	80.6	86.33	84.02	18.62	5.78	115.68
Fracción másica de agua en el permeato	0.8500	0.8566	0.8727	0.4194	0.2283	0.8967
Número total de capas de sílice	3	3	4	3	6	6
Velocidad de deposición (cm/s)	1	1	1	3.6	1	1

¹: membrana modificada, depositando más capas de xerogel hidrofílico de sílice

Los resultados de la Tabla 4.6 muestran que tanto el procedimiento de deposición de la capa selectiva como el experimento de pervaporación, presentan buena reproducibilidad ya que las membranas fabricadas a las mismas condiciones (M₁ y M₂) se comportan de manera semejante en la misma pervaporación. Sin embargo, el efecto de añadir una capa más a la membrana M₂, a la misma velocidad de deposición, no fue claro dado que los resultados de desempeño fueron bastante parecidos y las diferencias se pueden atribuir al error experimental en la medición del flux. La comparación de los resultados para las membranas M₁ y M₆ indica que el flux se reduce con el espesor total de la capa selectiva pero la selectividad hacia el agua aumenta, así como la capacidad de enriquecimiento del permeato. Al comparar las membranas M₁ y M₄, ambas con el mismo número de capas, se concluye que aumentar la velocidad de deposición condujo a un menor espesor de la capa¹³ y por ende a un mayor valor del flux, lo que a su vez deriva en una disminución de la selectividad hacia el agua y la capacidad de enriquecimiento del permeato. La modificación de la membrana M₄ por deposición de 3 capas más condujo de forma inesperada a un aparente aumento del flux y a una marcada reducción de la selectividad y del enriquecimiento, lo que sugiere que, durante la manipulación, la

¹³ Téngase en cuenta que el fluido que se emplea en la deposición para formar la capa es No-Newtoniano.

membrana M_{4-mod} sufrió un daño sobre su superficie y presentó una fuga, viciando los resultados.

La membrana M₆ ofreció la mejor separación del agua de la mezcla cuaternaria, obteniendo una selectividad de 115.68, que corresponde a una fracción másica de agua en el permeato de 89.67%, aunque el flux obtenido con M₆ es 52% menor frente a las demás membranas probadas (debido al mayor espesor de la capa selectiva), la separación lograda con esta membrana es la mejor. En lo que sigue, todos los resultados experimentales se obtuvieron empleando la membrana M₆.

Las Figuras 4.11 a 4.13 presentan los resultados del flux total y de agua, la selectividad y el PSI medidos en función del tiempo, para seis de esos experimentos realizados a temperaturas de 40, 52.5 y 65°C y a dos concentraciones iniciales diferentes de la mezcla (Tabla 4.5). En todos los casos el flux de agua fue significativamente mayor que el de las sustancias orgánicas durante todo el tiempo del experimento, evidenciándose el carácter hidrofílico de la membrana.

El flux de cada componente presenta una tendencia a disminuir en función del tiempo, particularmente rápido al principio del experimento y más lentamente después de transcurrido cierto tiempo. La selectividad hacia el agua mostró en cada caso una tendencia a aumentar a lo largo del tiempo del experimento, siendo más rápido su cambio al principio y más lento hacia el final del experimento. Estos cambios irregulares de las propiedades de la membrana con el tiempo sugieren la existencia del fenómeno de adaptación de la misma (inestabilidad). La selectividad de la membrana mostró ser en orden decreciente: agua/alcohol > agua/ácido > agua/acetato, lo que indica que la permeabilidad de la membrana es mayor en el orden agua > acetato > ácido > alcohol.

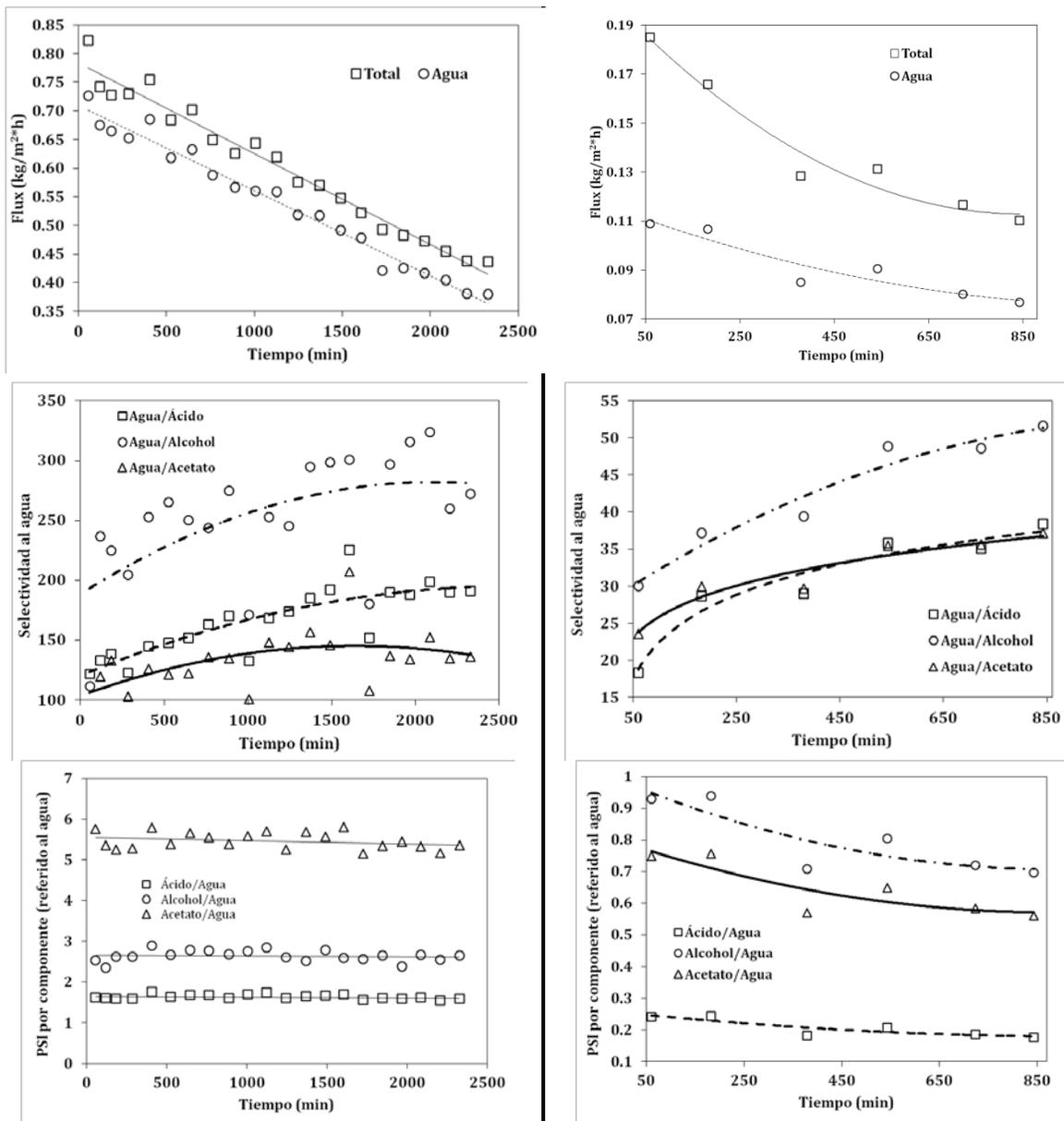


Figura 4.11. Flux, selectividad hacia el agua y PSI en función del tiempo para el experimento de pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, en equilibrio a 40°C.

Izquierda: fracciones másicas iniciales: ácido (0.1577), alcohol (0.2790), acetato (0.5153), agua (0.0480).
 Derecha: fracciones másicas iniciales: ácido (0.1185), alcohol (0.4587), acetato (0.3703), agua (0.0525).

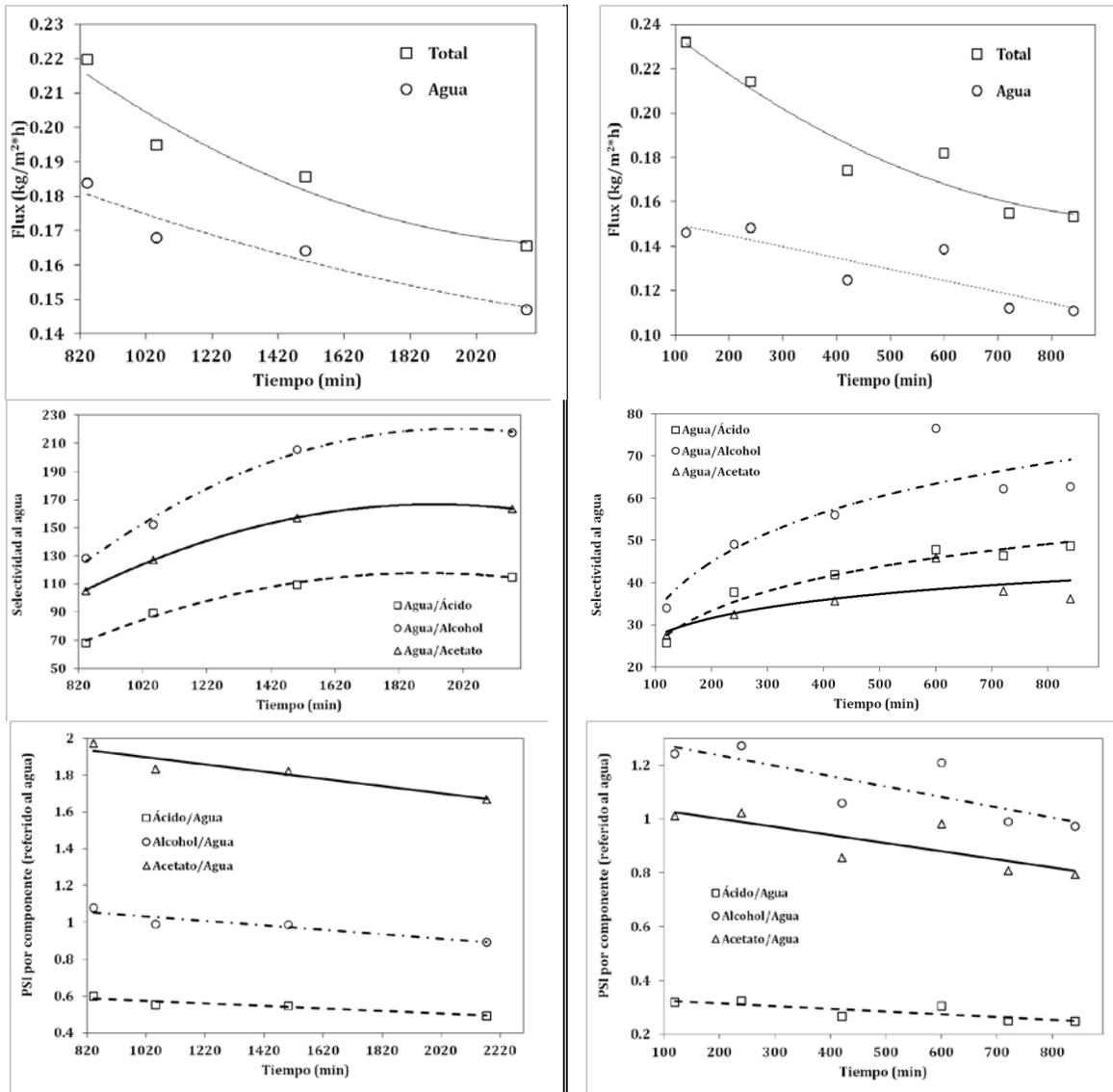


Figura 4.12. Flux, selectividad hacia el agua y PSI en función del tiempo para el experimento de pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, en equilibrio a 52.5°C

Izquierda: fracciones másicas iniciales: ácido (0.1577), alcohol (0.2790), acetato (0.5153), agua (0.0480).

Derecha: fracciones másicas iniciales: ácido (0.1178), alcohol (0.4571), acetato (0.3706), agua (0.0545).

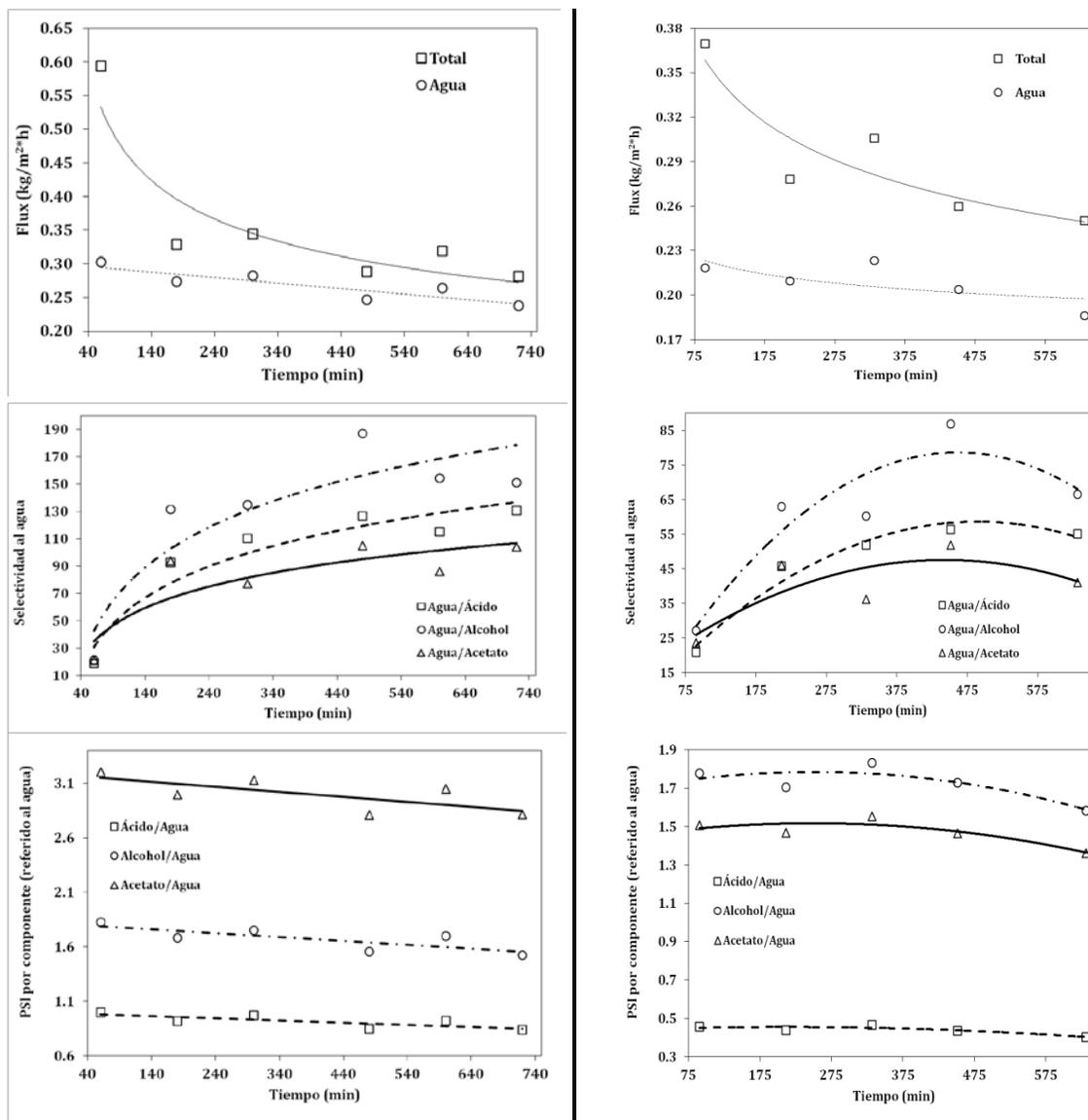


Figura 4.13. Flux, selectividad hacia el agua y PSI en función del tiempo para el experimento de pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, en equilibrio a 65°C

Izquierda: fracciones másicas iniciales: ácido (0.1576), alcohol (0.2586), acetato (0.5360), agua (0.0478).

Derecha: fracciones másicas iniciales: ácido (0.1151), alcohol (0.4557), acetato (0.3737), agua (0.0555).

El valor del PSI (índice de separación por pervaporación), el cual es equivalente al producto del flux del componente *i* por la permeabilidad de agua relativa a ese componente (ecuación (4.4)), mostró ser dependiente de la concentración de la mezcla, pues en mezclas ricas en acetato mostró el orden decreciente: acetato > alcohol > ácido, mientras que en muestras ricas en alcohol presentó el orden decreciente: alcohol > acetato > ácido. Esto es consecuente a su vez con lo observado para el flux y la selectividad. La influencia de la temperatura sobre el flux de cada componente se estudia en las Figuras (4.14) y (4.15), para la misma serie de experimentos.

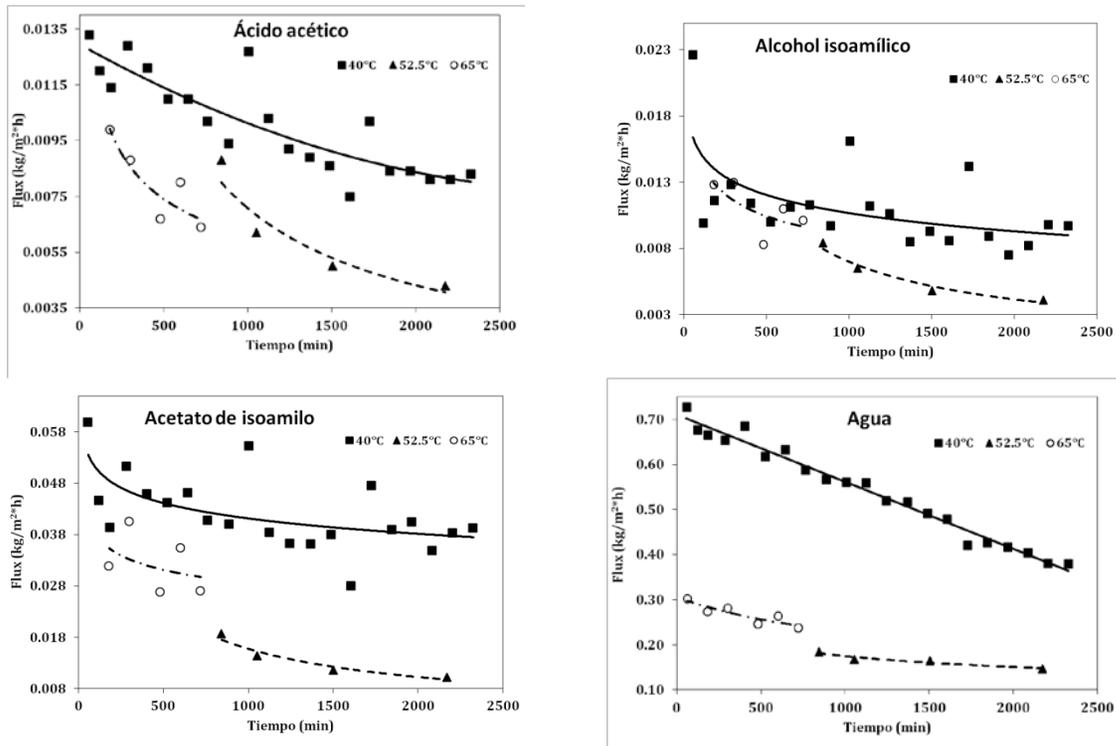


Figura 4.14. Flux por componente en función del tiempo para el experimento de pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, a tres temperaturas 40, 52.5 y 65°C y concentración inicial constante. Fracciones máscas iniciales (valor medio): ácido (0.16), alcohol (0.28), acetato (0.51), agua (0.05).

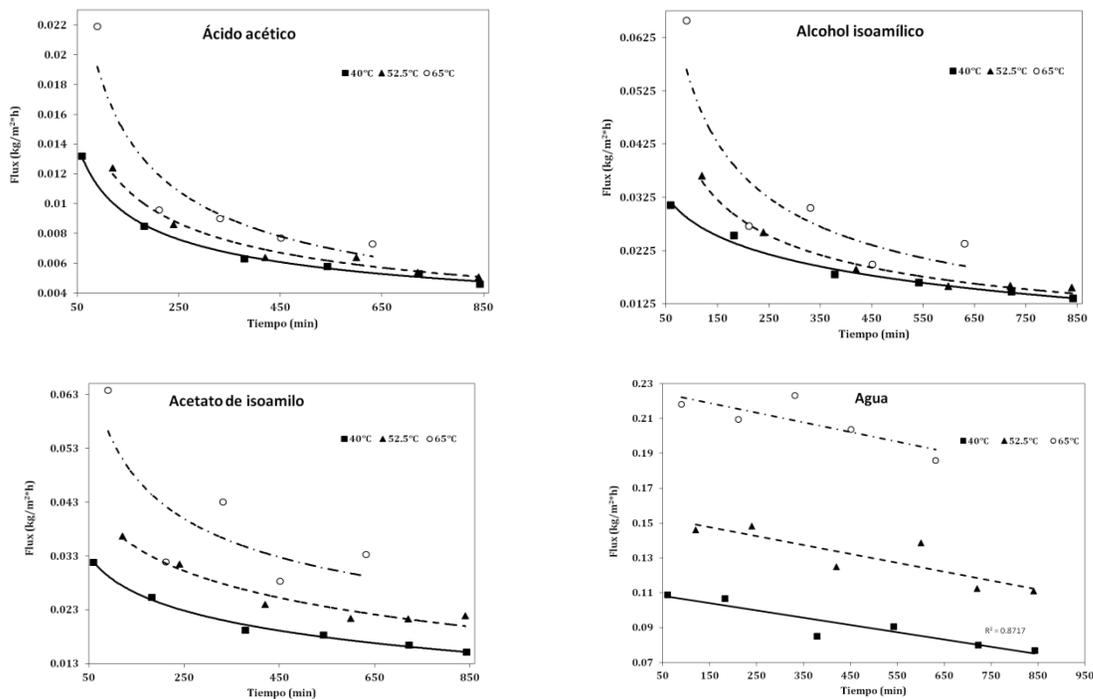


Figura 4.15. Flux por componente en función del tiempo para el experimento de pervaporación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, a tres temperaturas 40, 52.5 y 65°C y concentración inicial constante. Fracciones máscas iniciales (valor medio): ácido (0.12), alcohol (0.46), acetato (0.37), agua (0.05).

La Figura (4.14) presenta las variaciones del flux en función del tiempo para tres temperaturas diferentes (a concentración inicial constante rica en acetato de 51%w/w); los resultados indican un valor superior del flux de las cuatro sustancias a la menor temperatura (40°C), sin embargo, el flux se incrementó con la temperatura al subir de 52.5°C a 65°C.

Dado que la actividad del líquido es mayor a medida que aumenta la temperatura, cabría esperar que la fuerza guía para la pervaporación, y por ende el flux, siempre aumente con el incremento de la temperatura. Esto se confirma en la Figura (4.15), en donde se ilustran los resultados obtenidos para una mezcla rica en alcohol (46%w/w). No obstante, debe considerarse la alta no-idealidad de esta mezcla en fase líquida (Capítulo 2), lo que podría explicar el descenso del flux al elevar la temperatura desde 40 a 52.5°C cuando la mezcla es rica en acetato.

La Tabla 4.7 presenta una comparación entre el desempeño de algunas de las membranas empleadas en estudios de esterificación asistida por pervaporación reportados en la literatura y los resultados del presente estudio. Aunque no es posible una comparación rigurosa con los estudios previos, ya que ninguno de los mismos se ha ocupado de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico a las condiciones aquí empleadas, se puede estimar que la membrana de xerogel hidrofílico de sílice tiene un flux 27.1 veces mayor que el obtenido por Assabumrungrat et al. (2003), pero 80% menor que el presentado por Liu et al. (2005). Por otro lado, la selectividad es 141 veces mayor a la de Liu et al. (2005), pero 50% menor al obtenido por Kasaini et al. (2005). De acuerdo a estos datos se encuentra que el PSI de la membrana del presente estudio es superado únicamente por el obtenido por Kasaini et al. (2005), el cual es 34% mayor.

La Tabla 4.8 recopila información publicada sobre deshidratación de mezclas (no reactivas) empleando membranas cerámicas. La membrana aquí probada presenta un flux 86,36 % mayor y una selectividad 57.69% mayor que la de Tanaka et al. (2001), la mejor de las reportadas. Solo la membrana de α -Alúmina Sílice/Titanio (Sekulić et al., 2002), tiene propiedades de selectividad y flux similares.

Tabla 4.7. Resultados comparativos de las propiedades de transporte de diferentes membranas evaluadas para pervaporación a mezclas de esterificación

Sustancia	Retentato	Flux	Permeato	α	PSI	Referencia
	wt	kg/m ² -h	wt			
Ácido Acético	0.2769	0	N/A	0	0	(Assabumrungrat et al., 2003)
Metanol	0.561	0.0365		3	0.1095	
Acetato de Metilo	0.1084	0.0014		26	0.0364	
Agua	0.0537	0.018		1	0.018	
Temperatura	60°C					
Membrana	PERVAP 2201					
Ácido acético	0.3207	0.029	0.186	0.4853	0.0142	(Sanz & Gmehling, 2006)
Isopropanol	0.1178	0.000	0.002	0.0177	7E-06	
Acetato de isopropilo	0.5125	0.078	0.495	0.9333	0.0724	
Agua	0.0491	0.050	0.316	8.9520	0.4433	
Temperatura	60°C					
Membrana	Pervap 2201					
Ácido acético	0.14	0.071	0.037	0.00355	0.0005	(Kasaini et al., 2005)
Butanol	0.1836	0.023				
Acetato de Butilo	0.5924	0.06				
Agua	0.084	0.409	0.963	281.927	115.41	
Temperatura	70°C					
Membrana	Pervap 2201					
Ácido acético	0.003006	0.0017	0.000106	73.47	1.62	(Liu et al., 2005)
Butanol	0.00224	0.0262	0.00161			
Acetato de Butilo	0.002212	0.3278	0.0203			
Agua	0.992542	0.6443	0.0619	0.014	0.001	
Temperatura	40°C					
Membrana	PEBA2533					
Ácido Láctico	0.962	0.0375	N/A	139.637	N/A	(Yilmaztekin et al., 2009)
Etanol						
Lactato de Etilo						
Agua	0.038					
Temperatura	70°C					
Membrana	Zeolite NaA					
Ácido Acético	0.1702	0.0092	0.0170	0.0071	0.0038	Presente Trabajo
Alcohol Isoamílico	0.1911	0.0068	0.0125			
Acetato de isoamilo	0.5742	0.0342	0.0633			
Agua	0.0645	0.4907	0.9072	141.72	76.66	
Temperatura	65°C					
Membrana	γ -Alúmina Sílice					

Tabla 4.8. Resultados comparativos de las propiedades de transporte de diferentes membranas cerámicas evaluadas para pervaporación en deshidratación de mezclas

Membrana	Mezcla	Flux kg/m ² /h	α	referencia	
Zeolita A	Esterificación ácido acético y etanol	2.15	10000	(Tanaka et al., 2001)	
Zeolita T		0.81	830		
Zeolita T		0.6	4400		
Zeolita X		0.89	360		
Zeolita Y		1.59	130		
MOR-1		0.075	164		(de la Iglesia et al., 2007)
MOR-2		0.078	36		
Zeolita A		0.15	92		
Zeolita A			0.12	1000	(Jafar et al., 2002)
γ -Alúmina Sílice		IPA/H ₂ O (95:5)	1	100	(Cuperus & van Gemert, 2002)
	n-Butanol/ H ₂ O (95:5)	3	250		
	MeOH/H ₂ O (91:9)	0.2	10-15		
	MeOH/ H ₂ O (98:2)	0.06	200		
	EtOH/ H ₂ O (91:9)	0.35	50		
	EtOH/ H ₂ O (98:2)	0.15	160		
	IPA/ H ₂ O (95:5)	0.25	500		
α -Alúmina Sílice	IPA/ H ₂ O (90:10)	0.65	73	(Sekulić et al., 2002)	
α -Alúmina Sílice / zirconio 10 mol%		0.86	300		
α -Alúmina Sílice / zirconio 30 mol%		0.67	27		
α - Alúmina Sílice/ titanio 10 mol%		0.78	400		
α - Alúmina Sílice / Al 10 mol%		0.08	210		
α - Alúmina Sílice / Al, Mg 10 mol%		31	90		
α -Alúmina Sílice		2-Butanol/ H ₂ O (95:5)	0.76		360
α -Alúmina Sílice/ zirconio 10 mol%	2-Butanol/ H ₂ O (95:5)	0.61	360		
α -Alúmina Sílice/ titanio 10 mol%	2-Butanol/ H ₂ O (95:5)	1.16	190		
Cerámica and γ -alúmina Sílice	n-Butanol/ H ₂ O (95:5)	2.9	1200	(Peters et al., 2005b)	
γ -Alúmina Sílice	Esterificación ácido acético y alcohol isoamilico	2,1	253,24	Este Trabajo	

Los resultados obtenidos de selectividad y flux muestran que la metodología empleada permite cuantificar las propiedades de transporte de masa a través de la membrana. Además, la membrana sintetizada se posiciona bien frente a las demás membranas reportadas para la deshidratación de mezclas de esterificación, perteneciendo al grupo de las cerámicas con mayor flux y selectividad.

4.6 CORRELACIÓN DE UN MODELO DE PERMEACIÓN

4.6.1 MATERIALES Y MÉTODOS

El número de experimentos a desarrollar varía según el número de parámetros ajustables de cada modelo de permeación a correlacionar (sección 4.3.5). Esto se expone en la Tabla 4.9. De acuerdo con esto, se programó la realización de un total de 15 experimentos de pervaporación (Tabla 4.5), correspondientes a la evaluación de mezclas a 4 concentraciones y a 5 temperaturas diferentes.

Tabla 4.9. Número de parámetros ajustables para una mezcla cuaternaria en los modelos de permeación a correlacionar (número mínimo de experimentos)

Modelo	Parámetros ajustables ($n=4$)	Número total de Experimentos
Ley Fick	$2*n+1$	9
Maxwell-Stefan	$2*\frac{(n-1)*n}{2} + 1$	13
Dusty Gas	$2*\frac{(n-1)*n}{2} + 2$	14
Relación Termodinámica	$2*n$	8

Con el objetivo de correlacionar cada modelo de permeación, los datos experimentales se someten al siguiente procesamiento:

1. Discriminación de los datos estables: con los datos experimentales de flux en función del tiempo para cada componente, se procede a su representación gráfica para identificar la zona de pendiente estable que corresponde al régimen de pervaporación estable. Los datos de la zona estable son los únicos que se usan para posterior procesamiento. Para la realización del análisis de regresión lineal se empleó Microsoft Excel® y MatLab®.
2. Regresiones lineales: los datos de la zona estable se someten a un análisis de regresión lineal. Se grafica el valor del flux de cada componente contra su fracción másica en el retentato y se realiza la respectiva regresión lineal. Las ecuaciones de regresión obtenidas se usan para generar datos simulados de flux contra concentración, los cuales serán usados para la correlación de los modelos de permeación.
3. Correlación del modelo: para un modelo de permeación específico, se realiza un análisis de regresión no-lineal, usando un método numérico de optimización para obtener los valores óptimos de sus parámetros ajustables (Englezos & Kalogerakis, 2001; Bishop, 2006). Para la formulación del problema de optimización se usó una función objetivo del tipo mínimos cuadrados entre los datos experimentales y los calculados de flux por componente. Se empleó la función *nonlinearfit* de MatLab®, la cual emplea el método de Nelder-Mead (Mathews & Fink, 2004), para la realización de los cálculos. La convergencia a un mínimo global se verificó usando diferentes valores iniciales en la solución del problema.

4.6.2 RESULTADOS

Como ejemplo del procesamiento de los datos, la Figura 4.16a muestra los valores experimentales del flux de agua contra el tiempo y los correspondientes estados de transporte de masa en la membrana. El periodo inestable es seguido por un periodo estable en el cual la gráfica muestra una pendiente estable. La Figura 4.16b presenta la respectiva correlación entre el flux y la concentración de retentato obtenida con ayuda de la Figura 4.16a. Hasta donde se pudo establecer en esta investigación, no existen datos disponibles en la literatura para comparación.

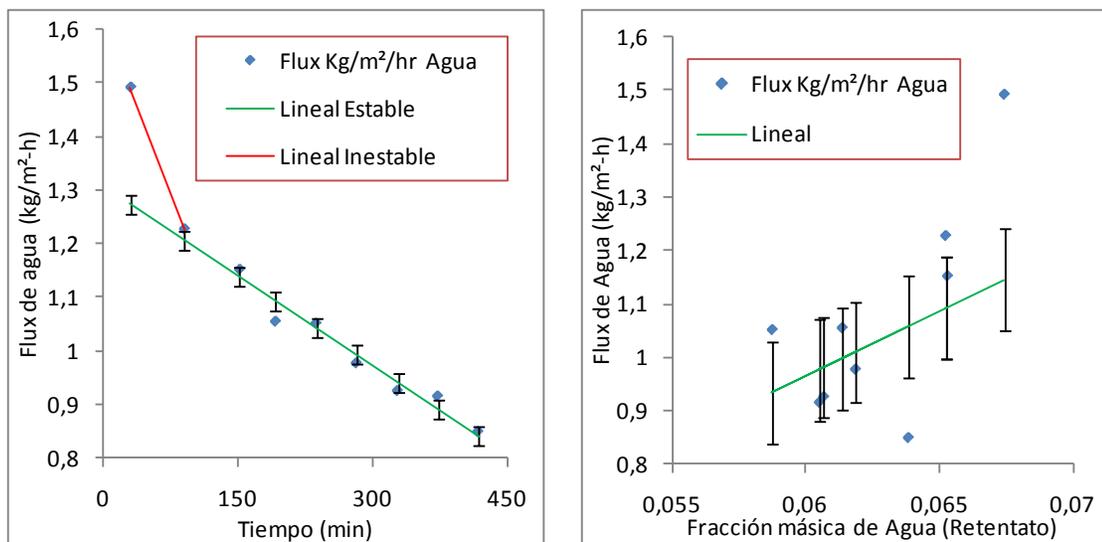


Figura 4.16. (a-izquierda) Flux de agua versus el tiempo, se aprecian 2 pendientes, línea roja para periodo de inestabilidad y línea verde para estado de pendiente estable. (b-derecha) Flux de agua contra fracción másica en el retentato. Las barras muestran el intervalo de confianza de la regresión.

Para proceder al ajuste de los modelos, primero se procede a realizar un análisis de la dependencia entre el flux por componente y la fuerza impulsora de la pervaporación (diferencia de fugacidades entre el retentato y el permeato). Una representación de estas dos variables en el plano cartesiano para todas las temperaturas y concentraciones, debe mostrar una tendencia (Verkerk et al., 2001). La Figura 4.17 ilustra el comportamiento entre estas dos variables empleando todas las series de datos experimentales; se aprecia una tendencia exponencial para todas las sustancias. Los cálculos de la fuerza guía se realizaron empleando el modelo NRTL presentado en el Capítulo 2.

En la Tabla 4.10 se presentan los modelos evaluados y los correspondientes valores encontrados del coeficiente de correlación, error cuadrático medio y el valor de la función objetivo empleada para la regresión. La Tabla 4.11 presenta los valores obtenidos de los parámetros ajustados para cada modelo. Los diagramas de paridad entre el flux calculado y el experimental para cada uno de los modelos ajustados se presentan en las Figuras 4.18 a 4.22.

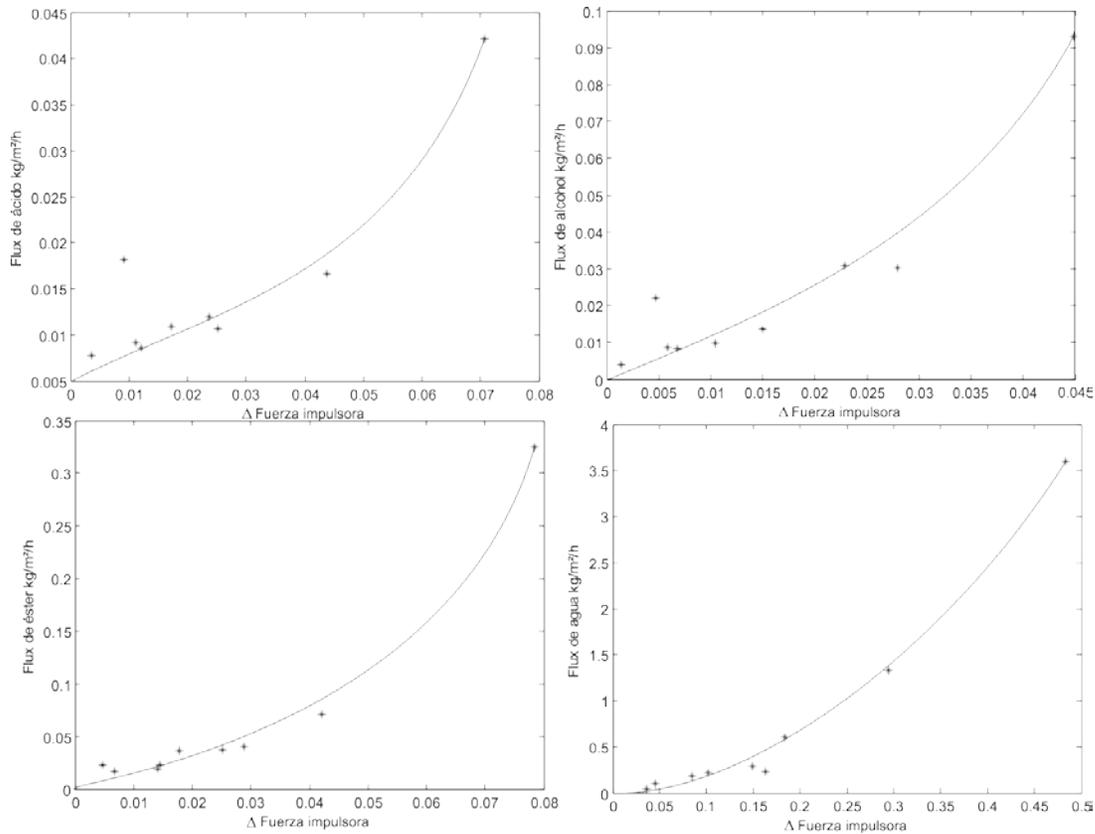


Figura 4.17. Flux para cada uno de los componentes en función de la fuerza impulsora a diferentes temperaturas y concentraciones; la línea continua señala la tendencia exponencial.

Tabla 4.10. Coeficiente de correlación (R^2), error cuadrático medio (RMSE) y el valor de la función objetivo evaluada (F_{eval}) en el ajuste de los diferentes modelos de permeación evaluados

Modelo		R^2	RMSE	F_{eval}
Ley de Fick		0,9660	0,0979	0,6134
Fick termodinámico		0,9591	0,1057	0,7156
Relación termodinámica ideal	RT ideal	0,9817	0,0703	0,3162
Relación termodinámica con tortuosidad	RT-tao	0,9891	0,0568	0,2000
Relación termodinámica	RT	0,9885	0,0540	0,1863
Relación termodinámica modificada	RT-M	0,9712	0,0890	0,4754
Maxwell-Stefan. Interacción con membrana	MS-M	0,9533	0,1151	0,8472
Maxwell-Stefan. Interacción con membrana y agua	MS-MW	0,9576	0,1135	0,7478
Maxwell-Stefan. Interacción con membrana	MS-M(ai)	0,9677	0,0921	0,5429
Dusty Gas. Interacción con membrana	DG-M	0,9592	0,1060	0,7189
Dusty Gas. Interacción con membrana y agua	DG-MW	0,9593	0,1105	0,7083
Dusty Gas. Interacción con membrana	DG-M(ai)	0,9677	0,0921	0,5429

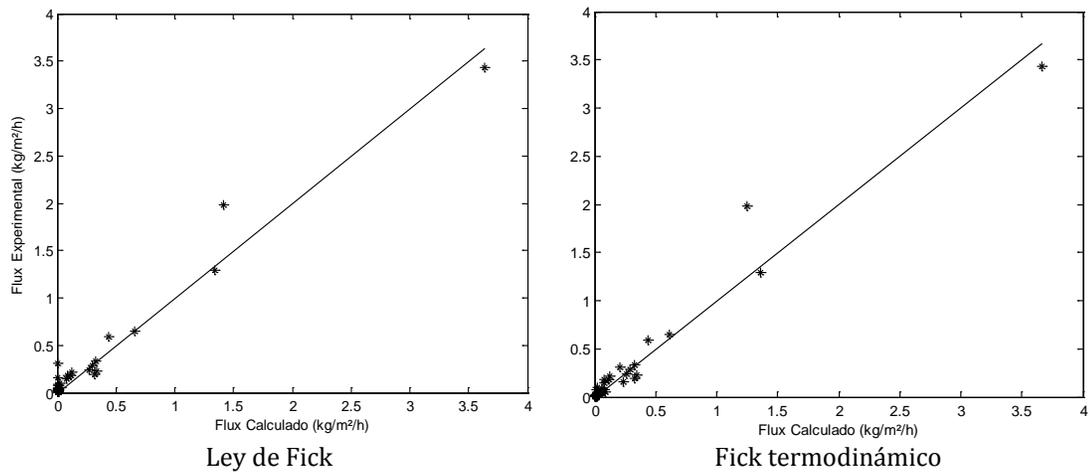


Figura 4.18. Diagrama de paridad entre el flux experimental y el calculado con el modelo de transferencia de masa de la Ley de Fick y Fick termodinámico.

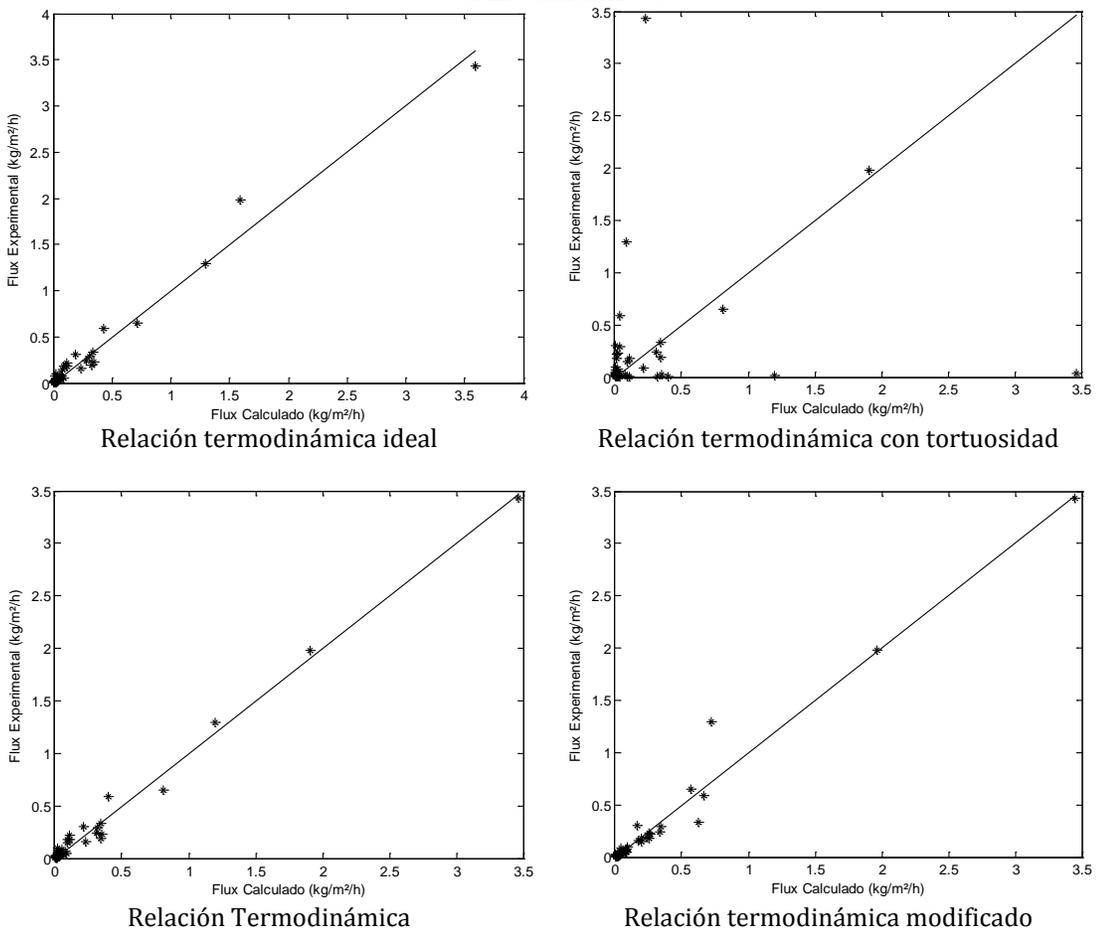


Figura 4.19. Diagrama de paridad entre el flux experimental y el calculado con el modelo de transferencia de masa de relación termodinámica; ideal, con tortuosidad, normal y modificado.

Tabla 4.11. Valor de los parámetros óptimos para cada uno de los modelos de permeación ajustados

		Modelo de Transferencia de masa													
		Compuesto	Ley Fick	Fick Termodinámico	RT ideal	RT tao	RT	RT-M	MS-M	MS-MW	DG-M	DG-MW	M-S (ai)	D-G (ai)	
Exponencial (E_d) (kJ/mol)	Ácido	3446020	16,37	-14,469	60365,2	-26,673	-23,8589	1,50E+05	303,247	6885,719	50,843				
	Alcohol	23135,63	54	7,861	135730,3	6,768	-5,43173	2,28E+05	1429,59	53,995	1919,253				
	Acetato	62691,25	68,22	25,249	30434,1	30,434	11,90964	2,74E+10	703,105	68,211	54,603				
	Agua	93,159	83,15	47,022	50284,4	50,284	-9,36017	83,145	76,846	83,14	79,527				
	Ácido-Agua									0,065		-174,74			
	Alcohol-Agua									1813,523		1938,225			
	Acetato-Agua									630,557		19,973			
Pre Exponencial D_{ijo}		(m/h)		(kg/(m ² -h-bar))				(m/h)							
	Ácido	1,149267	0,0042	0,0020	50	3,94E-05	0,000109	-0,0773	14,0474	-0,04247	500,138	1,56E-06	1,56E-06		
	Alcohol	7,15E+31	2553,39	17,171	0	11,529	0,155243	-1,58E+06	7,70E-84	2547,924	-0,207	3,03E-06	3,03E-06		
	Acetato	1,43E+33	426189,8	13910,39	466,6	6,38E+04	105,7775	5,58E+10	0,0001	4,25E+05	1630,798	3,52E-06	3,52E-06		
	Agua	1,81E+12	1,24E+10	1,16E+08	927038,7	1,27E+08	0,049672	1,24E+10	1,51E+09	1,24E+10	3,70E+09	9,60E-04	9,60E-04		
	Ácido-Agua									4,60E-42		0			
	Alcohol-Agua									9,07E-20		-1155,5			
Acetato-Agua									3,24E-14		0,148				
Parámetros de interacción exponencial (B_i) (bar ⁻¹)	Ácido						-32,043						-35,365	-35,365	
	Alcohol						-25,656						-12,096	-12,096	
	Acetato						65,263						89,747	89,747	
	Agua						0,372						-2,951	-2,951	

Modelos: Ley Fick, RT, M-S M, M-S MW, D-G M y D-G MW emplean para calcular la difusividad la ecuación $D_{ij} = D_{ijo} * e^{-\frac{E_d}{RT}}$.

Modelos: RT modificado, M-S M $D_{ik}=f(a_i)$ y D-G M $D_{ik}=f(a_i)$ emplean para calcular la difusividad la ecuación $D_{ij} = D_{ijo} * e^{-\frac{E_d}{RT}}$ junto a $D_{ijo} = D'_{ijo} \exp(\sum B_i * a_i)$

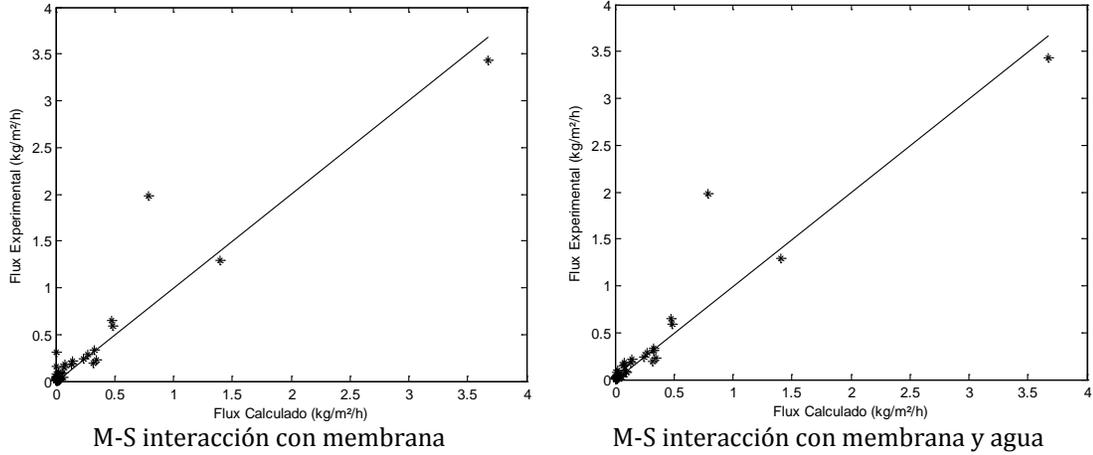


Figura 4.20. Diagrama de paridad entre el flux experimental y el calculado con el modelo de transferencia de masa de Maxwell Stefan (M-S) con interacción de las sustancias con la membrana o con el agua.

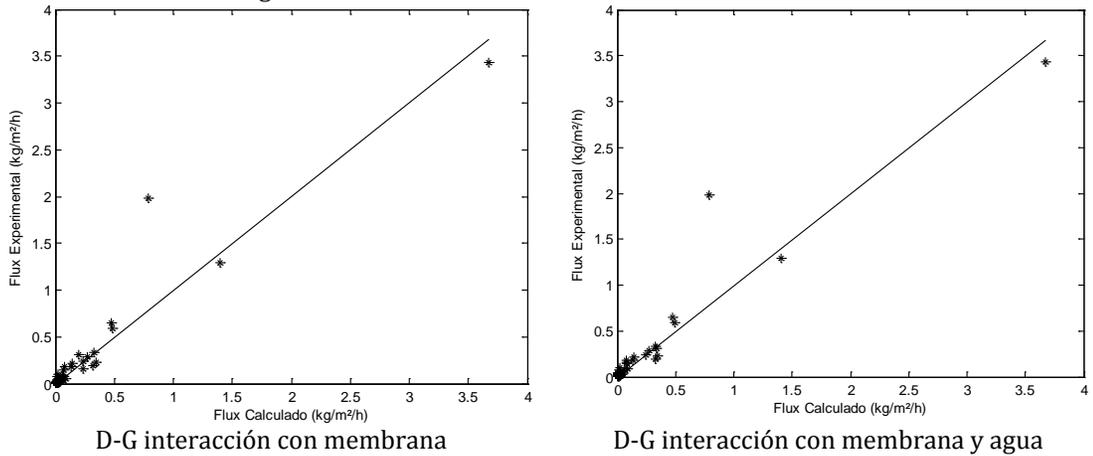


Figura 4.21. Diagrama de paridad entre el flux experimental y el calculado con el modelo de transferencia de masa de Dusty Gas (D-G) con interacción de las sustancias con la membrana o con el agua.

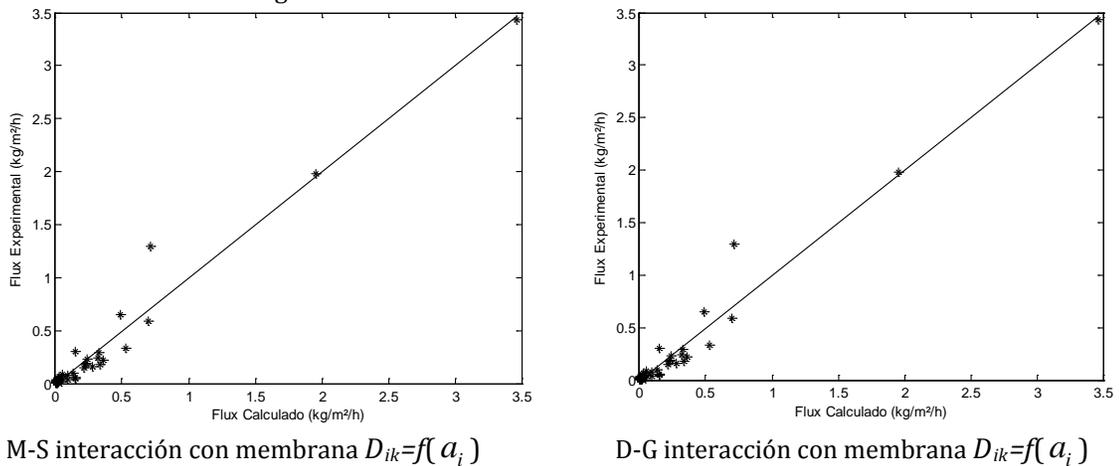


Figura 4.22. Diagrama de paridad entre el flux experimental y el calculado con el modelo de transferencia de masa de Maxwell-Stefan (M-S) y Dusty Gas (D-G) con interacción de las sustancias con la membrana en función de la actividad en el retentato.

Aunque el resultado obtenido por el modelo de relación termodinámica con tortuosidad presenta un coeficiente de correlación elevado, con el diagrama de paridad se observa una alta dispersión de los resultados (Figura 4.19). Los modelos de Maxwell-Stefan y Dusty Gas contienen la interacción entre las sustancias y la membrana, además de las fuerzas impulsoras, pero como lo ilustran la Figura 4.20 y 4.21, no es necesario contener todas las interacciones ya que utilizando solo los parámetros de interacción de los componentes con la membrana o con el agua (el componente que más permea) es suficiente para describir el fenómeno de transporte adecuadamente, según se aprecia de las medidas estadísticas de su ajuste (Tabla 4.10). Los modelos de Maxwell-Stefan y Dusty Gas (Figura 4.22) que involucran los parámetros de interacción con la membrana en términos de la actividad del retentato, mejoran en 0.01 su coeficiente de correlación frente a los modelos M-S M, M-S MW, D-G M y D-G MW. Este leve incremento en el R^2 se refleja en una mejor predicción de los valores de flux altos, lo que revela la importancia de tener en cuenta la actividad al interior de la membrana del compuesto que más permea (agua).

Es necesario realizar pruebas de confiabilidad y capacidad predictiva de los modelos correlacionados mediante el análisis de las predicciones del flux en función de la fuerza impulsora (empleando como referencia los datos experimentales de la Figura 4.17). Esto se presenta en la Figura 4.23 y 4.24, las cuales sugieren que los modelos más simples (Fick termodinámico, RT, RT-ideal y RT-tao) proporcionan predicciones acordes a lo esperado y muestran la influencia de la fuerza impulsora en el proceso de pervaporación. No obstante, los parámetros pre-exponenciales de estos modelos (Tabla 4.11) muestran anomalías al tomar valores que discrepan entre sí en 2, 4 incluso 12 y 30 órdenes de magnitud, lo que es evidencia de la poca relación con el fenómeno de difusión (Taylor & Krishna, 1993; Cussler, 2007).

Los modelos MS-M y DG-M, presentan valores pre-exponenciales con órdenes de magnitud de $1e5$ y $1e10$, valores bajos frente a los modelos de Fick y relación termodinámica, lo que evidencia una descripción más realista del proceso de transporte y refleja la existencia de una interacción entre la membrana y las sustancias que la atraviesan, la cual es dominante en el proceso. No obstante se encuentran términos negativos, los cuales no tiene sentido físico y por consiguiente le restan capacidad predictiva al modelo; además el modelo de MS-M tiene una baja capacidad de predicción del flux para ácido, alcohol y acetato, como se aprecia en la Figura 4.23.

El modelo MS-MW presenta un alto rigor desde el punto de vista de la descripción fenomenológica de la transferencia de masa multicomponente, junto a la ventaja de no presentar pre-exponenciales negativos. Sin embargo, presenta parámetros ajustados con valores de alto orden de magnitud ($1e9$), a la vez que valores muy cercanos a cero ($1e-84$ o $1e-42$), lo que puede conllevar a difusiones con valores extremos que pueden ser independientes de la concentración. Esto deriva en resultados no acordes a las observaciones experimentales, tal como se observa en la Figura 4.23, en especial para el ácido y alcohol. El modelo DG-MW tiene la capacidad de predecir el flux, cómo es posible apreciar en la Figura 4.23, pero su ajuste condujo a valores negativos y de cero en el pre-exponencial, los cuales carecen de sentido físico.

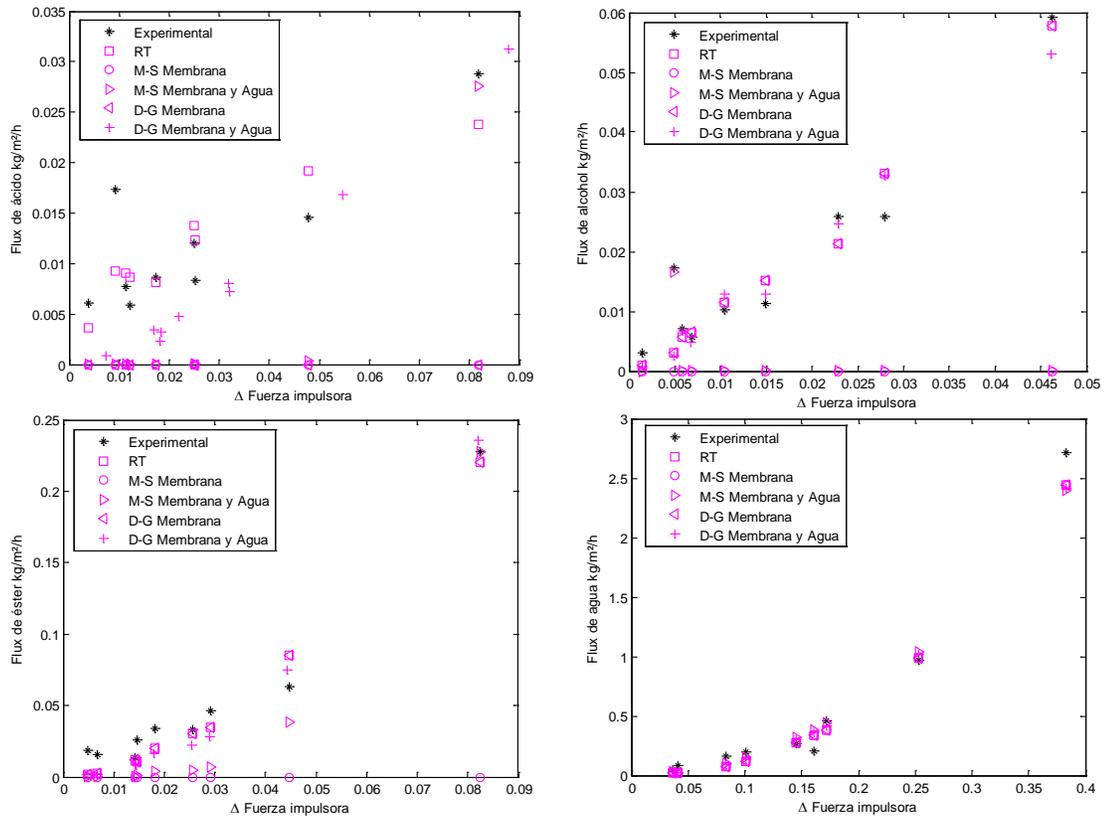


Figura 4.23. Flux experimental y calculado para cada uno de los componentes en función de la fuerza impulsora a diferentes temperaturas y concentraciones, usando cada uno de los modelos ajustados.

El modelo de RT-M presenta resultados aceptables en los valores de los términos pre-exponenciales, con cambios en los órdenes de magnitud menos drásticos entre todos los componentes pero con una baja capacidad de predicción del flux para el ácido. La Figura 4.24 para este modelo, sugiere que el término pre-exponencial depende más de la concentración que de la temperatura. Por su parte, los modelos MS-M(a_i) y DG-M(a_i) presentan los mismos valores de sus parámetros, todos con valor positivo y un término pre-exponencial de orden de magnitud de $1e-6$, siendo estos similares a los de la literatura (Krishna & Wesselingh, 1997) y con sentido físico. Esto da mayor consistencia y confiabilidad al modelo. Cabe resaltar que el modelo DG-M(a_i) tiene una ventaja frente al MS-M(a_i) al poder permitir extrapolarse a presiones modernamente bajas, posiblemente del orden de 50 o 100 milibares. Por consiguiente los modelos con mejor capacidad de ajuste, consistencia y sentido físico de los parámetros ajustados, son los MS-M(a_i), DG-M(a_i) y RT-M.

Finalmente, el modelo escogido como más apto para representar los datos experimentales es el Dusty-Gas modificado, el cual se puede expresar de acuerdo a la ecuación (4.21) y (4.22), con sus respectivos parámetros resumidos en la Tabla 4.12. Las actividades de los componentes en fase líquida se calcularán con el modelo de actividad NRTL con parámetros específicamente correlacionados para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, el cual fue presentado en el Capítulo 2.

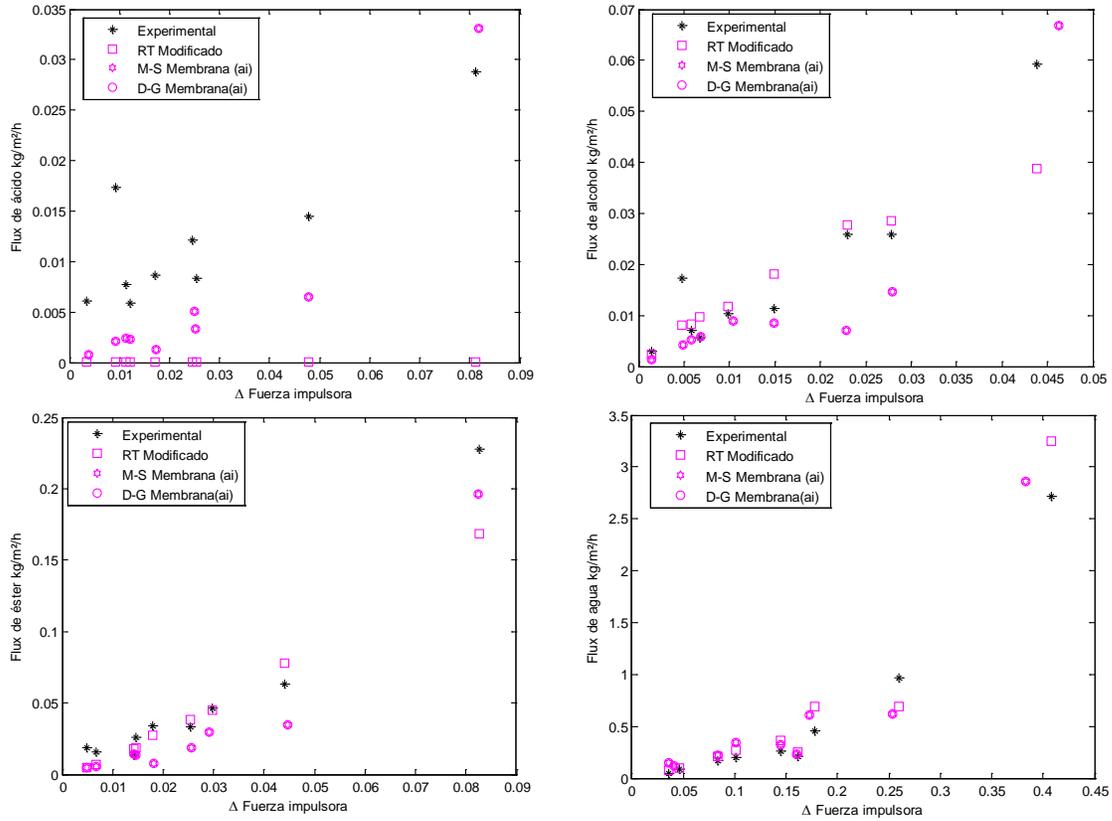


Figura 4.24. Flux experimental y calculado para cada uno de los componentes en función de la fuerza impulsora a diferentes temperaturas y concentraciones, usando los modelos Relación Termodinámica modificado, M-S y D-G con interacción con membrana (en función de la actividad) y relación termodinámica modificado.

$$N_i = -c_i \frac{D_{im}}{l} \ln \left(\frac{a_{i,vap}}{a_{i,liq}} \right) \tag{4.21}$$

$$\frac{D_{im}}{l} = D'_{ij0} \exp \left(\sum B_i a_{i,liq} \right) \tag{4.22}$$

Tabla 4.12. Valores de los parámetros para el modelo de permeación en la membrana de sílice, correlacionados a partir de datos experimentales

Sustancia	D'_{ij0} (m/h)	B_i (bar ⁻¹)
Ácido acético	1.56×10^{-6}	-35.365
Alcohol isoamílico	3.03×10^{-6}	-12.096
Acetato de isoamilo	3.52×10^{-6}	89.747
Agua	9.60×10^{-4}	-2.951

4.7 CONCLUSIONES

La posibilidad de intensificar el proceso de esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico empleando tecnología de membranas se basa en el desplazamiento del equilibrio químico de la reacción mediante la remoción selectiva de uno de los productos, forzando la reacción hacia un mayor rendimiento de acetato. En caso de que el producto removido sea el agua, se hace posible además simplificar las etapas de separación y purificación del producto, ya que la presencia de agua en la mezcla da lugar a fenómenos de miscibilidad parcial y azeotropía que dificultan la separación. El análisis del estado del arte de la aplicación de la tecnología de membranas a procesos de esterificación revela que la pervaporación es el proceso con membranas más estudiado hasta el momento, destacándose las investigaciones que hacen uso de membranas poliméricas para la separación de agua. Sin embargo, las membranas cerámicas de sílice se muestran más apropiadas para la realización del proceso de esterificación asistida por pervaporación, dado su carácter hidrofílico y a que presentan mayor estabilidad, resistencia mecánica, térmica y química que las membranas poliméricas, en especial en ambientes ácidos.

Se sintetizó y fabricó una membrana de xerogel de sílice mediante las técnicas de sol-gel y recubrimiento por inmersión (dip-coating). La estructura de la membrana está compuesta por un soporte tubular macroporoso de $\text{-Al}_2\text{O}_3$, recubierto de una capa mesoporosa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sobre ésta, una capa microporosa de xerogel de sílice. El carácter hidrofílico de la membrana fue confirmado por análisis de FTIR, el cual confirmó la presencia de los grupos hidroxilo (-OH) sobre la superficie de la sílice, la vibración del agua adsorbida sobre la superficie de la sílice y las vibraciones de estiramiento plano del grupo de silanol (Si-OH). Estudios de SEM de la membrana fabricada confirman la deposición de las capas de alúmina y sílice sobre el soporte, estimándose un espesor de aproximadamente 4 μm . La presencia de sílice sobre la capa intermedia de γ -alúmina fue confirmada por estudios de EDS. Sin embargo, la cuantificación del espesor de la capa fue imposible debido a la baja intensidad del silicio en los espectros de EDS y la dificultad de establecer claramente el límite entre las capas de γ -alúmina y sílice. La correspondiente caracterización superficial y textural del material permitió determinar una porosidad de 37%, un área superficial de 518 m^2/g (método BET), así como una distribución de poros estrecha, con un máximo a 17 Å, con un volumen de poro de 0.2686 cm^3/g (método de Horvath-Kawazoe), lo que define al material como microporoso.

Se realizó una evaluación de la influencia de la velocidad de deposición y el número de capas sobre las propiedades de flux y selectividad de la membrana, al ser usadas en la pervaporación de la mezcla en cuestión, lo cual condujo a la identificación de las condiciones de fabricación de la membrana apropiadas para el proceso. La membrana cerámica de xerogel de sílice así fabricada fue evaluada para la separación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua mediante un proceso de pervaporación. Se realizaron un total de 15 experimentos de pervaporación con mezclas en equilibrio químico a cuatro niveles de concentración y cinco temperaturas, definidas en el intervalo de interés para la

aplicación industrial. Se empleó un montaje experimental constituido por un pervaporador batch con la membrana sumergida en la solución.

Los resultados obtenidos indican que, en todos los casos, el flux de agua fue significativamente mayor que el de las sustancias orgánicas durante todo el tiempo del experimento, evidenciándose el carácter hidrofílico de la membrana. La selectividad de la membrana es, en orden decreciente: agua/alcohol > agua/ácido > agua/acetato, lo que indica que la permeabilidad de la membrana es mayor en el orden agua > acetato > ácido > alcohol. El valor del PSI (índice de separación por pervaporación), el cual es equivalente al producto del flux del componente i por la permeabilidad de agua relativa a ese componente, mostró ser dependiente de la concentración de la mezcla, pues en mezclas ricas en acetato mostró el orden decreciente: acetato > alcohol > ácido, mientras que en muestras ricas en alcohol presentó el orden decreciente: alcohol > acetato > ácido. Los flux de cada componente presentan una tendencia a disminuir en función del tiempo, particularmente rápido al principio del experimento y más lentamente después de transcurrido cierto tiempo. La selectividad hacia el agua mostró en cada caso una tendencia a aumentar a lo largo del tiempo del experimento, siendo más rápido su cambio al principio y más lento hacia el final del experimento. Estos cambios irregulares de las propiedades de la membrana con el tiempo sugieren la existencia del fenómeno de adaptación de la misma (inestabilidad). Se encontró que el flux de cada componente aumenta con la temperatura bajo ciertas condiciones de concentración de la mezcla (alto contenido de alcohol), existiendo condiciones en las cuales el flux disminuye con el aumento de temperatura (alto contenido de acetato y temperaturas entre 40 y 52°C), lo cual sugiere una influencia de la alta no-idealidad de esta mezcla en fase líquida y sus efectos sobre la fuerza guía para la pervaporación. La membrana sintetizada se posiciona bien frente a las demás membranas reportadas para la deshidratación de mezclas de esterificación, perteneciendo al grupo de las cerámicas con mayor flux y selectividad.

Previo análisis de las dificultades y limitaciones típicas asociadas a esta clase de experimentos, se propuso una metodología alternativa para el procesamiento de los datos experimentales, con miras a su utilización en la correlación de un modelo de permeación para la membrana, la cual postula por hipótesis que existe una relación lineal entre la fracción másica y el flux de cada sustancia al llegar al estado estable, válida para pequeños intervalos de concentración. Con base en lo anterior, cuando se grafica el flux por componente durante el transcurso de un experimento, en función de su composición en el retentato, ambas para el mismo tiempo, se distinguen dos zonas: una zona de alto flux y mayor pendiente (zona no estable) y otra donde la pendiente se estabiliza. Esta última zona proporciona los valores de flux estables que pueden ser empleados para el ajuste del modelo de transporte. Dicha hipótesis fue confirmada por algunos de los datos experimentales de pervaporación obtenidos.

Se realizó un estudio de correlación y discriminación entre 12 modelos de permeación para describir el proceso de separación por pervaporación de la mezcla bajo estudio, usando la membrana fabricada de xerogel de sílice. La comparación

entre los modelos de permeación ajustados, realizada teniendo en cuenta los parámetros estadísticos de la bondad del ajuste y la evaluación de las predicciones de flux en función de la fuerza guía, señalan al modelo Dusty Gas con parámetros de interacción con la membrana en función de la actividad del retentato , como el modelo más confiable para describir el proceso. Aunque las extrapolaciones muestran que dicho modelo realiza predicciones congruentes, éste puede ser empleado con mayor confiabilidad en el intervalo de temperaturas y fracciones másicas empeladas en los experimentos. El modelo de permeación propuesto es particular para la membrana, la mezcla y la operación estudiada, y se constituye en una herramienta con la que se podrán adelantar los estudios de simulación conducentes al diseño y montaje del proceso de pervaporación reactiva (Capitulo 5) y la optimización y evaluación económica del mismo (Capítulo 6).

5. Prototipo del proceso para la síntesis de *Acetato de Isoamilo* por pervaporación reactiva: diseño y evaluación experimental a escala de laboratorio

RESUMEN

Se presentan los resultados de la evaluación experimental del proceso de esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico asistida por pervaporación, empleando dos prototipos del proceso: un esquema *in-situ* en modo de operación por lotes en el que la reacción y la separación ocurren en la misma unidad y un esquema *ex-situ* en operación continua, en el que la reacción y la separación ocurren en unidades separadas. El primero se usa para la evaluación de las membranas de sílice fabricadas en el laboratorio especialmente para la separación de la mezcla en cuestión y el segundo se usa para la evaluación de una membrana cerámica comercial. Se propone una metodología de diseño del prototipo basada en el modelado matemático y en el análisis de los parámetros que determinan el desempeño del equipo a saber: la relación área de membrana/volumen de mezcla reactiva, la relación masa de catalizador/volumen de mezcla reactiva y su influencia sobre la relación velocidad de producción/velocidad de permeación. Los resultados obtenidos permiten concluir que la membrana sintetizada en el laboratorio resulta ser más competitiva que la comercial debido a que presenta un flux comparable pero una menor permeación de los reactivos y una mayor selectividad al agua. Con los equipos construidos fue posible observar experimentalmente el fenómeno de la pervaporación reactiva en ambos prototipos, siendo más importante el desplazamiento del equilibrio en el prototipo *in-situ* debido a la más apropiada relación de sus parámetros de construcción. Los resultados experimentales fueron contrastados con las predicciones realizadas usando los modelos termodinámicos, cinéticos y de permeación previamente correlacionados para este sistema, lo que permitió convalidar la simulación y análisis económico de procesos con membranas para la producción de acetato de isoamilo.

5.1. INTRODUCCIÓN

Al plantearse como objetivo el desarrollo de un proceso intensificado para la producción de acetato de isoamilo mediante tecnología de membranas, este proyecto de investigación ha identificado la necesidad de diseñar, analizar teóricamente y probar a nivel experimental un proceso de pervaporación reactiva. A su vez y para ello, ha transitado por el estudio de tres facetas fundamentales del proceso: las características termodinámicas de la mezcla (Capítulo 2), la cinética de la reacción química (Capítulo 3) y la separación por pervaporación (Capítulo 4). Considerando estos estudios previos, se cuenta con las herramientas necesarias para enfocarse en la etapa de verificación experimental de la viabilidad técnica del proceso de esterificación asistida por pervaporación del ácido acético con alcohol isoamílico, objeto de este capítulo.

Con el propósito de aproximarse de forma racional al diseño y construcción del prototipo del proceso reacción-pervaporación a escala de laboratorio, se propone aquí una herramienta de simulación del esquema básico general que será construido para el montaje del proceso. Con dicha herramienta se busca establecer el modo de operación, las condiciones de operación y los detalles de construcción de los componentes del prototipo, tal que se logre con éxito la verificación experimental del proceso propuesto.

El rol de los modelos matemáticos es doble en esta etapa del estudio. Por un lado, los modelos ayudan al diseño del prototipo y del experimento; por el otro, los datos experimentales obtenidos podrán ser contrastados contra las predicciones del modelo integrado del proceso, de tal suerte que se obtenga una prueba de convalidación de los modelos. La capacidad del modelo del proceso para describir los datos experimentales justificará aún más su uso posterior en estudios detallados (técnico-económicos) del proceso productivo (Capítulo 6).

No se cuenta con antecedentes, en el caso del acetato de isoamilo, de una evaluación experimental y/o producción industrial del proceso de esterificación asistida por pervaporación en condiciones análogas a las aquí estudiadas, tal como se ha discutido en el Capítulo 4. Sin embargo, de una manera general, se puede establecer que desde la década de 1920, cuando aparecen las primeras patentes para producción de acetatos, los procesos de síntesis por esterificación convencional, tanto a escala de laboratorio como industrial, se subdividían en dos tipos: procesos batch y los posteriores procesos continuos (Keyes, 1932). Más recientemente, a escala industrial se ha reportado el montaje de procesos del tipo continuo que hacen uso de la tecnología de destilación reactiva (Stankiewicz, 2003).

Para los procesos de reacción-pervaporación, tal como se discutió previamente (Capítulo 4, sección 4.3.2), existen dos opciones básicas para la configuración del proceso: 1) esquemas *in-situ*, en los que ambos procesos ocurren en la misma unidad y 2) esquemas *ex-situ*, en los que la reacción y la separación ocurren

en unidades separadas¹. Por otro lado, con respecto al régimen de operación, el proceso puede funcionar en régimen continuo o por lotes. La mayoría de los procesos de esterificación asistida por pervaporación realizados a escala de laboratorio, han hecho uso de montajes tipo batch *in-situ* sobre los de flujo continuo (Capítulo 4, sección 4.3.1).

5.2 DISEÑO DEL PROTOTIPO DEL REACTOR DE MEMBRANA PARA PERVAPORACIÓN REACTIVA

Se han concebido e implementado dos montajes a escala de laboratorio o prototipos, para la realización de los experimentos de pervaporación reactiva. Su diseño está influido, entre otras, por consideraciones prácticas en relación con restricciones de presupuesto, tiempo y disponibilidad de recursos y materiales. La función de dichos prototipos es permitir la observación del fenómeno de la reacción química en sinergia con la separación por pervaporación. Así, uno de dichos montajes se encontró apropiado para la evaluación del proceso usando las membranas cerámicas de sílice fabricadas en el laboratorio, mientras que el segundo se concibió para la evaluación de un módulo de membrana cerámica comercial. Seguidamente se discute la estructura de los montajes, el modelo matemático desarrollado para describir su funcionamiento y el dimensionamiento de los equipos. Por último se discute sobre las estrategias de uso del modelo para asistir la realización de las pruebas experimentales y posteriormente, para el uso de los datos experimentales para la convalidación de los modelos.

5.2.1 MONTAJE *IN-SITU*

De acuerdo a lo discutido en el Capítulo 4 (sección 4.5.1.1 y 4.5.1.2), donde se describe el montaje y la técnica empleados para la evaluación de la membrana de sílice en el proceso de pervaporación, se desprende que dicho montaje puede, en principio, ser usado también para la realización de pruebas de pervaporación reactiva, dado que se satisfagan ciertas características físicas del sistema, esto es, una relación apropiada de las dimensiones del reactor y la membrana. Con propósitos ilustrativos, se presenta de nuevo este montaje experimental de forma esquemática en la Figura 5.1.

¹ Considérese que en el caso actual, dado que la mezcla puede reaccionar sin presencia de catalizador, la reacción homogénea puede estar ocurriendo en cualquier parte del sistema. Teniendo en cuenta las diferencias entre la velocidad de reacción homogénea y catalizada, en términos prácticos puede suponerse que la reacción ocurre en la zona donde se ubique el catalizador.

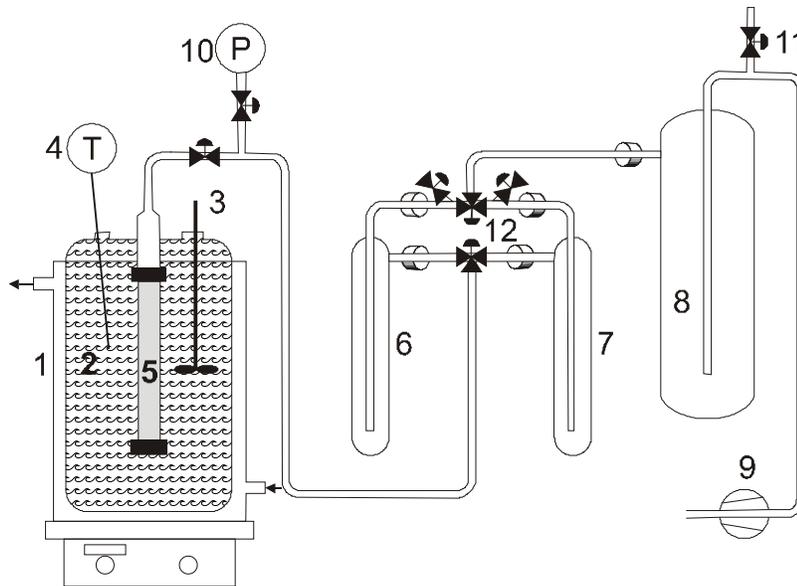


Figura 5.1. Esquema del montaje experimental a escala de laboratorio empleado para el proceso de pervaporación reactiva con la membrana de sílice. 1. Tanque enchaquetado. 2. Mezcla líquida a procesar. 3. Agitador. 4. Sensor de temperatura. 5. Membrana sumergida. 6 y 7. Vasos colectores de permeado. 8. Trampa de vacío. 9. Bomba de vacío. 10. Medidor de presión. 11. Válvula para nivelar la presión. 12. Válvulas de paso para elegir el vaso colector. El diagrama es esquemático y no se presenta a escala.

El sistema consta de una membrana tubular cerámica de sílice sumergida en un recipiente de vidrio, especialmente diseñado para este propósito, que contiene la mezcla líquida a procesar (retentato), provisto de una chaqueta de calentamiento y perfectamente mezclado con la ayuda de una placa de agitación y agitador magnético. La temperatura de la mezcla se mantiene constante en un valor prefijado por medio de un baño termostático conectado a la chaqueta del recipiente y a un sensor externo de temperatura (PT-100) en contacto con la mezcla. Una línea de vacío se conecta a la parte interna de la membrana, permitiendo el paso del permeado hasta dos vasos colectores de vidrio, los cuales se refrigeran con nitrógeno líquido para condensarlo. Un tercer vaso sirve de trampa para evitar el paso del permeado hasta la bomba de vacío. El permeado se mantiene a una presión de vacío constante de 3 mbar.

El proceso es similar a una operación por lotes (batch), cargando la mezcla reactiva (retentato) en el recipiente. La operación del equipo procede cargando un reactivo en el tanque y llevándolo a la temperatura de trabajo con el uso de la chaqueta y el baño termostático. Se carga también la masa de catalizador y posteriormente el segundo reactivo, previamente calentado a la temperatura deseada². Se enciende la bomba de vacío y se da inicio al proceso de pervaporación,

²Este procedimiento es análogo al empleado para la realización de los experimentos cinéticos en presencia de catalizador (ver Capítulo 3, sección 3.5.1)

en el cual las moléculas permean la membrana (permeato) y se dirigen por la línea, en fase vapor, hasta uno de los vasos colectores, en donde se condensan y acumulan por un determinado periodo (tiempo de muestreo), al cabo del cual se cambia de vaso recolector con la ayuda de las válvulas de paso. El proceso de recolección del permeato se repite sucesivamente alternando los vasos hasta el final de la operación.

Durante un experimento de pervaporación reactiva, el catalizador sólido se mantiene suspendido en la mezcla líquida cargada en el tanque, gracias a la agitación. Son factores determinantes del desempeño en este montaje: la relación volumen de la mezcla reactiva/área de membrana y la relación volumen de la mezcla reactiva/masa de catalizador. Dichas relaciones determinan la velocidad de producción de agua en relación a su remoción para una cierta selectividad.

5.2.2 MONTAJE *EX-SITU*

Se consideró la necesidad de diseñar otro tipo de montaje al expuesto anteriormente, en virtud de las dimensiones del módulo de membrana cerámica disponible en el comercio y adquirido para los propósitos de esta investigación. Dicho módulo, comercializado por la empresa PERVATECH (Holanda), presenta las siguientes características: tipo tubular en acero inoxidable, con una membrana cerámica para pervaporación (HybSi®), la cual consiste de un tubo interno de 25 cm de longitud y 7 mm de diámetro interno, el cual se encuentra recubierto en su cara interna con un material selectivo de sílice híbrida. La membrana ha sido fabricada especialmente para la deshidratación de soluciones orgánicas. El montaje para el uso de este módulo comercial puede diseñarse tanto para operación *in-situ* como *ex-situ*. Aunque se ha sugerido previamente que la configuración *in-situ* puede resultar más eficiente que la configuración *ex-situ* (Lim et al., 2002), resulta necesario considerar otros aspectos prácticos que influyen esta selección.

El montaje de un esquema *in-situ* por lotes como el de la Figura 5.1 queda descartado para el uso del módulo de pervaporación comercial dada su geometría y tamaño. Por su parte, el montaje de un esquema *in-situ* en continuo implica tres cosas: un sistema de bombeo para el retentato, disponer la membrana tubular en un dispositivo de doble tubo (para retentato³ y permeato), y la disposición del catalizador en el interior del dispositivo de doble tubo en la forma de un lecho, de tal forma que la reacción ocurra a una distancia mínima de la superficie de la membrana⁴. A partir de estudios preliminares de diseño se concluyó que en el caso del módulo comercial, dadas sus dimensiones y geometría, la masa de catalizador que se podría empacar en el interior del módulo resultaría insuficiente⁵; también se probó experimentalmente que el uso del lecho fijo ocasionaba una pérdida de carga

³ El retentato (líquido) podrá fluir tanto en el tubo interno como en el espacio anular del dispositivo de doble tubo, dependiendo de la geometría y aditamentos (conexiones) de este último. Para el caso del módulo Pervatech, el retentato fluye por el interior del tubo interno (membrana).

⁴ No se considera aquí el uso de membranas catalíticas (ver Capítulo 4, sección 4.3.1).

⁵ Considerando el hinchamiento de la resina en un volumen confinado y la posibilidad de fractura de la membrana.

significativa para la potencia de bombeo máxima disponible y una correspondiente reducción del flujo de retentato, que podría originar problemas de polarización por concentración sobre la superficie de la membrana y de la resina⁶.

Dadas las anteriores consideraciones, se optó por el diseño de un esquema *ex-situ*, con el catalizador en suspensión en el interior del tanque de carga, con el objeto de evitar los problemas de caída de presión. Cabe destacar que el uso del catalizador suspendido en la mezcla reaccionante por acción de la agitación, como en los dos montajes para pervaporación reactiva aquí propuestos, presenta la ventaja de reducir al mínimo los efectos de resistencia a la transferencia de masa externa sobre la superficie de las partículas de catalizador por simple manipulación del nivel de agitación⁷. Al usar lechos fijos, existe mayor dificultad para controlar tales efectos. El montaje experimental final se presenta de forma esquemática en la Figura 5.2.

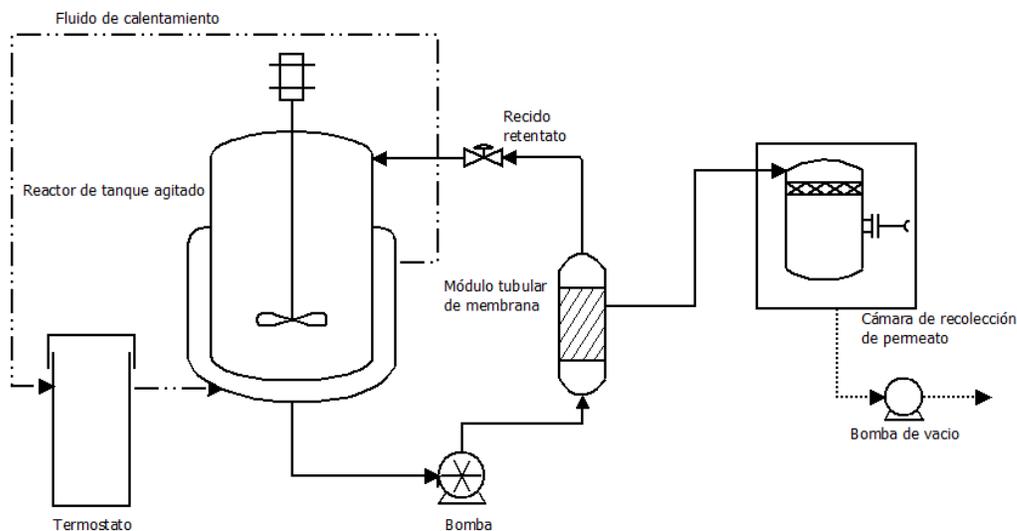


Figura 5.2. Esquema del prototipo experimental a escala de laboratorio empleado para el proceso de pervaporación reactiva con la membrana comercial. El diagrama es esquemático y no se presenta a escala.

El sistema, construido en acero inoxidable, consta de un tanque que contiene la mezcla líquida a procesar (retentato), provisto de una chaqueta de calentamiento y perfectamente mezclado con la ayuda de una turbina de agitación. Con la ayuda de una bomba, el fluido es impulsado por la tubería externa desde el tanque hacia el módulo de pervaporación, en donde fluye por su tubo interno; el retentato fluye posteriormente por la línea de recirculación de nuevo hacia el tanque. La temperatura de la mezcla se mantiene constante en un valor prefijado por medio de

⁶ La reducción del caudal del líquido a valores muy bajos implica régimen laminar en el módulo y por ende alta resistencia a la transferencia de masa externa sobre la superficie de la membrana.

⁷ Durante la realización de los estudios cinéticos se usó el catalizador en suspensión y se determinaron las condiciones de agitación para evitar efectos difusionales externos.

un baño termostático conectado a la chaqueta del tanque y a un sensor externo de temperatura (PT-100) en contacto con la mezcla. Una línea de vacío se conecta a la parte externa del módulo de membrana, permitiendo el paso del permeato hasta la cámara de recolección, donde dos vasos colectores de vidrio, refrigerados con nitrógeno líquido, sirven para condensarlo. Un tercer vaso sirve de trampa para evitar el paso del permeato hasta la bomba de vacío. El permeato se mantiene a una presión de vacío constante de 3 mbar. Las líneas de flujo fueron recubiertas con aislante térmico Thermaflex® para reducir las pérdidas de calor. Adicionalmente, para evitar la condensación en la línea de conducción del permeato desde el módulo hasta la cámara de recolección, se instaló un calentador eléctrico flexible. El equipo fue instrumentado con sensores de temperatura, presión, flujo y sistemas de seguridad, cuya información se registra automáticamente con la ayuda de una tarjeta de adquisición de datos y un computador.

La carga y toma de muestras se realiza de forma análoga a lo descrito en la sección 5.2.1. Se encienden la bomba de líquido y la bomba de vacío y se da inicio al proceso. El proceso se desarrolla como en una operación que se asemeja a la de un proceso continuo en estado estacionario. En rigor el proceso operará en un estado dinámico, pero de una forma que permite imitar las características de un proceso en continuo, dependiendo de las velocidades relativas de producción por reacción química y remoción por la membrana. Para este caso también se deberá dimensionar cuidadosamente el sistema para lograr una relación apropiada área de membrana/masa de catalizador, y controlar el flujo de retentato para asegurar el régimen de flujo turbulento en el módulo de membrana así como un adecuado tiempo de residencia en el reactor y en el pervaporador.

Se realizó un análisis del régimen de flujo en el interior del módulo de pervaporación, para fijar un límite de seguridad de la velocidad de circulación mínima del fluido (retentato), de tal forma que se asegurase régimen turbulento y eliminación de los posibles efectos de polarización sobre la superficie de la membrana. Para ello se usaron valores promedio de la densidad y la viscosidad de la mezcla cuaternaria en cuestión⁸ y se determinó el valor mínimo de la velocidad para alcanzar el límite del régimen turbulento, correspondiente a un valor del número de Reynolds de 4100. Considerando un diámetro de 7 mm, se determinó necesaria una velocidad mínima de 1.1 m/s (2.6 L/min), por lo que los experimentos se realizaron a un caudal de 4 L/min (1.7 m/s) correspondientes a un valor de Reynolds de 6370.

5.2.3 MODELADO MATEMÁTICO DEL PROTOTIPO

Se considera que el sistema opera isotérmicamente a la temperatura establecida, dado que se ha observado y probado que el calor de reacción es muy bajo y que los equipos y las líneas de flujo se encuentran aislados térmicamente. La pervaporación también se asume isotérmica a la temperatura del sistema ya que el

⁸ Se estimó la densidad y la viscosidad de la mezcla como el promedio aritmético de los correspondientes valores para las sustancias puras, a 25°C.

área de membrana es pequeña y el efecto de disminución de la temperatura del retentato por la pervaporación puede asumirse como despreciable.

Por otra parte, es necesario considerar que el proceso ocurre en régimen dinámico; sin embargo, dicha dinámica estará gobernada por la operación del tanque agitado (reactor). Para el prototipo *in-situ* (Figura 5.1), toda la superficie de la membrana se encuentra a la misma concentración, dado que se encuentra sumergida en la mezcla reactiva con el catalizador y el tanque está, por hipótesis, perfectamente mezclado; en el caso del prototipo *ex-situ* (Figura 5.2), lo anterior también se aplica para el reactor. Por otra parte, debido al tamaño pequeño del módulo de membrana y al caudal al que circula el retentato, se puede suponer por simplicidad, que el tiempo de residencia es demasiado bajo para que los cambios de concentración entre la entrada y la salida sean suficientemente grandes. Esto deriva en que se puede asumir que la concentración es uniforme sobre toda la superficie de la membrana. Adicionalmente se destaca que no se considera ningún proceso de desactivación del catalizador con el tiempo. Empleando este conjunto de suposiciones, se puede desarrollar un modelo matemático general, que describa de forma aproximada el desempeño de ambos prototipos, como se describe a continuación.

El balance molar sobre la sustancia i , aplicado al reactor del prototipo *in-situ* y a un volumen de control que incluye el reactor y el módulo de pervaporación en el caso del prototipo *ex-situ*, viene expresado por la ecuación (5.1):

$$\frac{dN_i}{dt} = r_{i_{\text{hom}}} * V_r + r_{i_{\text{het}}} * W_c - J_i * A_m \quad (5.1)$$

en donde se han incluido la velocidad de reacción homogénea y la velocidad de la reacción catalizada, así como la velocidad de remoción por permeación en la membrana. La respectiva velocidad de reacción homogénea viene dada por las ecuaciones (3.22) y (3.23) y la velocidad de la reacción heterogénea por las ecuaciones (3.24) y (3.25) (Capítulo 3). El flux de permeación para la membrana de sílice preparada en el laboratorio (prototipo *in-situ*), viene dado por las ecuaciones (4.21) y (4.22) (Capítulo 4). Debido a que para la membrana cerámica comercial no se cuenta con un modelo de permeación, se propone simplificar la solución de modelo (ecuación 5.1), usando valores determinados experimentalmente del flux de cada componente y suponerlos constantes (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Valores estimados de Flux (kg/(m²*h)) por componente, empleados para la simulación del prototipo comercial a T_{promedio} 74°C

	Ácido acético	Alcohol isoamílico	Acetato de isoamilo	Agua
Membrana PERVATECH®	0.0020	0.0020	0.0020	1.8850

La solución de la ecuación (5.1) describe los cambios en el número de moles de la sustancia i con el tiempo en el interior del reactor, es decir del retentado, los cuales son medibles en el experimento. Debido a que las velocidades de reacción son función de las concentraciones de las cuatro sustancias involucradas, se requerirá formular la ecuación (5.1) para cada una de ellas y proceder a una solución numérica del conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas. Las respectivas condiciones iniciales corresponden a la carga del reactor al inicio del experimento (en este trabajo se estudia la reacción con alimentación equimolar). Con los resultados de la integración de la ecuación (5.1), se puede proceder al cálculo de las fracciones molares y másicas respectivas, según las ecuaciones:

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^4 N_i} \quad (5.2)$$

$$w_i = \frac{x_i * MM_i}{\sum_{i=1}^4 (x_i * MM_i)} \quad (5.3)$$

5.2.4 RELACIÓN ENTRE NÚMEROS ADIMENSIONALES Y VARIABLES DE DISEÑO: DIMENSIONAMIENTO DE LAS UNIDADES

El desempeño del prototipo estará determinado por el valor de los siguientes parámetros de construcción:

$$\phi_r = \frac{W_c}{V_r} = \frac{\text{Masa de catalizador}}{\text{Volumen de carga al reactor}} \quad (5.4)$$

$$\phi_p = \frac{A_m}{V_r} = \frac{\text{Área de membrana}}{\text{Volumen de carga al reactor}} \quad (5.5)$$

También resulta de importancia definir un parámetro que mida la proporción entre las velocidades de generación y remoción de agua, la cual podría medirse según la expresión adimensional:

$$\Phi_{gr} = \frac{r_{i_{\text{hom}}} * V_r + r_{i_{\text{het}}} * W_c}{J_i * A_m} \quad (5.6)$$

$$\Phi_{gr} = \frac{r_{i_{\text{hom}}} + r_{i_{\text{het}}} * \phi_r}{J_i * \phi_p} \quad (5.7)$$

Para emplear este modelo con el objeto de guiar el dimensionamiento de los prototipos, se deberá primero asignar valores a los parámetros ϕ_r y ϕ_p en un intervalo físicamente realista y técnicamente factible; para ambos prototipos se

cuenta con un área de membrana preestablecida y no modificable, así que con valores del volumen mínimo y máximo del reactor, se puede estimar el intervalo para ϕ_p . El intervalo de valores admisibles de ϕ_r se estima variando la masa de catalizador desde cero hasta el equivalente al 10% en peso del volumen de la mezcla a cargar en el tanque⁹ (equivalente a volumen de reactor). De acuerdo con lo anterior se obtienen los valores del intervalo de variación permisible de los parámetros, los cuales se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Intervalo de los parámetros de construcción del prototipo

Parámetro	Unidades	Prototipo <i>in-situ</i>			Prototipo <i>ex-situ</i>		
		Mín.	Medio	Máy.	Mín.	Medio	Máy.
A_m	m ²	-	-	0.0038	-	-	0.0055
V_r	L	0.35	0.57	1.7	1	1.57	3.7
ϕ_p	m ² /g	0.0022	0.0066	0.0110	0.0015	0.0035	0.0055
ϕ_r	g/L	0	40	89	0	40	89
W_c / M_{tot_o}	%	0	4.5	10	0	4.5	10

Empleando los valores mínimos, medios y máximos de ϕ_r y ϕ_p , se resolvió el modelo matemático del prototipo con la información correspondiente para cada caso. Los resultados obtenidos en función del tiempo de experimentación se utilizaron para computar los respectivos valores del parámetro Φ_{gr} (ecuación 5.7) y de la conversión de ácido acético, definida según la expresión:

$$X_{\text{ácido}} = \frac{N_{\text{ácido}}^{\circ} - (N_{\text{ácido}}^t + J_{\text{ácido}} * A_m * t)}{N_{\text{ácido}}^{\circ}} \quad (5.8)$$

Los resultados obtenidos se presentan de forma gráfica en las Figuras 5.3 y 5.4 para cada prototipo, a una temperatura promedio de 74°C y alimentación equimolar¹⁰.

⁹ Este porcentaje se estimó durante la realización de los experimentos cinéticos y corresponde a un valor apropiado para evitar una excesiva remoción de agua por absorción en la resina, lo cual podría viciar las mediciones.

¹⁰ Estos resultados no difieren significativamente de los que se obtienen a 90°C y alimentación equimolar.

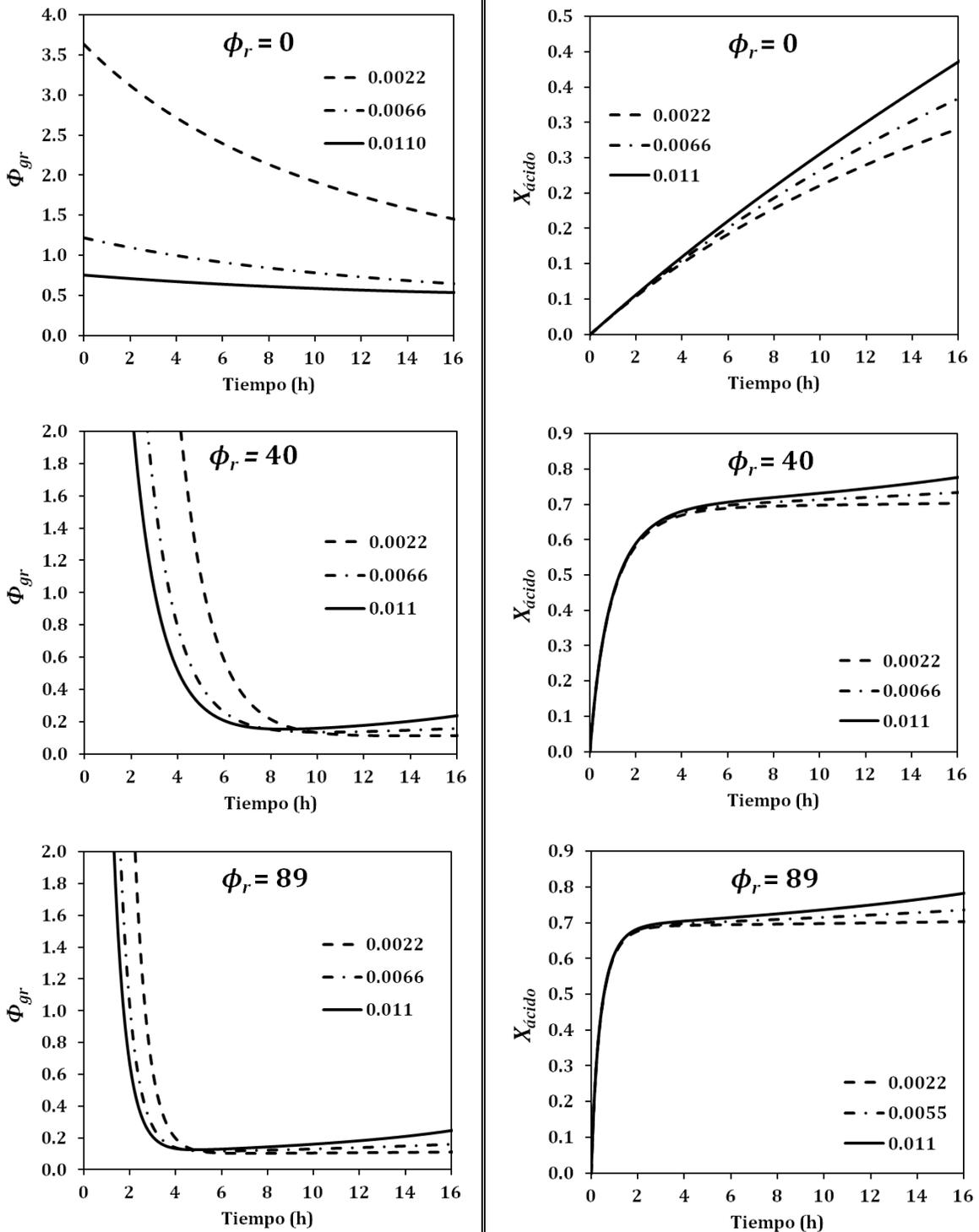


Figura 5.3. Simulación de la variación de la razón de velocidades de producción y remoción de agua (Φ_{gr} , izquierda) y de la conversión de ácido acético ($X_{ácido}$, derecha), en función del tiempo, para 3 diferentes valores del parámetro de construcción ϕ_r y ϕ_p . Prototipo del montaje *in-situ*, usando la membrana de sílice fabricada en el laboratorio. $T_{promedio} = 74^{\circ}\text{C}$.

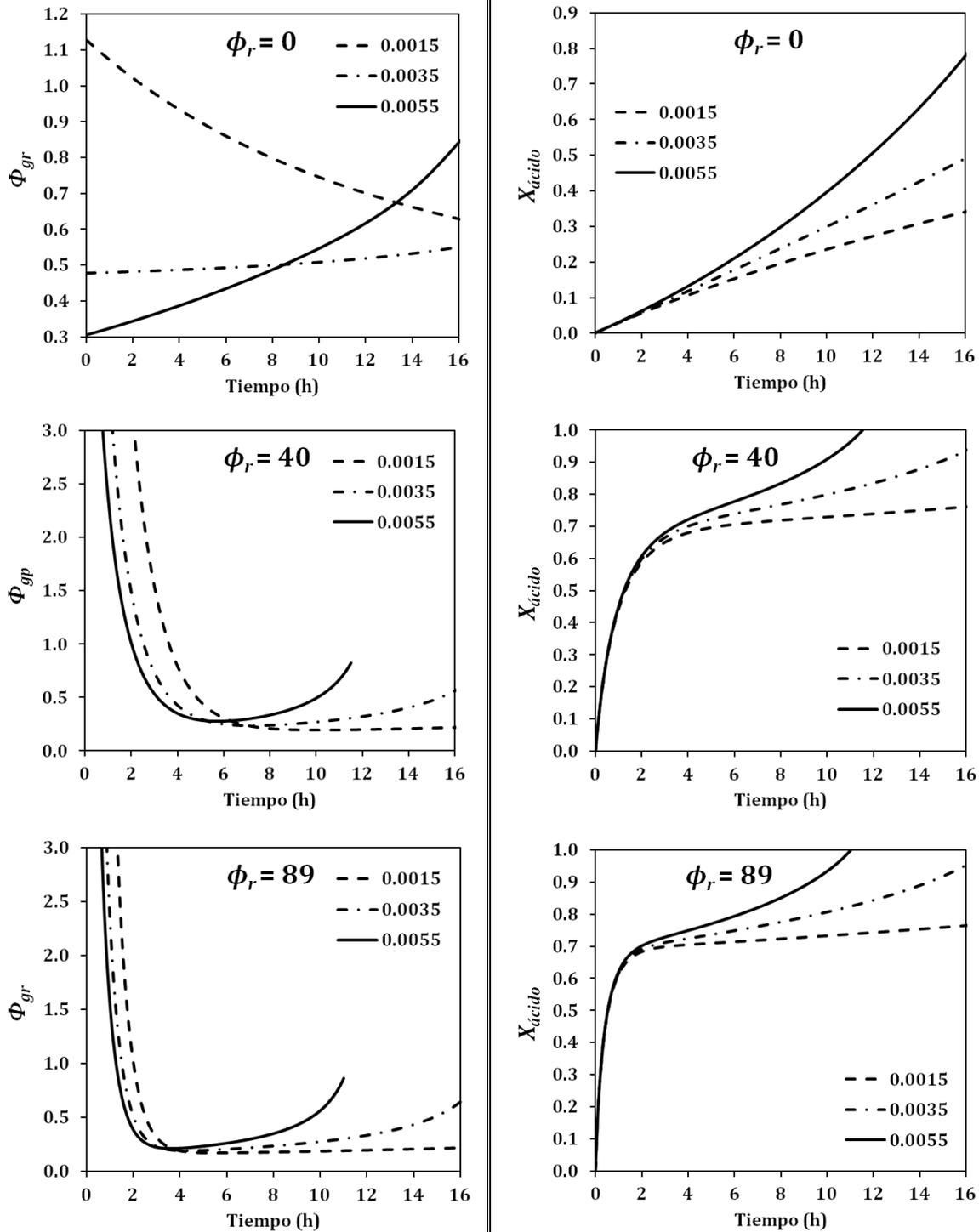


Figura 5.4. Simulación de la variación de la razón de velocidades de producción y remoción de agua (Φ_{gr} , izquierda) y de la conversión de ácido acético ($X_{ácido}$, derecha), en función del tiempo, para 3 diferentes valores del parámetro de construcción ϕ_r y ϕ_p . Prototipo del montaje *ex-situ*, usando la membrana de sílice comercial Pervatech.

$T_{promedio} = 74^{\circ}C$.

Para el caso del montaje *in-situ* usando la membrana de laboratorio, se aprecia en la Figura 5.3 que el modelo predice que en el intervalo $\phi_r = [0, 89]$ la relación velocidad de producción de agua/velocidad de permeación de agua es mayor a la unidad al principio del experimento y disminuye con el tiempo hasta hacerse igual a uno en un determinado instante, el cual depende del valor de ϕ_p . Entre mayor sea el valor de ϕ_p más pronto la velocidad de permeación superará a la velocidad de producción. Esto a su vez se corresponde con un aumento en la conversión a medida que aumenta ϕ_r para un tiempo dado. El aumento de ϕ_r está relacionado con el aumento de la masa de catalizador, mientras que el de ϕ_p está relacionado con la disminución del volumen del reactor. Lo anterior indica, en términos prácticos, que para el montaje *in-situ*, con el área de membrana disponible, conviene usar el menor volumen de reactor permisible y un porcentaje en masa de catalizador entre 5 y 10% para observar altas conversiones.

El efecto de la pervaporación sobre el desplazamiento del equilibrio químico de la reacción, forzándola a alcanzar una mayor conversión de ácido, sólo es notable una vez que las velocidades de remoción y producción se igualen, momento después del cual la diferencia en conversión al usar o no la pervaporación, crece con el tiempo. Esto indica, en términos prácticos, que el experimento debe realizarse por un mínimo de tiempo para que el fenómeno de pervaporación reactiva sea observable (en este caso no menor a 5 horas). La magnitud del desplazamiento del equilibrio aumenta con el tiempo, con el incremento de la masa de catalizador y con la reducción del volumen del reactor. Apoyándose en estos argumentos, se decidió dimensionar el reactor del montaje con un volumen de 0.35 L y una carga de catalizador correspondiente al 5% en peso de la carga de líquido (nótese que la diferencia estimada al usar 5 o 10% de catalizador no es significativa). Se aprecia que en este caso el aumento del desplazamiento del equilibrio, incluso después de 16 horas de operación, no superará un 10% de conversión adicional sobre la de equilibrio, cercana al 70%.

En el caso del montaje *ex-situ* usando la membrana comercial, se aprecia en la Figura 5.4 que el modelo predice un desempeño análogo al previsto para el montaje *in-situ* en relación con la influencia de los parámetros de construcción, pero con marcadas diferencias en la magnitud de los efectos, lo cual se origina en las diferencias tanto de área de membrana, como de selectividad y flux. En particular, el modelo permite anticipar que el fenómeno de pervaporación reactiva podrá notarse después de dos horas de operación y que al cabo de aproximadamente 10 horas de operación, usando el mínimo volumen posible de reactor (1 L) y una masa de catalizador del 10%, se podría alcanzar una conversión completa. Sin embargo debe considerarse que el modelo en este caso sobrestima la conversión ya que, dadas las simplificaciones involucradas, supone que hay permeación de ácido incluso cuando está por agotarse en el reactor. Por lo tanto, para este montaje cabría esperar un aumento en el desplazamiento del equilibrio, cercano a un 20% de conversión adicional máxima, sobre la de equilibrio, usando un volumen intermedio de 2 L, así que el reactor fue dimensionado para esta capacidad. Por cuestiones operativas la

masa de catalizador se fijo en 1% de la carga de líquido, ya que un valor mayor resultó ser una cantidad considerable de sólido que no se lograba suspender adecuadamente por el agitador mecánico disponible y la geometría del tanque construido (relación altura/diámetro).

5.3 EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL PROTOTIPO Y CONVALIDACIÓN DE MODELOS

5.3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon los montajes de los prototipos descritos en las secciones 5.2.1 y 5.2.2 para la realización de los experimentos de pervaporación reactiva, dimensionados como se describió en la sección 5.2.4. Para la evaluación de la membrana de sílice fabricada en el laboratorio se realizaron dos experimentos a temperaturas promedio de 74°C y 90°C, mientras que para la evaluación de la membrana cerámica comercial se realizó una prueba a una temperatura promedio de 74°C a un caudal de 4 L/min. En todos los casos se empleó una relación de alimentación equimolar ácido/alcohol y presión de vacío en el permeato constante de 3 mbar. Como catalizador se empleó Amberlite-IR120, en condiciones análogas a las usadas para la realización de los experimentos cinéticos (Capítulo 3).

Se emplearon sustancias puras grado analítico, sin purificación adicional: ácido acético (Panreac, 99.7%), agua (grado HPLC, producida en una unidad Thermo Scientific Barnsted Nanopure, resistividad a 25°C: 18.0 $\mu\Omega$ -cm) y alcohol terbutílico (Carlo Herba, 99.5%) para la homogenización de las muestras de permeato. Todas las muestras fueron analizadas inmediatamente para determinar su composición por cromatografía líquida HPLC (Elite La-Chrome, columna Purosphere STAR C-RP18, fase móvil acetonitrilo/agua: 75/25 v/v, flujo de 0.5 mL/min, detector IR, temperatura del detector 35°C; temperatura de la columna 35°C, volumen de inyección 3 μ L) y contenido de agua por el método de titulación Karl-Fischer (Titrimo Metrohm 702-MS). Se empleó un procedimiento de normalización de las composiciones medidas para las cuatro sustancias, para tener en cuenta el hecho de que las mediciones por cromatografía dan la concentración de agua por diferencia, la cual debe estar acorde a la medición por titulación.

Dado que para este sistema se han correlacionado previamente un modelo de actividad, un modelo cinético, y un modelo de permeación, los cuales pueden ser incorporados en la ecuación (5.1), para simular el desempeño del prototipo, se puede considerar que la comparación entre dichos datos experimentales y las predicciones del modelo se constituye en una prueba de validación adicional de dichos modelos en conjunto. Para ello, se compararán de forma gráfica las predicciones del modelo y los datos para valorar las desviaciones del modelo como indicativo de la bondad del ajuste.

5.3.2 RESULTADOS EMPLEANDO LA MEMBRANA CERÁMICA COMERCIAL

La Figura 5.5a presenta los perfiles de las fracciones másicas del retentato en función del tiempo para el experimento de pervaporación reactiva realizado a 74°C. La ocurrencia de la reacción química es evidente por la evolución de los perfiles y la influencia de la pervaporación se puede apreciar en el perfil de agua, el cual presenta, alrededor de las 11 horas de operación, un máximo que es indicativo de la remoción de agua por la membrana y que señala el punto en que la velocidad de remoción iguala a la velocidad de producción (Figura 5.5b). Sin embargo, el nivel de conversión alcanzado al final del experimento se encuentra alrededor del 50% y el desplazamiento del equilibrio químico fue muy bajo, debido a que la relación área de membrana/volumen de mezcla reactiva de 0.00275 m²/L, resultó demasiado baja a partir del análisis de dimensionamiento del prototipo. Nótese que debido a la carga de catalizador tan baja ($\phi_r = 9$ g/L), la velocidad de reacción se encuentra dominada por la reacción homogénea. Se puede concluir entonces que el montaje propuesto es técnicamente funcional para la realización del proceso de pervaporación reactiva *ex situ* para la síntesis de acetato de isoamilo, pero se deben de resolver los problemas relacionados con la proporción área de membrana/volumen de mezcla.

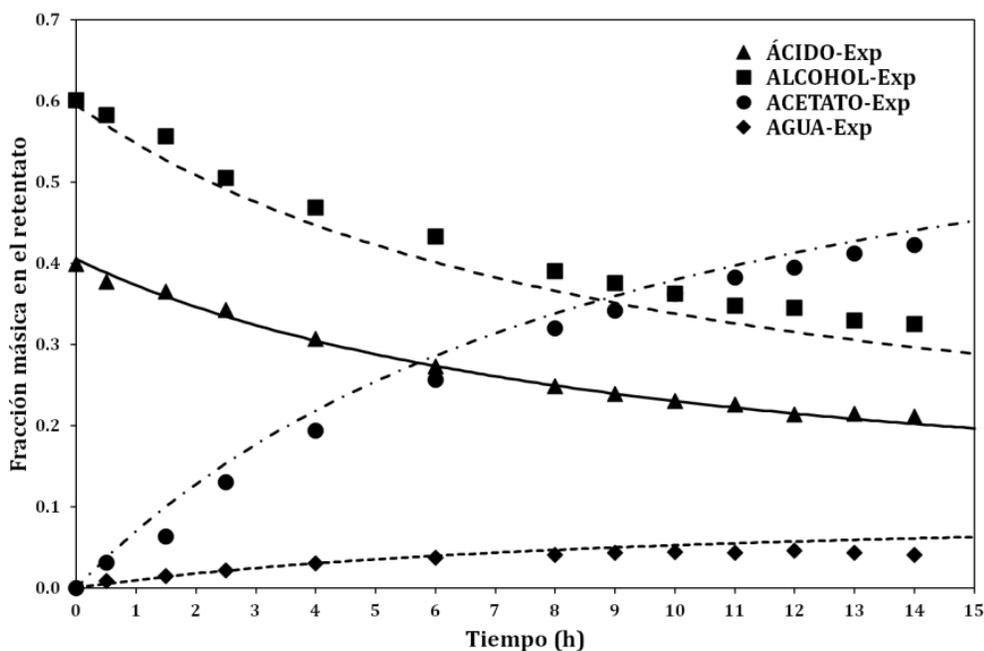


Figura 5.5a. Perfiles de la fracción másica en el retentato en función del tiempo en el experimento de pervaporación reactiva, usando el prototipo *ex-situ* y la membrana cerámica comercial. T = 74°C. La curva muestra la solución del modelo del equipo suponiendo que no ocurre pervaporación.

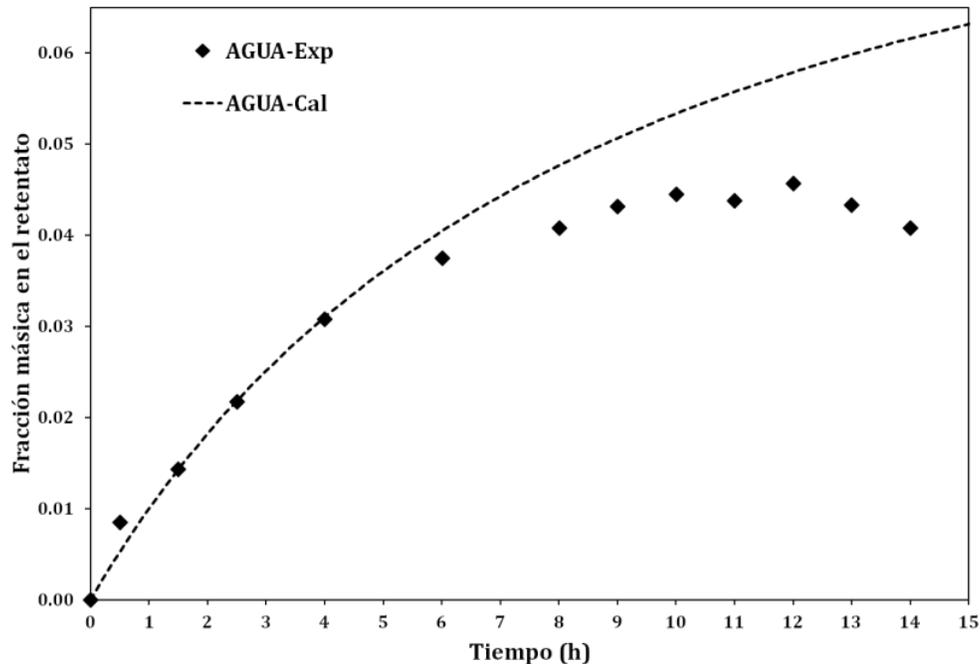


Figura 5.5b. Ampliación del perfil de la fracción másica de agua en el retentado en función del tiempo en el experimento de pervaporación reactiva, usando el prototipo ex-situ y la membrana cerámica comercial. $T = 74^{\circ}\text{C}$. La curva muestra la solución del modelo del equipo suponiendo que no ocurre pervaporación.

Por otro lado, los resultados experimentales obtenidos son valiosos para caracterizar las propiedades de transporte de la membrana comercial para la separación de la mezcla en cuestión. En la Figura 5.6 se presentan las variaciones del flux por componente en función del tiempo y en la Figura 5.7 se presentan las variaciones de la selectividad y el PSI en función del tiempo. La membrana comercial presenta un flux de agua máximo cercano a $0.6 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$, el cual resulta comparable al presentado por la membrana de sílice fabricada en el laboratorio (Capítulo 4, Figura 4.13). Sin embargo, la membrana comercial presentó valores del flux del ácido y el alcohol que resultan ser 10 veces mayores que los registrados por la membrana de laboratorio. Por ende, la selectividad de la membrana de laboratorio con respecto al ácido y al alcohol resulta mayor que la de la membrana comercial, mientras que su selectividad hacia el acetato es equiparable. De aquí que para el proceso de esterificación resulte más competitiva la membrana de laboratorio, pues la pérdida importante de reactivos por la membrana es un factor no-deseable para el rendimiento del proceso. Todo lo anterior se confirma por los altos valores del PSI en la membrana comercial comparados con los de la membrana de laboratorio.

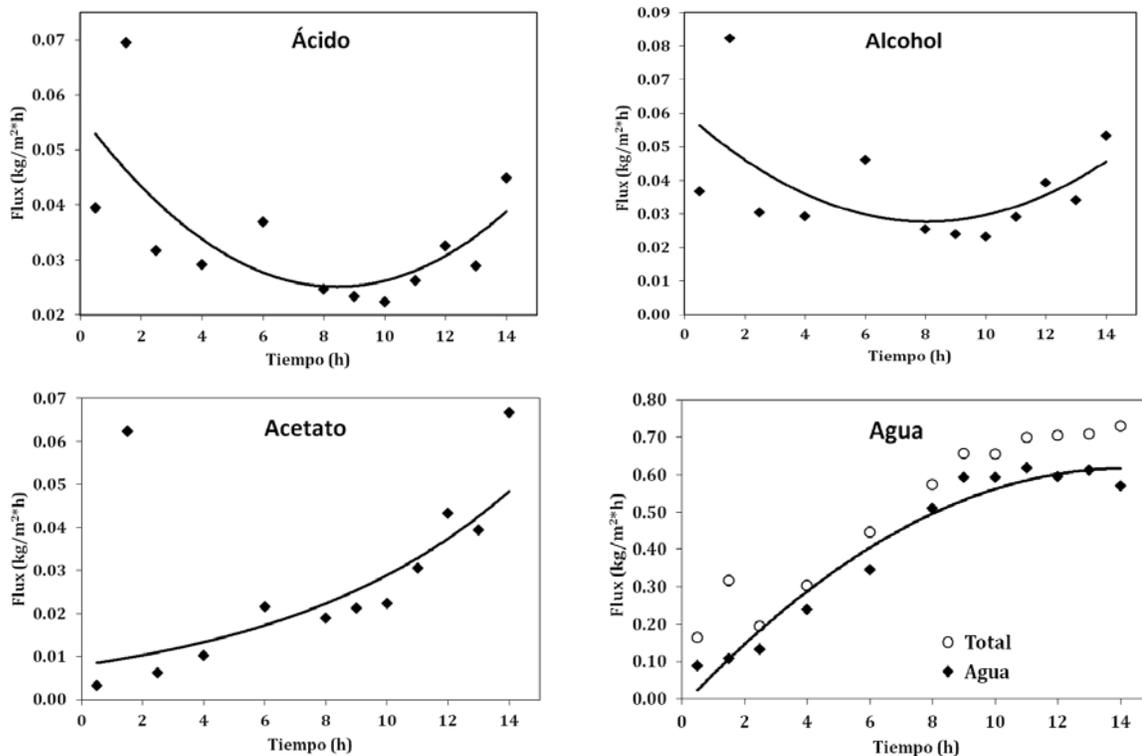


Figura 5.6. Flux por componente en función del tiempo, observados durante la pervaporación reactiva usando la membrana cerámica comercial. Las curvas ilustran la tendencia de los datos.

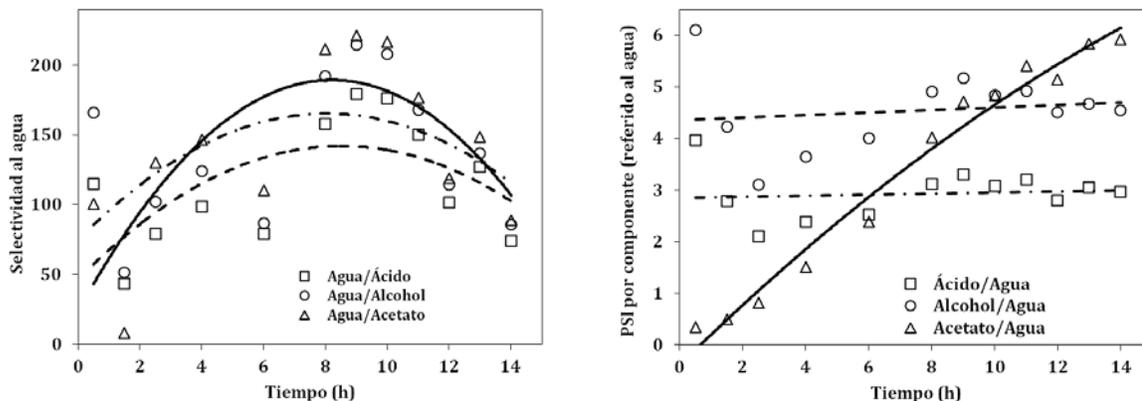


Figura 5.7. Selectividad relativa al agua (izquierda) y PSI relativo al agua (derecha) en función del tiempo, observados durante la pervaporación reactiva usando la membrana cerámica comercial. Las curvas ilustran la tendencia de los datos.

5.3.3 RESULTADOS EMPLEANDO LA MEMBRANA CERÁMICA DE LABORATORIO

Las Figuras 5.8 y 5.9 presentan los perfiles de la fracción molar de los componentes en función del tiempo durante el experimento de pervaporación reactiva a 74 y 90°C respectivamente.

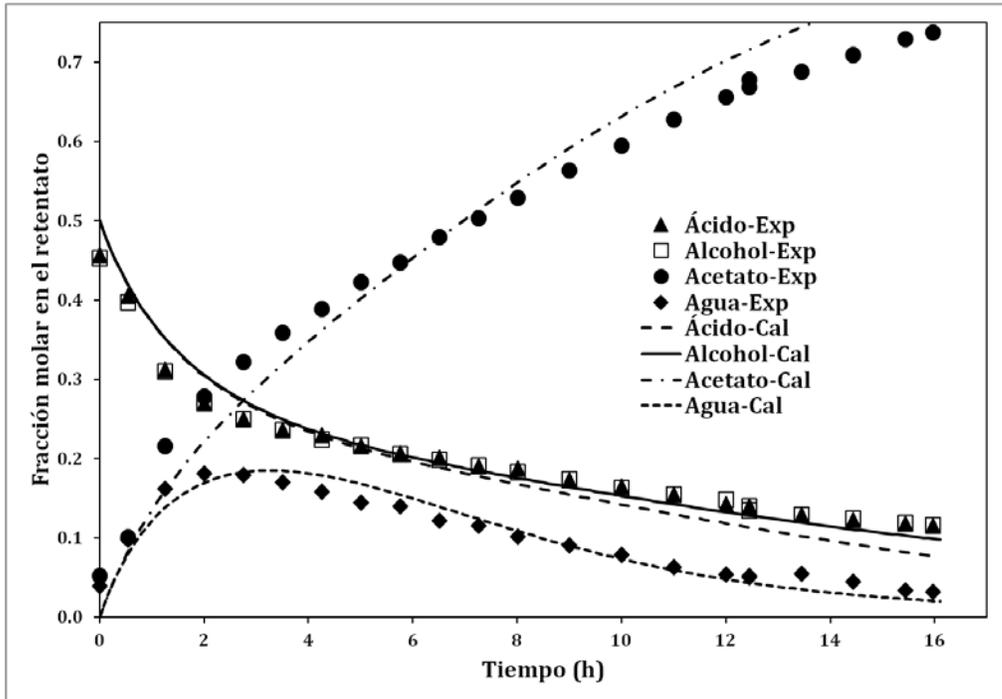


Figura 5.8. Perfiles de la fracción molar de retentato en función del tiempo en el experimento de pervaporación reactiva, usando el prototipo *in-situ* y la membrana cerámica de laboratorio. T = 74°C. Las curvas muestran la predicción del modelo.

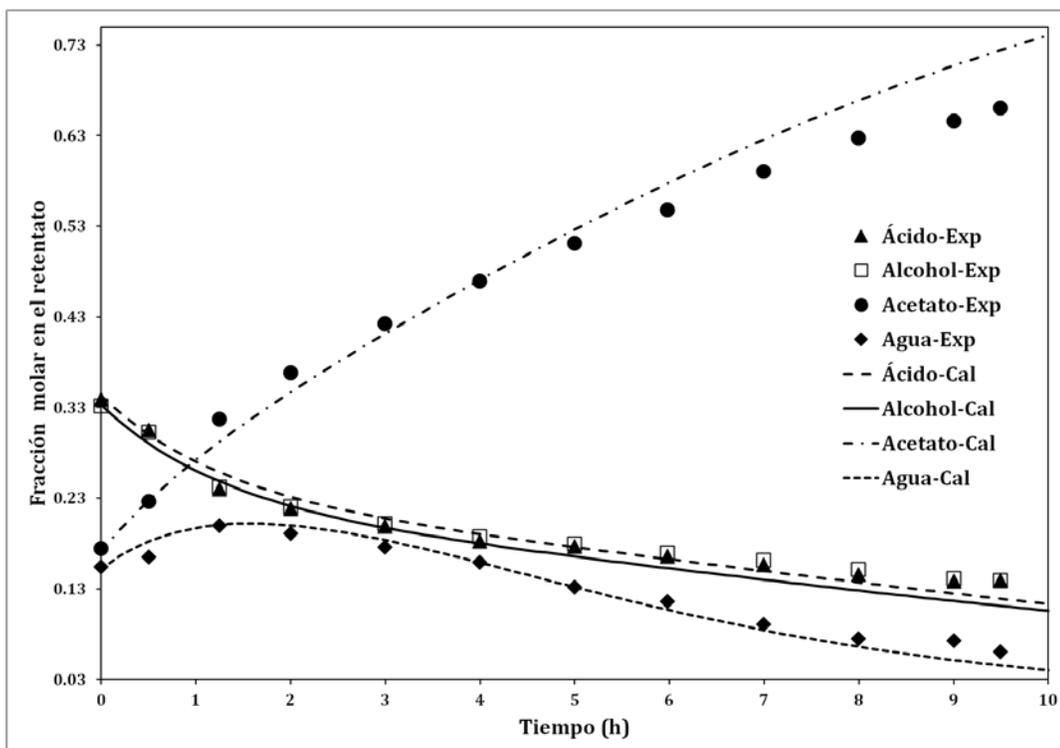


Figura 5.9. Perfiles de la fracción molar de retentado en función del tiempo en el experimento de pervaporación reactiva, usando el prototipo *in-situ* y la membrana cerámica de laboratorio. $T = 90^{\circ}\text{C}$. Las curvas muestran la predicción del modelo.

En estos casos la ocurrencia de la reacción es apreciable, alcanzándose conversiones altas cercanas al valor de equilibrio (75%), lo que indica que aunque es más evidente la remoción de agua por la membrana, como lo atestigua el punto de máxima concentración de agua y su declive con el tiempo, la relación área de membrana/volumen de mezcla y masa de catalizador/volumen de mezcla dimensionada no corresponden a valores óptimos para forzar a la reacción a la conversión completa. Las diferencias observadas con el aumento de la temperatura reflejan principalmente el aumento de las velocidades de reacción y la correspondiente elevación de la velocidad de permeación, las cuales se combinan para dar lugar a mayores conversiones a menores tiempos de operación.

La simulación de la operación del prototipo, a las mismas condiciones experimentales, usando el modelo termodinámico, cinético y de permeación que se correlacionaron previamente en esta investigación, se presenta junto a los datos experimentales en las Figuras 5.8 y 5.9. Los resultados muestran unas desviaciones aceptables y una buena capacidad predictiva del modelo a las condiciones evaluadas. Esto se constituye en una prueba más de validación de los modelos fundamentales del proceso y de su confiabilidad para desarrollar procedimientos de simulación de procesos intensificados con esta membrana para la producción de acetato de isoamilo.

5.4 CONCLUSIONES

Se concibieron dos prototipos experimentales de reactores de membrana para la realización del proceso de esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico asistida por pervaporación. Un esquema de operación por lotes reacción-separación integradas en la misma unidad, para la evaluación de las membranas de sílice fabricadas durante el desarrollo de esta investigación y un esquema de un proceso en régimen de flujo de reacción y separación en unidades separadas, para la evaluación de una membrana cerámica comercial.

Los prototipos se diseñaron considerando el modelado matemático del proceso y analizando los parámetros constructivos del sistema de mayor influencia en el desempeño del prototipo: la relación área de membrana/volumen de mezcla reactiva y masa de catalizador/volumen de mezcla reactiva. Se estableció que con la ayuda del modelo y el análisis de la influencia de dichos parámetros sobre la relación velocidad de producción/velocidad de permeación de agua y conversión de reactivo, se hace posible dimensionar el prototipo de una forma racional.

Los resultados experimentales confirman la observación del fenómeno de pervaporación reactiva en los prototipos diseñados para tal fin, en particular el desplazamiento del equilibrio de reacción hacia la formación de productos debido a la separación simultánea del agua. La membrana cerámica de xerogel de sílice fabricada en el laboratorio, comparada con la membrana comercial, posee un flux comparable, pero la selectividad con respecto al ácido y al alcohol resulta mayor que la de la membrana comercial, mientras que su selectividad hacia el acetato es equiparable y resulta ser menos permeable a los reactivos y más selectiva al paso de agua, lo que la hace más competitiva para la aplicación industrial que la membrana comercial.

6. Simulación, evaluación económica y comparación de las tecnologías convencionales y los procesos con membrana, para la producción de *Acetato de Isoamilo**

RESUMEN

Empleando los diferentes modelos matemáticos desarrollados para la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico, a saber: modelo de actividad tipo NRTL (Capítulo 2), modelo cinético homogéneo y en presencia de Amberlite IR-120 (Capítulo 3), modelo de permeación para pervaporación con una membrana hidrofílica de sílice (Capítulo 4), se procede a su integración para la simulación del proceso productivo de acetato de isoamilo. Las simulaciones involucran la síntesis conceptual de diferentes esquemas de proceso, su optimización, su integración energética y su evaluación económica buscando maximizar los ahorros energéticos y minimizar el costo total anualizado. Para esto, se hizo uso de las herramientas del simulador ASPEN Plus® con una interface Microsoft Excel® - MatLab® para la simulación de las unidades de membrana. Las diferentes alternativas de proceso evaluadas incluyen: dos esquemas convencionales que usan ácido o alcohol en exceso, dos esquemas con reactor de membrana y dos procesos híbridos destilación-pervaporación. Para una productividad de aproximadamente 1000 ton/año y especificaciones relativas a la pureza del producto, el análisis de los esquemas involucra la influencia de la recuperación de acetato sobre aspectos como el consumo de energía, el número de unidades de membrana y el área de membrana requerida, concluyéndose que la recuperación de acetato es un factor crucial para minimizar los costos energéticos en todos los procesos considerados. Para los procesos convencionales la cantidad de energía requerida para la separación, a bajos porcentajes de recuperación de acetato, es considerablemente menor si se usa ácido en exceso. Para los procesos híbridos existe un valor óptimo de la recuperación de acetato que minimiza la cantidad total de calor y el área de membrana. Los procesos híbridos destilación-pervaporación permiten obtener la pureza de producto especificada con menores requerimientos de energía y mejores compensaciones económicas que los procesos convencionales. Para los esquemas con reactor de membrana se determinó que es innecesario el uso adicional de reactores convencionales y que para la producción utilizada, tiene principal influencia en los costos económicos el número de unidades implicadas en el proceso, factor de superior peso que la demanda energética o el tamaño calculado de las unidades. Después de la optimización y la integración energética, la mejor alternativa de proceso la constituye un esquema con reactor de membrana por presentar el menor costo total anualizado.

* **Parte de este capítulo ha sido publicado en *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 76 (2014) 70-82 "Hybrid membrane and conventional processes comparison for isoamyl acetate production", por Osorio Viana et al.**

6.1. INTRODUCCIÓN

Para la intensificación del proceso de producción de acetato de isoamilo, mediante la esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico en fase líquida asistida por pervaporación, se desarrollaron en esta investigación tres herramientas predictivas para la descripción de los fenómenos fisicoquímicos más importantes que se encuentran involucrados: (1) la correlación de los parámetros de un modelo de actividad del tipo NRTL para describir el comportamiento no ideal de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, el cual permite modelar los equilibrios líquido-líquido, líquido-líquido-vapor considerando las restricciones en los niveles máximos de rendimiento de la reacción debido a limitaciones del equilibrio químico (Capítulo 2); (2) un modelo cinético para la velocidad de la reacción, la cual ocurre tanto de forma homogénea como catalizada por la resina de intercambio Amberlite IR-120 (Capítulo 3); (3) un modelo de permeación para la separación de la mezcla en cuestión mediante una operación de pervaporación, usando una membrana selectiva al agua de xerogel de sílice (Capítulo 4); (4) las particularidades del proceso de pervaporación reactiva para esta reacción de esterificación al emplear el catalizador, la membrana y los respectivos modelos mencionados (Capítulo 5). Dichos modelos, validados experimentalmente, se constituyen en el soporte fundamental para adelantar un estudio de simulación de la producción del acetato de isoamilo. Este capítulo se ocupa de la integración de esos modelos para la evaluación y comparación de diferentes esquemas de proceso. Se realiza una comparación entre esquemas de proceso convencionales y esquemas de proceso que hacen uso de la tecnología de membranas, destacándose en cada caso los fundamentos del diseño conceptual del proceso, la optimización de las condiciones operativas para minimizar el consumo de energía y la correspondiente evaluación económica de cada tecnología. El objeto es determinar, de la manera más aproximada posible, el potencial de la tecnología de membrana sobre las convencionales tanto desde el punto de vista técnico como económico.

El diseño de procesos de esterificación asistida por pervaporación ha sido estudiado en general por Lim et al. (2002) y por Fontalvo & Gómez-García (2010), pero no se conoce de ningún estudio previo disponible sobre la síntesis y evaluación de procesos convencionales o con membranas para la producción de acetato de isoamilo. Sólo se tiene registro del trabajo de Saha et al. (2005a, 2005b), quienes desarrollaron un estudio experimental para la producción de acetato de isoamilo mediante destilación reactiva, definiendo condiciones operacionales; previamente Chiang et al. (2012) compararon mediante simulación dos alternativas de diseño para la producción de un compuesto similar, el acetato de n-amilo, usando un reactor acoplado a una columna de destilación y la destilación reactiva. La producción industrial de este tipo de compuestos se realiza tradicionalmente en condiciones batch, usando catalizadores homogéneos como ácidos minerales. Un estudio sobre los procesos continuos que emplean catalizadores heterogéneos y tecnología de pervaporación puede contribuir a la solución de los problemas característicos de la tecnología convencional, tales como las complicaciones para lograr la síntesis y purificación del producto usando arreglos reacción-destilación.

6.2 MODELOS, MÉTODOS Y CONDICIONES GENERALES DE SIMULACIÓN

Para simular los esquemas de proceso se emplearon los siguientes modelos:

Modelo termodinámico: para las fases vapor y líquido se emplearon respectivamente los modelos de Hayden-O'Connell y NRTL con el nuevo set de parámetros obtenidos en este trabajo y discutidos en el Capítulo 2 (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Parámetros ajustados para el modelo de actividad NRTL de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua

Componente <i>i</i>	Agua	Agua	Agua	Ácido	Ácido	Alcohol
Componente <i>j</i>	Ácido	Alcohol	Acetato	Alcohol	Acetato	Acetato
a_{ij}	3.3293	1.5598	0.3194	0.4521	-0.6992	0.1291
a_{ji}	-1.9763	-1.0959	-2.5596	1.1307	0.0741	1.5083
b_{ij}	-723.888	1096.200	1180.357	-335.9220	74.0710	-229.6133
b_{ji}	609.889	166.2337	996.9415	-53.1049	440.9815	-311.0556
c_{ij}^*	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3

Modelo cinético: para la reacción catalizada por la resina de intercambio catiónico Amberlite IR-120 se utilizó la cinética ajustada durante la realización de este trabajo (Capítulo 3). La velocidad a la cual procede la reacción catalizada, expresada con relación a la masa seca de resina, se describe adecuadamente en términos de fracciones molares y está dada por la ecuación (6.1):

$$r_{HAc} = \frac{-k_{1,het} \left(x_{HAc} x_{ROH} - \frac{x_E x_W}{K_{eq}} \right)}{(1 + 0.0133x_{HAc} + 0.0444x_{ROH} + 0.028x_W)^2} \quad (6.1)$$

donde la constante de equilibrio (K_{eq}) tiene un valor de 5.0 y depende poco de la temperatura y la constante de velocidad ($k_{1,het}$) se evalúa mediante la ecuación (6.2):

$$\ln k_{1,het} \left\langle \frac{mol}{h \times g} \right\rangle = 0.034 - \frac{52.2}{0.008314} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{363.15} \right) \quad (6.2)$$

La velocidad de reacción intrínseca que tiene en cuenta el efecto autocatalítico del ácido acético está dada por la ecuación (6.3):

$$r_{HAc,hom} = -k_{1,hom} x_{HAc}^{1.21} \left(x_{HAc} x_{ROH} - \frac{x_E x_W}{K_{eq}} \right) \quad (6.3)$$

donde la constante de velocidad ($k_{1,hom}$) puede evaluarse mediante la ecuación (6.4):

$$\ln k_{1,hom} \left\langle \frac{mol}{h \times L} \right\rangle = 1.417 - \frac{62.336}{0.008314} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{363.15} \right) \quad (6.4)$$

Las leyes de velocidad ajustadas son válidas en el intervalo de 40 a 90°C y cubren un amplio intervalo de composiciones, sin incluir la zona de formación de dos fases líquidas.

Modelo de pervaporación: para la membrana de sílice fabricada para esta aplicación, se usó el modelo de permeación correlacionado para la pervaporación de la mezcla bajo estudio (Capítulo 4), según el cual el flujo a través de la membrana se expresa como:

$$N_i = -c_i \frac{D_{im}}{z} \ln \left(\frac{a_{i,gas}}{a_{i,líq}} \right) \quad (6.5)$$

donde c_i es la concentración en kg/m³ y $\frac{D_{im}}{z}$ son parámetros ajustados para cada sustancia mediante una expresión del tipo:

$$\frac{D_{im}}{z} = D'_{ij0} \exp \left(\sum B_i a_i \right) \quad (6.6)$$

En la Tabla 6.2 se encuentran los valores ajustados durante el desarrollo de esta investigación de los parámetros del modelo para cada compuesto.

Tabla 6.2. Valores de los parámetros para el modelo de permeación en la membrana de sílice, especialmente sintetizada para la separación del agua de la mezcla

Sustancia	D'_{ij0} (m/h)	B_i (bar ⁻¹)
Ácido acético	1.56×10^{-6}	-35.365
Alcohol isoamílico	3.03×10^{-6}	-12.096
Acetato de isoamilo	3.52×10^{-6}	89.747
Agua	9.60×10^{-4}	-2.951

Condiciones para la simulación del proceso: En las simulaciones se fijaron las siguientes condiciones de operación: alimentación de los reactivos al proceso en cantidades estequiométricas y a una temperatura de 20°C, con los productos dejando el proceso a una temperatura de 35°C. El acetato se obtiene con una pureza de 99.9 % molar y con una producción de 0.943 kmol/h (este valor se definió a partir de un análisis de disponibilidad de la materia prima y de una producción requerida de 1000 toneladas/año para Colombia). En las zonas de reacción de los esquemas se utiliza una temperatura de 90°C, el valor máximo en el cual se desarrollaron los experimentos cinéticos (Capítulo 2). Las simulaciones se realizaron empleando el software ASPEN Plus® con una interface propia con Microsoft Excel® y MatLab®. Los estudios de integración se realizaron empleando ASPEN Energy Analyzer®. Los estudios de evaluación económica se desarrollaron haciendo uso de ASPEN Process Economic Analyzer®.

6.3 ESQUEMAS DE PROCESO CON REACTOR DE MEMBRANA

La configuración modelada es la de un reactor de flujo pistón con flujo en paralelo, que puede presentar geometrías tales como: doble tubo, coraza y tubos, placas, espiral, y hollow fiber. Se tiene como objetivo dimensionar el reactor de membrana y establecer las condiciones de operación apropiadas para conseguir la producción estipulada de acetato de isoamilo, empleando únicamente un reactor de membrana operando isotérmicamente. Se parte de una síntesis conceptual del proceso que evalúa la forma de aumentar la fuerza guía para promover la permeación selectiva de agua.

6.3.1 SÍNTESIS CONCEPTUAL DEL PROCESO

En el esquema representado en la Figura 6.1 se muestra una propuesta de diseño conceptual para aumentar la fuerza guía inicial del transporte de agua a través de la membrana en el reactor. Cerca de la entrada del reactor de membrana, la conversión es muy baja (y por ende las concentraciones de agua), permeando preferencialmente reactivos, por eso se evalúa la idea de no utilizar membrana en los primeros tramos del reactor y usar un reactor convencional hasta alcanzar un valor de la concentración de agua lo suficientemente elevado que permita una óptima remoción mediante el reactor de membrana sin la pérdida de reactivos o producto principal.

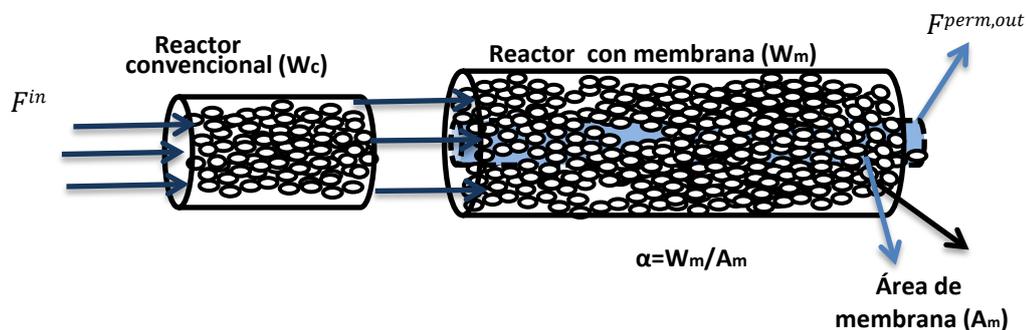


Figura 6.1. Esquema propuesto para el proceso: reactor convencional seguido de un reactor de membrana. Permeato en el tubo interno para obtener una fracción molar de agua igual a 0.99 o hasta conseguir que el retentado esté libre de agua (flujo de agua en el retentado igual a cero). Reactor convencional y reactor con membrana operando isotérmicamente a 90°C.

Para conocer el desempeño de ese diseño conceptual, se consideraron distintas cargas de catalizador en un reactor convencional ubicado en el primer tramo de reacción seguido por un reactor con membrana. Se estudiaron dos especificaciones de operación a la salida del reactor de membrana según muestra la Figura 6.1: la primera forma de operación sigue el criterio de obtener una fracción molar de agua igual a 0.99 en el permeado y la segunda forma utiliza el criterio de conseguir en el retentado un flujo de agua cercano a cero. Los dos modos de operación del sistema se proponen pensando en las condiciones de

separación posteriores. En el primer caso se debe incluir un solo sistema de separación corrientes arriba del reactor, para el retentato, debido a que el agua como subproducto en el permeato se puede retirar del proceso con una pérdida de reactivos y de acetato pequeña (con la fracción molar de agua estipulada de 0.99) sin un tratamiento adicional. Para la segunda condición de operación, se hace necesario separar nuevamente tanto el producto (acetato) como el subproducto, ya que el acetato puede atravesar la membrana en una cantidad considerable, contaminando el permeato de alta concentración de agua. De otro lado, operar el sistema bajo esta condición genera mayores conversiones porque se retira del sistema reaccionante (retentato) mayor cantidad de agua.

Los efectos generados en las conversiones del sistema: reactor convencional-reactor de membrana se grafican en la Figura 6.2 y 6.3. La conversión se define de la Figura 6.1 como:

$$X = \frac{F_{AOH}^{in} - (F_{AOH}^{perm.out} + F_{AOH}^{ret.out})}{F_{AOH}^{in}} \quad (6.7)$$

En la Figura 6.2 se representa el resultado cuando se usa el primer criterio de operación a tres áreas específicas de membrana distintas: 0.1, 1 y 10 m²/kg, mientras que en la Figura 6.3 se emplea el criterio de operación para obtener un retentato libre de agua (segundo criterio) para las mismas áreas específicas. El área específica relaciona el área de membrana dispuesta en el módulo con la carga del reactor y depende de la configuración del arreglo. La alimentación al proceso es de 0.9525 kmol/h de ácido e igual cantidad de alcohol. El reactor convencional opera isotérmicamente a 90°C. Las simulaciones en este trabajo se realizan a condiciones isotérmicas (temperatura del reactor de membrana igual a 90°C).

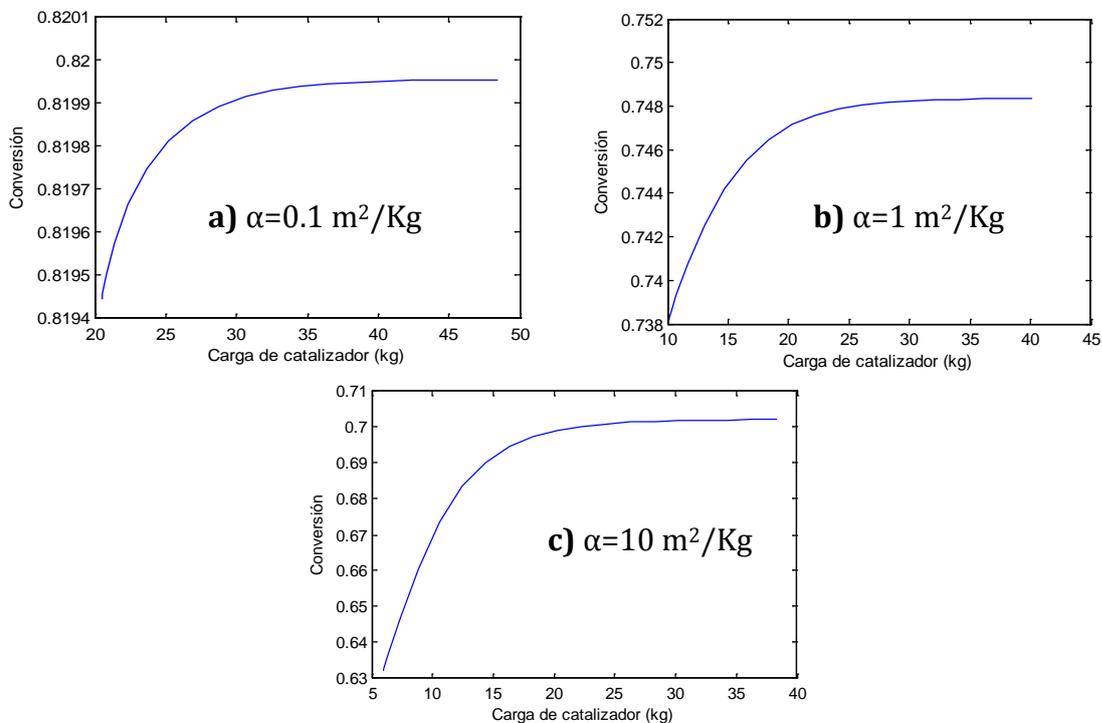


Figura 6.2. Variación de la conversión global del sistema secuencial con la carga total a tres relaciones de área a carga de catalizador distintas. Primer criterio de operación (Fracción molar de agua en el permeato igual a 0.99).

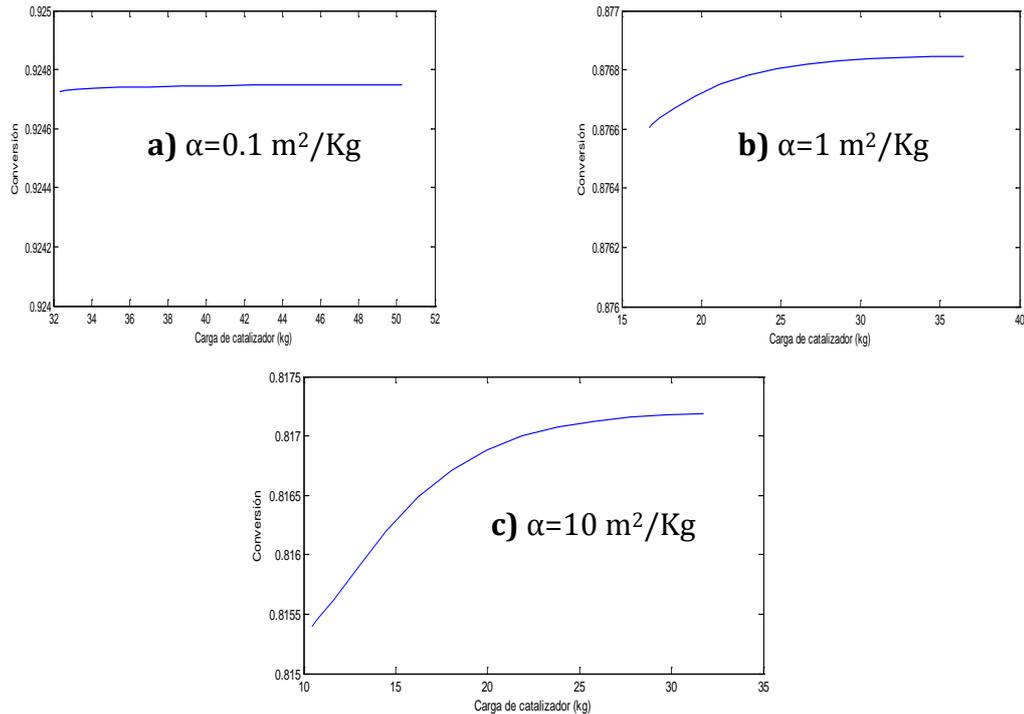


Figura 6.3. Variación de la conversión global (reactor convencional y de membrana) con la carga total en los reactores a tres relaciones de área a carga de catalizador distintas. Segundo criterio de operación (Flujo de agua en el retentado igual a 0).

Cada uno de los puntos representados en las figuras se obtuvieron integrando el reactor convencional hasta un valor fijo y el reactor de membrana iterándolo hasta conseguir el criterio de operación a la salida. De esta forma en las Figura 6.2 y 6.3 se muestra la carga total de los reactores (reactor convencional más reactor de membrana). El esquema sin reactor convencional está representado por la carga donde inicia cada curva. Esta es la razón por la cual cada una de las figuras inicia con una carga distinta a cero. Por ejemplo, para un valor de la carga del reactor convencional igual a cero si el esquema utiliza el primer criterio de operación y un área específica (α) de 0.1 m²/kg, su conversión será de 0.8194 y la carga total de catalizador será de 20.5037 kg como se puede ver en la Figura 6.2. En este caso particular la carga representa únicamente el reactor con membrana porque el reactor convencional no está presente, pero el valor al cual inicia se debió iterar para cumplir con la especificación de diseño. El área de membrana en este único caso (cuando no hay reactor convencional) se puede encontrar a partir de la carga total que se observa en las figuras y el área específica. Para el caso ejemplificado, el área del reactor de membrana es igual a 2.0504 m². A valores grandes de carga para el esquema secuencial la conversión no cambia, pues las condiciones de entrada al reactor de membrana son las del equilibrio alcanzado en el reactor convencional.

Si las condiciones de entrada al reactor de membrana son las mismas luego de una carga grande, la conversión global del esquema tampoco cambia, por ello en las Figuras 6.2 y 6.3 se observa un comportamiento asintótico a altos valores

de la masa de catalizador. El efecto del área específica en los dos criterios genera un cambio en los desempeños del esquema propuesto: v.g., a mayor área específica, el efecto de tener un reactor convencional se vuelve más importante para que las conversiones aumenten; esto se debe a que con una mayor área específica se permean rápidamente los reactivos que están presentes en altas cantidades que no se han tratado previamente en un reactor convencional. Tener un reactor convencional también se hace más importante en el primer criterio, debido a que hay más agua presente en el reactor de membrana y se puede extender más la recuperación de agua sin que permeen otras sustancias. Por ejemplo para un área específica Q de $10 \text{ m}^2/\text{kg}$ con el primer criterio (Figura 6.2c) la conversión cambia en la primera décima, con el segundo criterio (Figura 6.3c) los cambios apenas son perceptibles.

Si bien se incrementa la conversión utilizando un reactor convencional seguido de un reactor con membrana, ese incremento es tan bajo que no justifica el aumento del área de membrana y la carga adicional en el reactor convencional. En conclusión, el esquema propuesto final no utilizará un reactor convencional sino solo tendrá el reactor con membrana a 90°C . Como se puede apreciar, en este caso el área de membrana específica juega un papel importante en el diseño del sistema propuesto. En las figuras anteriores se mostró cómo influye en la conversión global del proceso y también, como se verá a continuación, tiene una importancia grande en la composición final del retentato o permeato.

Se realizaron varios dimensionamientos de reactores de membrana para una alimentación de 0.9525 kmol/h de ácido e igual cantidad en alcohol, variando la carga de cada uno de ellos hasta que cumpliera una de las dos especificaciones de operación mencionadas, a distintas áreas específicas. En la Figura 6.4 se utilizó el criterio de la fracción molar de agua igual 0.99 y en la Figura 6.5 se utilizó el criterio de obtener un retentato libre de agua. Se obtuvo la conversión de salida (definida por la ecuación (6.1)), la carga total del reactor (que al multiplicarse por el área específica correspondiente permite obtener el área total) y las fracciones molares tanto en el retentato como en el permeato para cada modo de operación.

Comparando las Figuras 6.4 y 6.5 se concluye que, con el segundo criterio, a una determinada área específica, se obtienen mayores conversiones que si se utiliza el primer criterio. Esto se debe a que se cumple el primer criterio con una menor carga de catalizador por su grado de composición en el permeato restringido, como se puede ver en la parte superior derecha de las figuras. En ambos casos la conversión disminuye con el incremento del área específica, pero decae en mayor magnitud para el primer caso, debido a que con áreas específicas grandes permean de forma considerable otras sustancias diferentes al agua, generando que el criterio se cumpla a una pequeña carga del reactor. Valores pequeños de áreas específicas generan una alta demanda de catalizador, pero para los flujos utilizados representan cantidades que se pueden disponer industrialmente.

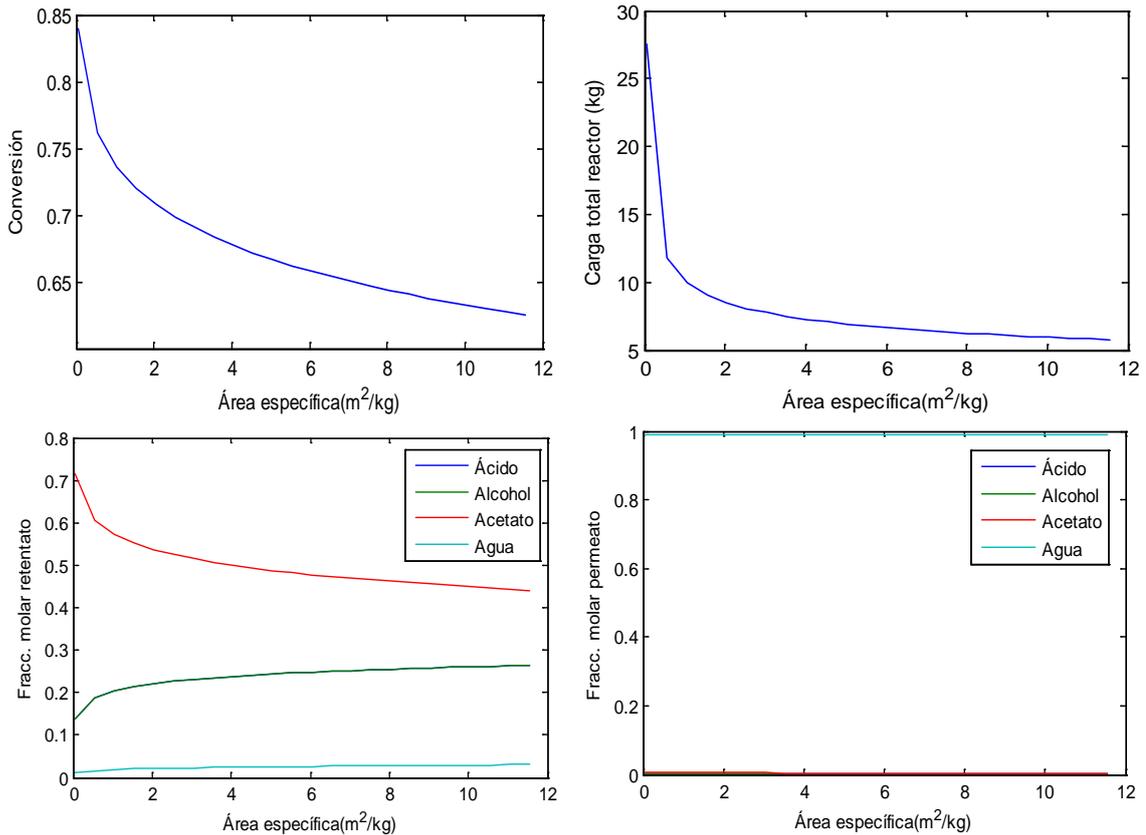


Figura 6.4. Conversión, carga del reactor y fracciones molares tanto en el retentato como en el permeato para diferentes áreas específicas del reactor de membrana isotérmico. Criterio de operación: Fracción molar de agua en el permeato a la salida de 0.99. Temperatura: 90°C.

Respecto a las composiciones en el retentato y permeato, téngase en cuenta que se cumplen los criterios en todos los puntos evaluados para el reactor con membrana. En la Figura 6.4 el permeato tiene una fracción molar de agua de 0.99, mientras que en la Figura 6.5 la cantidad de agua es mínima. En el retentato (para el primer criterio) las curvas de ácido y alcohol se superponen debido a que el flujo que ha permeado de esas sustancias es muy pequeño y por lo tanto, al tener una alimentación equimolar al reactor (por restricciones del balance de materia), deben tener una fracción similar. Con el segundo criterio, las curvas correspondientes a reactivos y productos se superponen, lo que se genera debido a los flujos extremadamente pequeños a la salida en el retentato y por lo tanto, a las composición que permite la estequiometría en el permeato.

Cada uno de estos dos criterios de diseño para el reactor de membrana da lugar a distintos esquemas para la separación posterior. Con el primer criterio, el agua saldría con una composición molar de 0.99 directamente del proceso de pervaporación, mientras con el segundo criterio se pueden unir la corriente de permeato y el remanente mínimo del retentato para separar el agua, el acetato y los reactivos que no reaccionaron. El sistema de separación vía destilación puede una vez más presentar limitaciones termodinámicas por la presencia de agua en la mezcla (Capítulo 2). Esto puede implicar dos torres de destilación o un sistema de destilación con corrientes laterales o incluso un sistema de separación líquido-líquido. El hecho de tener mayor número de unidades, implica gastos que, con la mayor conversión alcanzada a partir del segundo criterio, no se pueden equiparar.

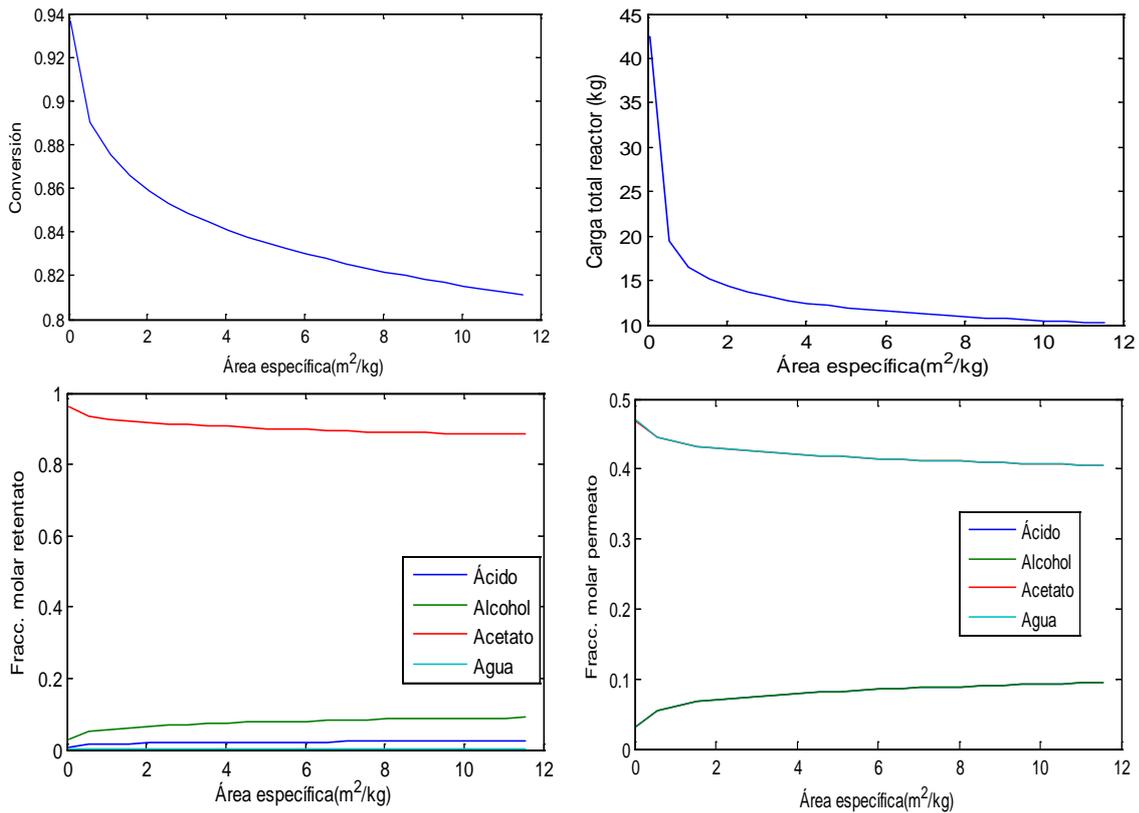


Figura 6.5. Conversión, carga del reactor y fracciones molares tanto en el retentato como en el permeato para diferentes áreas específicas para el reactor de membrana isotérmico. Criterio de operación: Retentato libre de agua. Temperatura: 90°C.

En ambos modos de operación isotérmicos, se necesita separar los reactivos de los productos y tener un lazo de reciclo en el diseño del proceso de producción. Por lo tanto, la síntesis del proceso conduce al esquema que se presenta en la Figura 6.6, el cual cuenta con una alimentación equimolar al reactor, una línea de vacío para el permeato del reactor de membrana y una torre de destilación, que permite obtener el producto final de alta pureza. También se incluye una corriente de reciclo para reutilizar los reactivos. Antes de la torre se agrega un precalentador de la alimentación a la misma, para mejorar el desempeño de ésta y alcanzar mayores niveles de integración energética como se verá posteriormente (Precalentador INT3 en la Figura 6.6). El esquema se estudiará con el segundo modo de operación para obtener en la corriente de permeato (PERM) el coproducto y evitar que llegue en una cantidad alta a la columna de destilación, facilitando así la separación. La corriente de reciclo (relacionada directamente con el porcentaje de recuperación de acetato en la columna), debe ser evaluada para obtener el mejor desempeño del proceso respecto a gastos energéticos.

6.3.2 PROCESO CON REACTOR DE MEMBRANA NO ISOTÉRMICO

Se analizará ahora el esquema de proceso presentado en la Figura 6.6, considerando la operación no isotérmica del reactor de membrana, lo que resulta más realista.

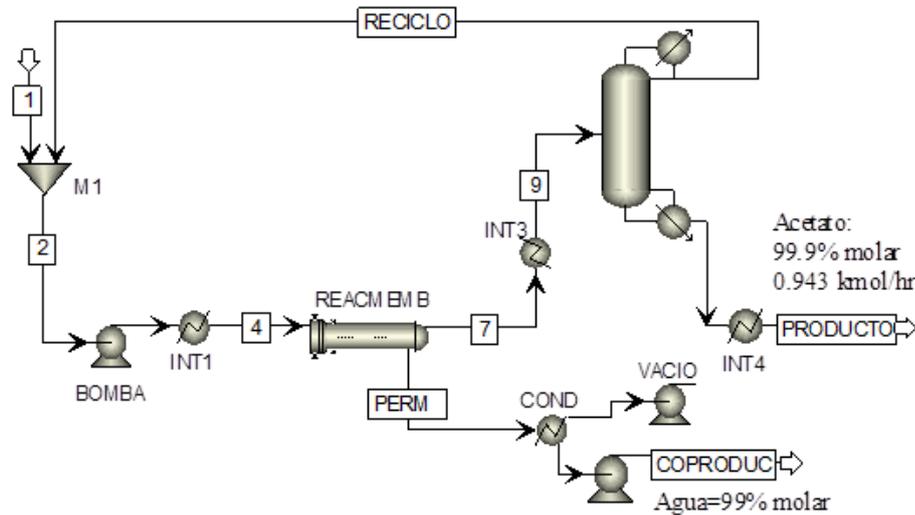


Figura 6.6. Esquema del proceso para la producción de acetato de isoamilo con reactor de membrana y el nuevo modelo de pervaporación.

En este caso, para efectuar las simulaciones (de múltiples etapas con intercalentamiento) se fijaron las siguientes especificaciones: el reflujo molar en el condensador de la torre igual a 1.4 veces el mínimo (a través de la herramienta NQ Curves de ASPEN Plus®), la presión de vacío para cada módulo se estableció en 49 mm de Hg (para permitir un enfriamiento con agua a una temperatura de 35°C). Se analizó la influencia en el desempeño del proceso de las siguientes variables: el área específica, la caída de temperatura en cada módulo del reactor con membrana y la fracción de recuperación de acetato correspondiente a la columna de destilación. La fracción de recuperación se define, con base a la Figura 6.6, como:

$$R_{\text{Acetato}} = \frac{F_{\text{Acetato}}^{\text{producto}}}{F_{\text{Acetato}}^9} \quad (6.8)$$

En el dimensionamiento de cada módulo del reactor de membrana se consideró un precalentamiento de la alimentación a todos los módulos de 90°C. Se estableció como especificación de diseño que la fracción molar de agua en el permeato sea de 0.99. Las áreas de membrana específicas consideradas son de 0.1, 0.25 y 0.5 m²/kg, valores tomados como conclusión de la sección 6.3.1. Se fijan las caídas de temperaturas del retentato en el reactor como 15, 30 y 45°C. El valor más grande seleccionado, 45°C, permite aún que el permeato no se condense, porque a la presión utilizada en el permeato la mezcla tiene una temperatura de burbuja cercana a 35 °C. Se optimizará la recuperación de acetato que genere la

mínima carga del rehervidor y el diámetro de la torre de destilación. En las Figuras 6.7, 6.8 y 6.9 se representa el cambio del diámetro, del calor de rehervidor, la conversión y la recuperación de agua, en función de las variables de diseño mencionadas.

La observación de las Figuras 6.7 y 6.8 muestra que en todas las condiciones preestablecidas de área específica y caída de temperatura existe un punto óptimo de recuperación de acetato que hace mínimo el calor del rehervidor y el diámetro de la columna de destilación, lo que se explica en razón a que las altas fracciones de recuperación de acetato necesitan mayores reflujos dentro de la torre (de cima y rehervidor); torres de similar número de etapas y bajas fracciones de recuperación de acetato, generan un flujo de reciclo que aumenta el tamaño de los equipos y sus requerimientos energéticos. El número de etapas en la columna se aumentó notablemente a fracciones de recuperación de acetato mayores a 0.9 (siguiendo en cada caso la regla heurística de usar 1.4 veces el mínimo reflujo), por lo tanto el mínimo reflujo aumenta también en tales casos. Aunque no se muestra directamente en las figuras, de no aumentarse el número de etapas para fracciones de recuperación mayores de 0.9, se tendrían gastos energéticos mayores que los reportados en la Figura 6.8 (considerando que el calor del rehervidor, para especificaciones de productos establecidas, disminuye si se incrementa el número de etapas en la columna).

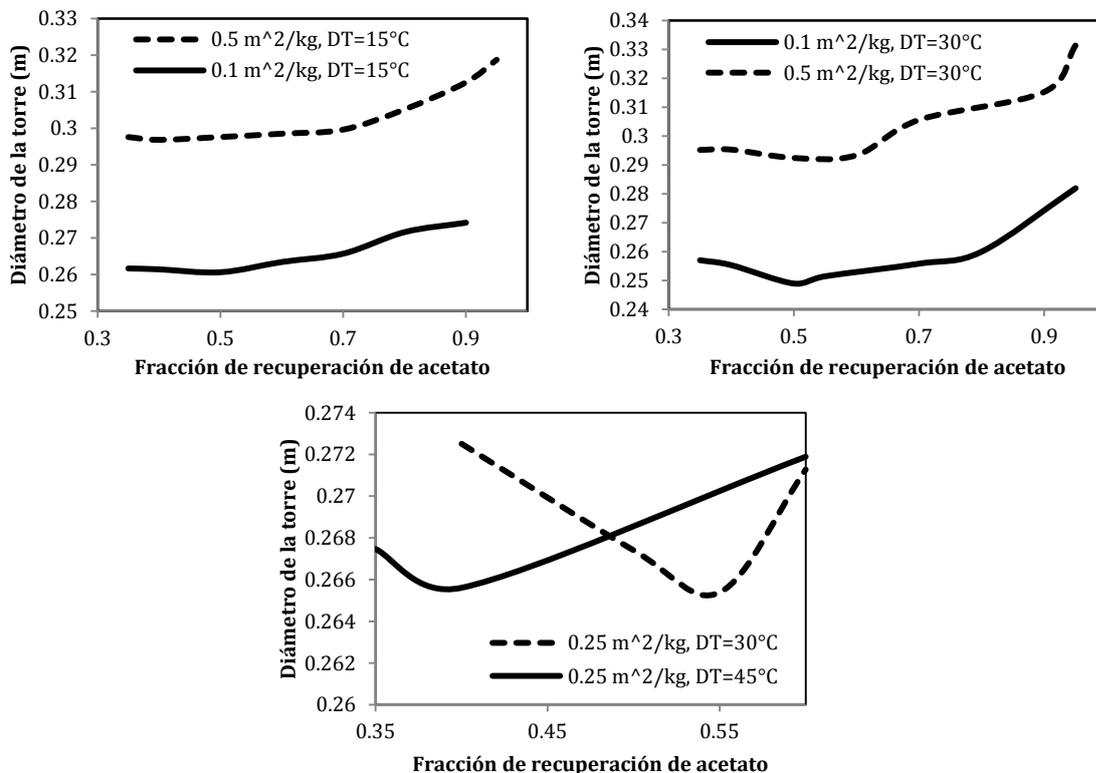


Figura 6.7. Variación del diámetro de la columna de destilación con la fracción de acetato a distintas áreas específicas y caídas de temperatura en cada módulo del reactor de membrana.

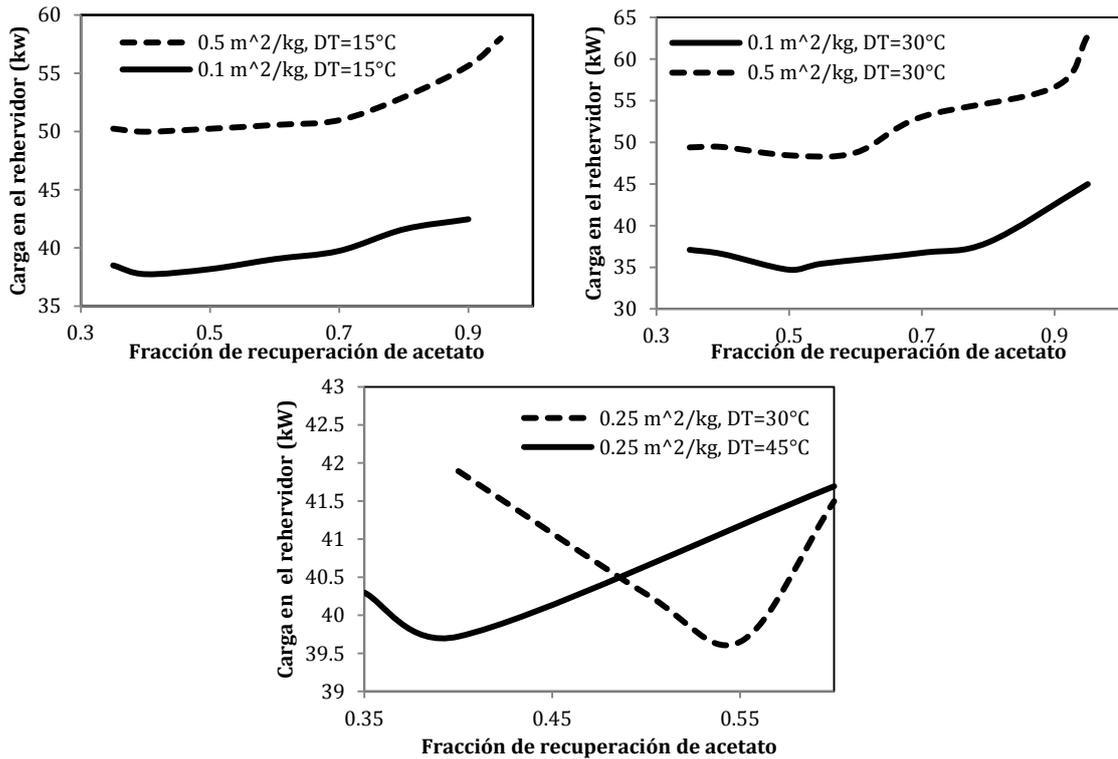


Figura 6.8. Variación del calor del rehervidor para la columna de destilación con la fracción de acetato a distintas áreas específicas y caídas de temperatura en cada módulo del reactor de membrana.

La caída de temperatura permisible en cada reactor de membrana desplaza la ubicación del punto óptimo de recuperación de acetato, aunque no modifica la cantidad de calor que se debe suministrar a los rehervidores, ni el diámetro en este óptimo. Un cambio considerable en el proceso lo genera el área específica utilizada. Áreas de membrana pequeñas, generan diámetros de torre y calor requerido en el rehervidor menores que áreas grandes. Esto puede estar relacionado con la mayor fracción de recuperación de agua que genera el uso de áreas pequeñas en el reactor de membrana, como se puede observar en la Figura 6.9. La fracción de recuperación de agua y la conversión en esta sección se definen (según las corrientes en la Figura 6.6) como:

$$R_{\text{Agua}} = \frac{F_{\text{Agua}}^{\text{perm}}}{F_{\text{Agua}}^{\text{perm}} + F_{\text{Agua}}^9} \quad (6.9)$$

$$X = \frac{F_{\text{Alcohol}}^4 - (F_{\text{Agua}}^7 + F_{\text{Agua}}^{\text{perm}})}{F_{\text{Alcohol}}^4} \quad (6.10)$$

La mayor fracción de recuperación de agua implica una disminución de las limitaciones termodinámicas de la mezcla a separar luego en la destilación, según los mapas de curvas de residuo para la mezcla (Capítulo 2). Las áreas específicas pequeñas permiten que se recupere una mayor cantidad de agua y esto desplaza las condiciones de equilibrio de la reacción en el retentado, generando

conversiones más altas. Las áreas específicas pequeñas ocasionan que el permeato se contamine con una mayor dificultad que si se tuvieran áreas grandes, por lo tanto el reactor se puede usar en mayor extensión antes de llegar a la especificación de diseño de 0.99 fracción molar de agua. La disminución en la fracción de recuperación genera conversiones y porcentajes de recuperación más bajos por los grandes flujos de agua y acetato que se recirculan, generando que la reacción y pervaporación sean más lentas.

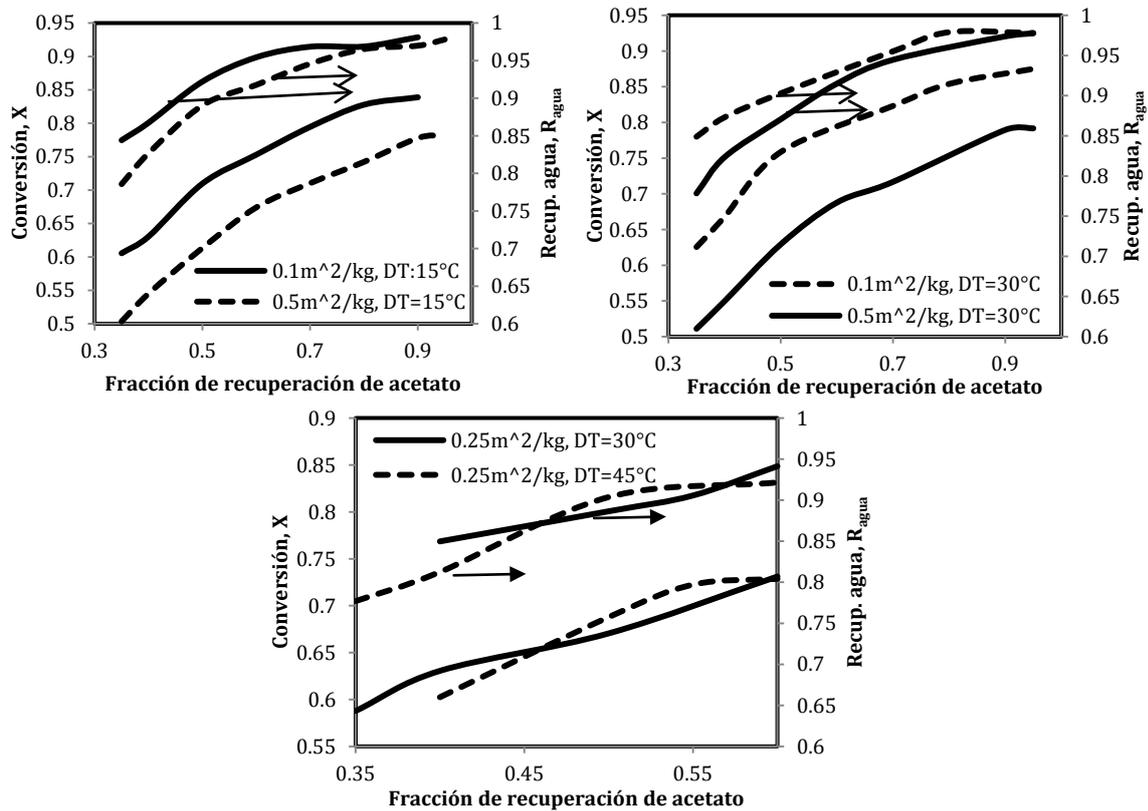


Figura 6.9. Variación de la conversión y la recuperación de agua en los reactores de membrana con la fracción de acetato a distintas áreas específicas y caídas de temperatura en el reactor.

En la Tabla 6.3 se enlistan varios casos analizados con distintas áreas específicas y caídas de temperatura permisibles en los reactores de membrana. En la primera columna se especifica la fracción de recuperación correspondiente a cada caso. Las variables dependientes que se muestran en la tabla son la carga total de catalizador en los reactores de membrana, el número de módulos de reactor de membrana (N_{modul}), calor retirado (Q_{cond}) y la temperatura de entrada ($T_{\text{in cond}}$) para el condensador de la columna de destilación (calor suministrado por todos los intercaldentadores para obtener una temperatura de alimentación a los reactores de 90°C). El número de intercaldentadores de cada caso es igual al número de módulos menos uno ($N_{\text{modul}}-1$). En las dos últimas columnas se presentan el calor del precalentador a la torre (Q_{intercal}) y la temperatura de salida del precalentador (T_{precal}). A través de esta tabla se muestra una vez más que los valores pequeños de áreas específicas generan las

mayores demandas de catalizador. Las cantidades que aparecen son valores que se pueden disponer industrialmente, considerando las ventajas que proporciona el hecho de tener áreas específicas pequeñas. En la tabla se resaltan en la primera columna los porcentajes de recuperación que permiten el mínimo calor en el rehervidor, en estas condiciones el calor que debe ceder el esquema en el condensador no es el mínimo, lo que solo se da para un área de membrana específica de $0.1\text{m}^2/\text{kg}$ y $\Delta T=30^\circ\text{C}$.

Tabla 6.3. Variación de parámetros del proceso con el área de membrana específica, caída de temperatura en los módulos y fracción de recuperación de acetato

%R _{ec}	Carga total (kg)	N. módulos	Q _{cond} (kW)	T _{in cond} (°C)	Q _{intercal} (kW)	Q _{precal} (kW)	T _{precal} (°C)
$\alpha=0.5\text{m}^2/\text{kg}$ y $\Delta T=15^\circ\text{C}$							
0.35	25.4312	3	-55.5800	<u>131.82</u>	9.3287	18.4194	<u>126.11</u>
0.4	24.7310	3	-54.4151	<u>131.81</u>	8.0283	17.5612	<u>127.00</u>
0.5	24.1665	4	-53.4618	<u>131.74</u>	9.5874	13.1497	<u>128.87</u>
0.6	24.4262	5	-52.9800	<u>131.27</u>	10.5389	10.0619	<u>129.64</u>
0.7	23.1353	5	-52.8788	130.68	8.9744	10.2269	130.98
0.8	22.7692	6	-54.4776	129.85	9.8500	8.3713	132.14
0.9	23.2180	7	-56.8608	128.29	10.4353	6.8607	132.53
0.95	22.4213	7	-59.1349	127.51	9.9582	7.0692	133.32
$\alpha=0.1\text{m}^2/\text{kg}$ y $\Delta T=30^\circ\text{C}$							
0.35	74.8191	2	-41.7171	<u>133.91</u>	7.9739	18.0756	<u>128.77</u>
0.4	70.7048	2	-40.4299	<u>133.81</u>	6.8723	17.1123	<u>129.23</u>
R. memb. 1: 0.5	87.6609	2	-37.4233	<u>133.72</u>	5.2380	15.5038	<u>129.78</u>
0.55	84.6589	3	-37.8194	<u>133.92</u>	9.9200	10.5396	<u>132.26</u>
0.6	75.8220	3	-39.2918	<u>133.55</u>	9.1839	10.6434	<u>133.14</u>
0.7	73.9775	3	-38.3464	132.52	7.7109	10.3667	132.62
0.8	84.3072	4	-39.2828	132.02	10.1677	7.2384	134.99
0.9	71.3896	4	-45.7033	129.48	9.2484	7.4125	134.76
0.95	71.9413	4	-45.8602	127.61	8.6404	7.4701	134.39
$\alpha=0.25\text{m}^2/\text{kg}$ y $\Delta T=45^\circ\text{C}$							
0.35	77.0536	1	-45.1210	<u>132.48</u>	0	25.909	<u>125.09</u>
R. memb. 2: 0.4	95.9519	1	-43.7084	<u>132.417</u>	0	23.938	<u>125.78</u>
0.5	75.3776	2	-45.4395	<u>132.61</u>	8.6652	13.33	<u>129.73</u>
0.6	64.1146	2	-43.9038	<u>132.009</u>	7.0411	12.705	<u>130.01</u>

Cuando disminuye la fracción de recuperación de acetato en la torre y la caída de temperatura permisible en cada módulo del reactor de membrana aumenta, la carga de catalizador en el reactor se incrementa. La razón que justifica lo primero es el incremento de flujos dentro de los reactores de membrana al dejar de recuperar acetato en la columna y la razón para lo segundo es que la caída de temperatura hace que los procesos de permeación y de reacción sean más lentos, por lo que se necesita mayor carga de catalizador. De otro lado un flujo grande de recirculación permite que la temperatura no caiga de forma tan acelerada en cada módulo del reactor de membrana y da lugar a que se obtenga

un menor número de módulos cuando existen bajas fracciones de recuperación. Si la caída de temperatura en el módulo es grande, el número de módulos va a disminuir, por lo tanto se tiene el menor número de módulos con fracciones de recuperación bajas y deltas de temperaturas grandes.

En la Tabla 6.3 también se enlistaron los requerimientos energéticos en el condensador de la torre, en su precalentador y en la totalidad de los intercaldentadores, junto a las temperaturas respectivas (en los intercaldentadores se permite que la temperatura se aumente desde el delta fijado hasta 90°C). Esto se realizó para considerar las posibilidades de integración energética. Los resultados indican que para todos los casos estudiados se puede utilizar la corriente que entra al condensador como corriente caliente para suministrar la energía a todos los intercaldentadores, debido a que todos los requerimientos energéticos en estos son menores que la energía que se necesita desechar en el condensador y tienen una temperatura menor (temperatura de salida 90°C en los intercaldentadores). Esto no ocurre con el precalentador a la torre, que se encuentra (para ciertas fracciones de recuperación) a una temperatura mayor, impidiendo una completa integración con la corriente caliente de la cima de la torre. Los casos en que se pueden integrar la corriente que entra al precalentador con la de la cima de la torre aparecen subrayados en la tabla. Como se puede observar, todos los casos donde se encontró un mínimo de carga en el rehervidor con la fracción de recuperación permiten integrarse energéticamente, razón por la cual la disminución total del gasto de energía para la producción de acetato es aún más importante de lo que permite el óptimo sin integración energética.

Los dos casos que se analizarán a continuación para la integración energética y evaluación económica son el de área específica igual a 0.1 m²/kg y una caída de temperatura de 30°C, con la fracción de recuperación de acetato óptima (0.5) –denominado esquema Reactor de membrana 1-. Este esquema tiene el menor calor de rehervidor, carga en el condensador y diámetro de la columna de todos los esquemas estudiados. El segundo caso a estudiar corresponde al de área específica igual a 0.25 m²/kg y una caída de temperatura de 45°C, con la fracción de recuperación de acetato óptima (0.4) -denominado esquema Reactor de membrana 2-. Se seleccionó este esquema por tener el menor número de módulos y por ello de intercambiadores de calor. En la Figura 6.10 se ilustra la síntesis de los procesos finales seleccionados para una evaluación económica a partir de un esquema general optimizado.

En la Tabla 6.4 se presentan los resultados operacionales de cada uno de los esquemas finalmente seleccionados para producir acetato a través de un reactor de membrana no isotérmico. Energéticamente el R.membr 1 tiene menos gastos energéticos y las conversiones así como la fracción de recuperación de agua son mayores en el reactor R.membr 1. El diámetro de la columna de destilación es menor para R.membr 1. El esquema R.membr. 2 tiene una mayor carga de catalizador y una mayor área de membrana, pero solo utiliza un módulo y ningún intercaldentador (el precalentador de la torre no se incluye en este conteo). En la tabla 3 se presenta una descripción de los módulos de reactor de membrana para cada esquema. La fracción de agua a la salida de los permeatos en cada módulo no es igual a 0.99, pero al mezclarse cumplen la especificación de diseño, antes de alcanzar la caída de temperatura límite correspondiente en el último módulo.

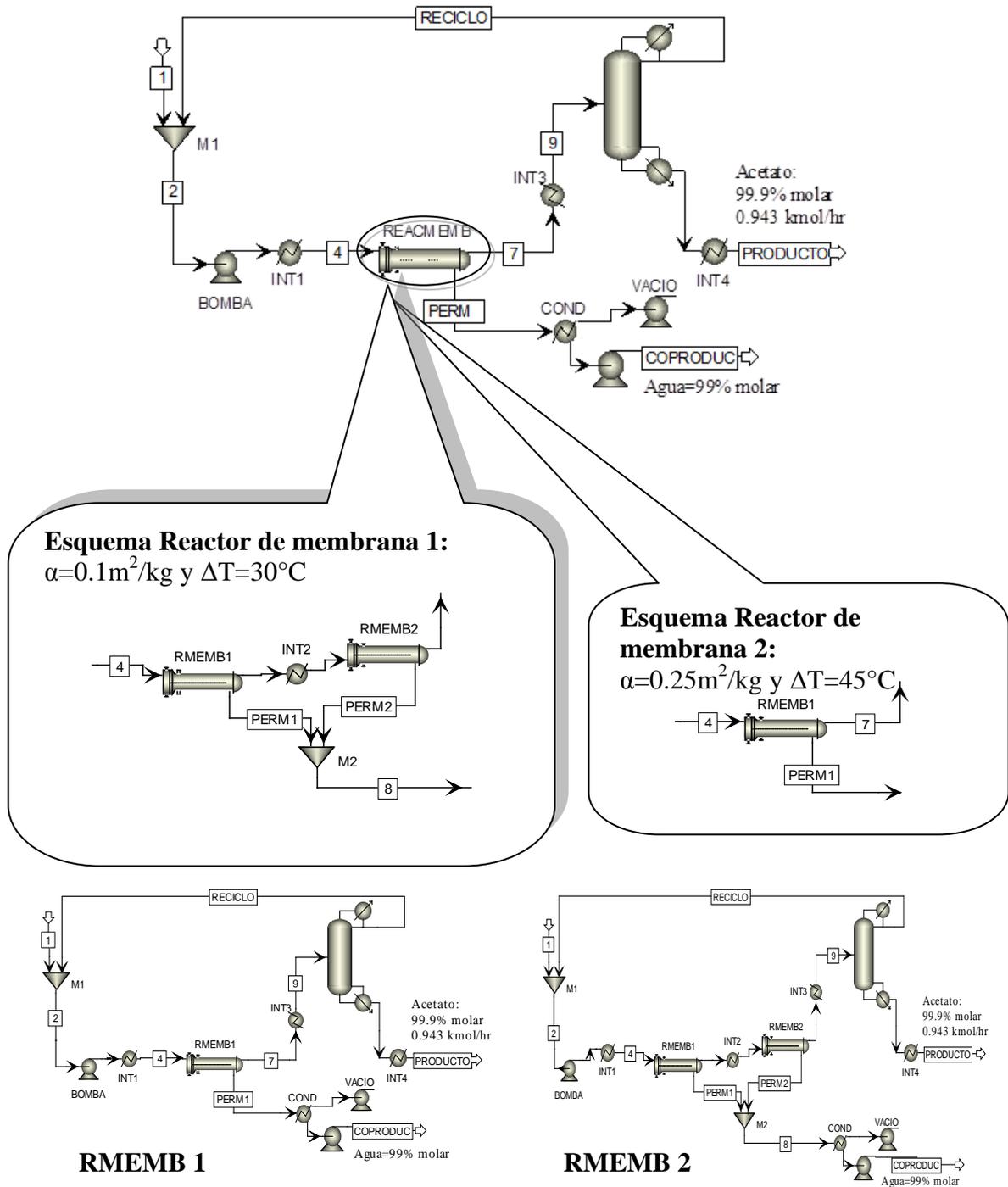


Figura 6.10. Esquemas seleccionados de reactor de membrana no isotérmico para la integración energética y la evaluación económica

Tabla 6.4. Comparación operacional entre el Reactor de membrana 1 y el Reactor de membrana 2

	R.membr 1.	R.membr 2.
Tasa de producción de acetato (kmol/h)	0.943	0.943
%Molar de agua salida del proceso	99.00%	99.00%
Temperatura de alimentación reactor de membrana (°C)	90	90
Relación de alimentación (Alcohol/ Ácido)	0.9993	0.9992
Carga total Catalizador (kg)	46.3729*	95.9671*
Área específica (m ² /kg)	0.1	0.25
Área total membrana (m ²)	4.6373*	23.9918*
Número de módulos	2*	1*
Caída de temperatura en cada módulo (°C)	30	45
Conversión	0.7585	0.6306
Recuperación molar membrana global de agua (%)	90.30	81.22
Columna 1		
Pureza molar Acetato	99.90%	99.90%
% Recuperación molar Acetato	50%	40%
N. de etapas (Ns)	26	26
Etapas de alimento (Nf)	4**	3**
Temperatura de alimentación	129.81	125.74
Relación de Reflujo molar en el rehervidor (RB)	3.6136	4.1411
Relación de Reflujo molar cima (RR)	0.9468	0.3621
Carga Rehervidor (kW)	34.6881	39.7600
Carga de enfriamiento condensador (kW)	-37.404162	-43.7411
Temperatura de entrada condensador (°C)	133.74	132.40
Diámetro (m)	0.2489	0.2657
Reciclo		
Volumen STD recirculado m ³ /h	0.1933	0.307161
Masa recirculada kg/h	169.2539	269.3605

*Dispuesta en módulos según la Tabla 6.3.

**Plato de alimentación óptimo para que el calor del rehervidor sea mínimo

Tabla 6.5. Resultados de la simulación en los módulos de reactor de membrana para cada esquema

	R. membr 1		R. membr 2
	Módulo 1	Módulo 2	Módulo 1
Carga del módulo (kg)	46.3729	41.2880	95.9671
Área del módulo (m ²)	4.6373	4.1288	23.9918
Conversión por paso	0.6207	0.3640	0.6306
Fracción de recuperación de agua	0.5736	0.1863	0.8122
Temperatura de salida (°C)	60	61.75	45.83
Fracción de agua permeato	0.9943	0.9851	0.99

6.4 ESQUEMAS DE PROCESOS CONVENCIONALES E HÍBRIDOS

6.4.1 SÍNTESIS CONCEPTUAL DEL PROCESO

PROCESOS CONVENCIONALES

Los esquemas de separación para los procesos convencionales pueden ser analizados a través de mapas de curvas de residuo (Residue Curve Map: RCM) para la mezcla cuaternaria ácido acético-alcohol isoamílico-acetato de isoamilo-agua. Para simplificar el análisis, el sistema cuaternario se representa descomponiendo la mezcla en sistemas ternarios (Figura 6.11) a presión atmosférica. En los mapas también se presentan las líneas de reparto y la región de formación de dos fases (área sombreada) en los sistemas donde exista la presencia de equilibrios líquido-líquido. El modelo NRTL predice dos azeótropos binarios heterogéneos (alcohol isoamílico/agua y acetato de isoamilo/agua), así como un azeótropo heterogéneo ternario (agua/acetato de isoamilo/alcohol isoamílico). Las características termodinámicas de este sistema se han descrito en detalle en el Capítulo 1.

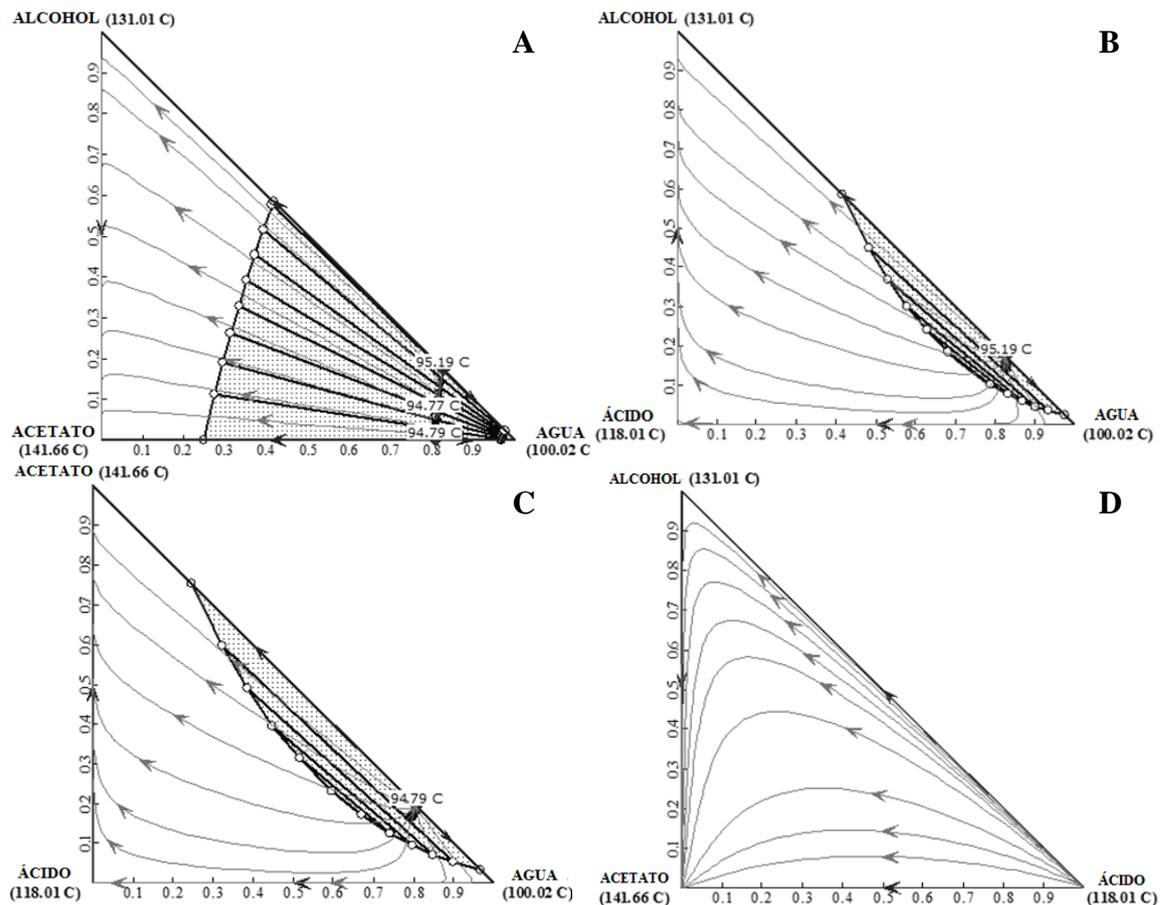


Figura 6.11. Mapas de curvas de residuo (líneas negras), envolventes líquido-líquido (áreas sombreadas) y líneas de liga (círculos conectados con líneas grises) para las mezclas ternarias: A) acetato de isoamilo/agua/alcohol isoamílico, B) alcohol isoamílico/agua/ácido acético, C) acetato de isoamilo/agua/ácido acético, D) ácido acético/acetato de isoamilo/alcohol isoamílico, a 1 atm. Se incluyen las temperaturas de burbuja de los azeótropos y las sustancias puras.

Debido a que la reacción de esterificación que hace parte del estudio está limitada por el equilibrio termodinámico, en los procesos convencionales un reactivo se alimentará en exceso para alcanzar altas conversiones. Por ello se formulan dos sistemas convencionales para el estudio: **i.** el sistema con exceso de ácido acético y **ii.** El sistema con exceso de alcohol isoamílico. A continuación se describirá el diseño conceptual previo. La síntesis de los esquemas se basa en el uso de las curvas de residuo (Fien & Liu, 1994).

i. El uso de alcohol en exceso reduce la cantidad de ácido en el efluente del reactor y en las unidades de separación posteriores. Por lo tanto, se puede concluir a partir de la Figura 6.11A que es posible obtener acetato de isoamilo de alta pureza (0.999 fracción molar). Sin embargo, después de retirar el acetato, la mezcla alcohol-agua formará dos fases en un equilibrio líquido-líquido. La fase acuosa formada se puede usar en una torre de destilación y luego en un sistema de decantación para eliminar el agua hasta una concentración de 99% molar. Además, como productos de fondo se obtiene los reactantes no convertidos que se pueden recircular a la entrada del reactor para reutilizarlos. Esto se muestra en el esquema de proceso convencional en la Figura 6.12A (con una relación alcohol / ácido molar igual a 2).

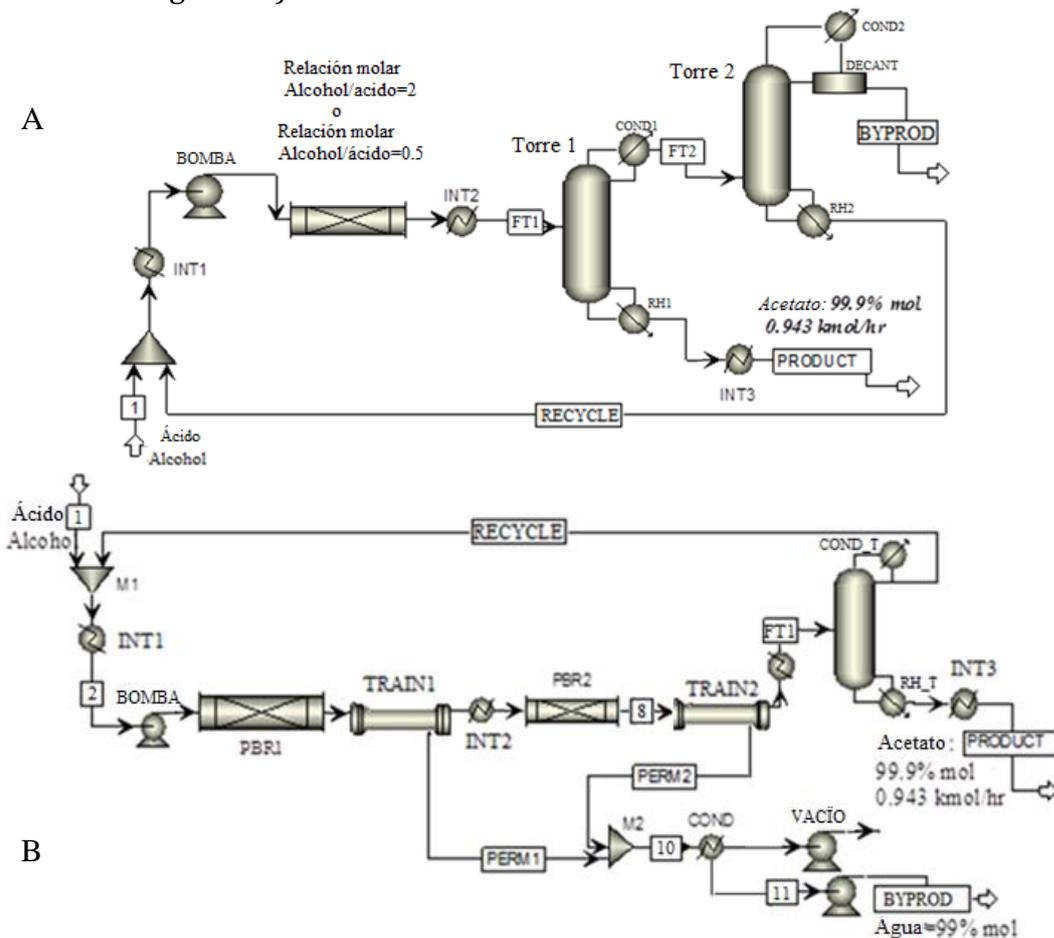


Figura 6.12. Esquemas del proceso de producción de acetato de isoamilo Superior: Esquema convencional con exceso de alcohol (Relación molar alcohol/ácido igual a 2) o con exceso ácido (Relación molar alcohol / ácido igual a 0.5). Inferior: Esquema de los procesos híbridos pervaporación-distilación.

ii. En el proceso convencional con ácido en exceso, dos RCM deben ser considerados: Los sistemas alcohol isoamílico-agua-acetato de isoamilo y ácido acético-agua-acetato de isoamilo, como se presenta en la Figura 6.11B y 6.11C, respectivamente. Basándose en ellos, es posible proponer el tren de separación para la mezcla (Figura 6.12A: con relación alcohol / ácido molar igual a 0.5). En la primera torre de destilación, se retira en la parte inferior acetato de alta pureza. Se puede obtener también una mezcla de dos fases en la corriente superior, que se alimenta a una segunda torre de destilación. Allí, como en el esquema con exceso de alcohol, un decantador permite eliminar el agua del sistema con una concentración alta. Los reactivos que no reaccionan se reciclan.

PROCESO HÍBRIDO DE PERVAPORACIÓN-DESTILACIÓN

Desde un enfoque relacionado con la intensificación de procesos, existen alternativas para superar las limitaciones termodinámicas de los procesos convencionales con alimentación estequiométrica. Para la producción de acetato de isoamilo se propone aquí la utilización del llamado esquema híbrido de pervaporación-destilación: trenes de pervaporación, conformados por pervaporadores, seguidos de intercambiadores de calor, y con una única columna de destilación, alimentada a bajas concentraciones de agua.

Esta idea se basa en dos aspectos conceptuales: primero, la eliminación de agua de la mezcla reactiva puede ser ventajosa, ya que se pueden lograr mayores conversiones globales por desplazamiento del equilibrio de reacción y segundo, la recuperación de agua puede hacer más fácil la separación por destilación de la mezcla de acetato de isoamilo/alcohol isoamílico/ácido acético. Como se muestra en la Figura 6.11D, si no existe agua en la corriente de alimentación a la torre de destilación, el mapa no presenta equilibrios líquido-líquido ni azeótropos homogéneos o heterogéneos que limiten la separación. Así, contrariamente al proceso convencional, en un proceso híbrido una segunda torre de destilación y un decantador no son necesarios.

En la Figura 6.12B se incluyen esquemas para dos procesos híbridos. El primero está conformado por dos trenes de pervaporación-reactor en serie (en la posterior evaluación de los esquemas se denominará Híbrido 1). En el segundo esquema se considera solo la operación del segundo tren (en las posteriores secciones este esquema se denominará Híbrido 2). Los procesos híbridos también incluyen un lazo de reciclo que permite reprocesar los reactivos no convertidos.

6.4.2 ÁREA DE MEMBRANA REQUERIDA

Las Figuras 6.13 y 6.14 presentan a la conversión, la recuperación de agua, la exigencia de calor y el número de unidades de pervaporación, como función del área de membrana y de la recuperación de acetato, para los procesos híbridos esquematizados en la Figura 6.12B. La conversión en los reactores (X) y la fracción de recuperación de los productos (R_P , donde $P = W$ (agua) o E (acetato de isoamilo)) se definen en este caso según las ecuaciones (6.11) a (6.13) (referirse a la Figura 6.12B para la identificación de las corrientes).

$$X = \frac{F_{HAc}^2 - (F_{HAc}^8 + F_{HAc}^{PERM1})}{F_{HAc}^2} \quad (6.11)$$

$$R_W = \frac{F_W^{10}}{F_W^{FT1} + F_W^{10}} \quad (6.12)$$

$$R_E = \frac{F_E^{PRODUCT}}{F_E^{FT1}} \quad (6.13)$$

Las áreas totales de membrana para cada tren de pervaporación, TRAIN1 y TRAIN2 representados en la Figura 6.12B serán llamadas como A_1 y A_2 , respectivamente. Como efecto secundario del proceso de permeación, en cada pervaporador se genera una caída de temperatura entre la entrada de alimentación y las corrientes de salida (retentato y permeato). Por ello, luego de cada módulo, se hace necesario el uso de un intercambiador de calor. Así, el tren 1 incluye n pervaporadores, cada uno con un precalentador interetapas que aumenta la temperatura de alimentación hasta 90°C . El área total de la membrana del tren 1 está representada por la suma de las áreas de cada uno de los n pervaporadores en el tren ($a_1 + a_2 + \dots + a_n = A_1$). Del mismo modo, el segundo tren, TRAIN2, comprende s pervaporadores, cada uno con precalentadores interetapas.

El área total de membrana requerida se calcula para obtener una fracción molar de agua igual a 0.99 en la corriente de salida de coproducto (corriente 10) después de mezclar los flujos de permeato del tren 1 y 2. Se estudiaron porcentajes de recuperaciones de acetato de 80%, 60% y 40% en la torre de destilación. La Figura 6.13 muestra el efecto de las variables de diseño para un descenso de temperatura en cada módulo de pervaporación de 30 y 15°C , respectivamente.

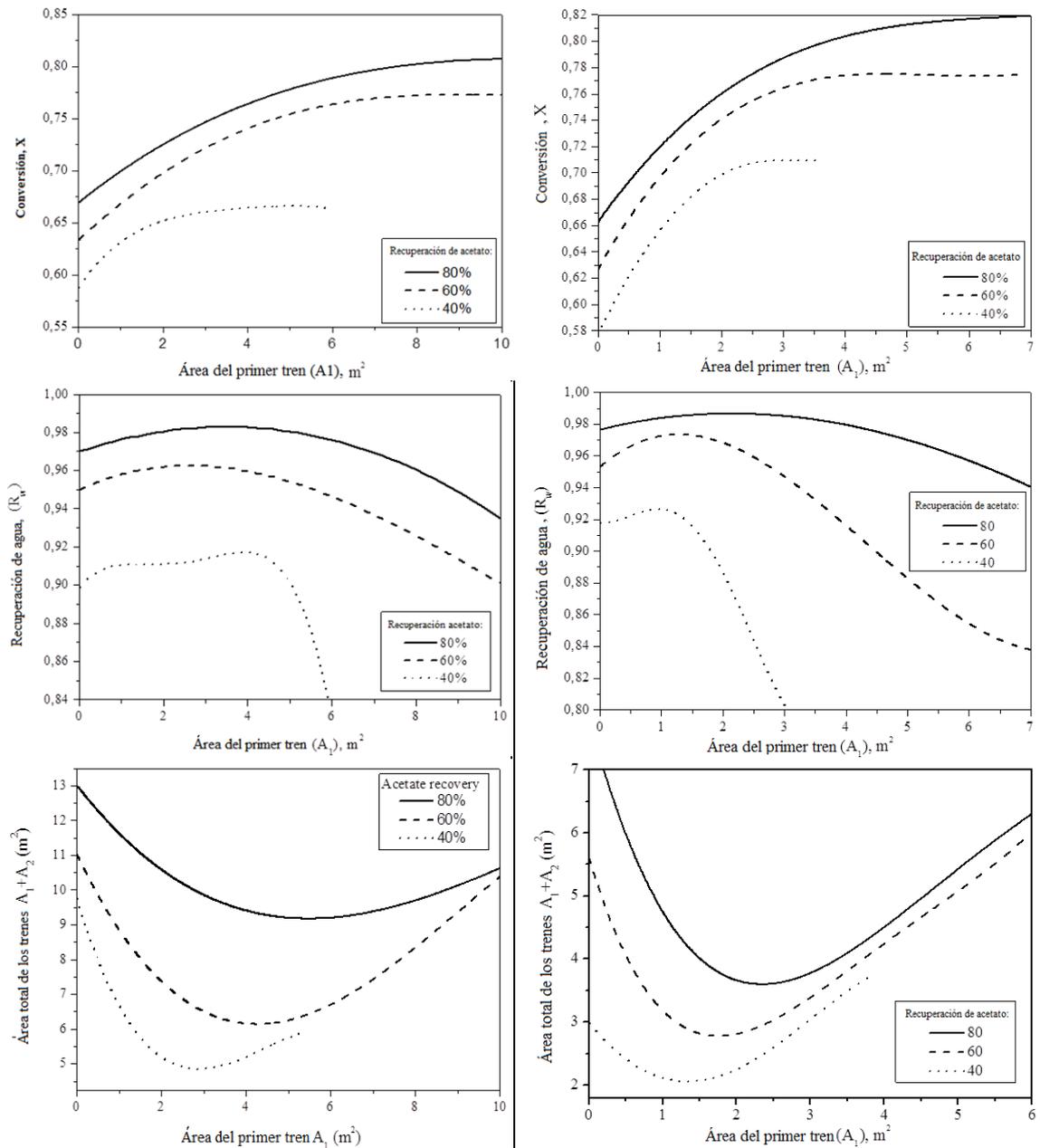


Figura 6.13. Efecto del primer tren de pervaporación y el porcentaje de recuperación de acetato en la conversión (superior), fracción de agua recuperada (intermedia) y área de membrana total (inferior).

Izquierda: caída de temperatura permisible en cada pervaporador = 30°C

Derecha: caída de temperatura permisible en cada pervaporador = 15°C.

En el proceso Híbrido 1, para todos los casos de recuperación de acetato isoamílico, la recuperación de agua presenta un máximo. La conversión siempre se incrementa con el aumento del área porque se recupera mayor fracción de agua en el primer tren y el equilibrio de reacción en el segundo reactor PBR se desplaza.

El incremento de la recuperación de agua con altas áreas de membrana y cualquier recuperación de acetato es pequeño y de allí el comportamiento casi

asintótico para la conversión definida según la ecuación (6.11). El área hasta donde se trazan las figuras es el área máxima del primer tren que permite cumplir la especificación de diseño. En este punto se obtiene una fracción igual a 0.99 por la corriente de permeato del primer tren y el uso con el área más pequeña del segundo tren que genere una fracción de 0.99 exactamente (no menor como sucede en los valores de menor área del primer tren y que permiten mayores fracciones de recuperación del segundo). En la Figura 6.13 se presentan también las áreas totales de la membrana en función del área del primer tren. Se observa que a mayor área del primer tren, menor área se requerirá en el segundo. Nótese que los últimos valores hasta donde fueron trazadas las figuras corresponden aproximadamente al mismo valor del área del primer tren en el eje y. Allí, la fracción del área total correspondiente al área del segundo tren es muy baja. Hecho evidenciado porque las curvas están muy cercanas a una línea de 45°.

El área de membrana hasta donde fueron trazadas las figuras (área máxima del primer tren) depende en gran medida de la recuperación de acetato y la caída de temperatura en las unidades de pervaporación. Las condiciones operacionales en la máxima conversión o en las áreas del primer tren máximas, no conducen al mejor desempeño del proceso. Aunque se obtengan las más altas conversiones, el proceso no tienen el mejor desempeño porque ni el área total es la mínima, ni el porcentaje de recuperación de agua en ambos trenes es el mayor (aunque a estas condiciones se obtenga también la mayor fracción de recuperación de agua en el primer tren, no se obtiene la mayor recuperación para los dos trenes (ecuación (6.13)). La presencia de los máximos en la fracción de recuperación de agua se debe a que su valor en el primer tren se incrementa con el área aunque en el segundo tren la fracción recuperada disminuye para que al mezclar los permeatos se cumpla la especificación de diseño estipulada para el agua de salida del proceso. En lo anterior se debe tener en cuenta que mayor recuperación de agua significa mayor contaminación del permeato rico en agua.

A medida que la recuperación de acetato en la torre de destilación es menor, mayor cantidad de acetato hay circulando dentro de los trenes de pervaporación, de tal que la fuerza impulsora crece y permea una mayor cantidad, si se compara con un sistema de alta recuperación de acetato. Esto genera que los porcentajes de recuperación de agua decaigan con valores bajos de recuperación de acetato, incluso ocasionando que para ciertos valores de áreas del primer tren, con porcentajes de recuperación de acetato de 40%, sea crítica la nueva producción de acetato en el segundo reactor y se afecte de tal forma la recuperación del segundo tren que decaiga drásticamente la recuperación global.

El incremento en la caída de temperatura de 15°C a 30°C puede aumentar hasta el doble el área total de la membrana, mientras que disminuye el número de módulos. El número de módulos puede llegar hasta 6 en el caso de tener una caída de temperatura de 15°C y hasta 3 si se tiene una caída de temperatura permisible en el módulo de 30°C. El número de módulos tiene una gran influencia en los costos totales de capital (para el nivel de producción preestablecido), por lo tanto se utilizará en las próximas simulaciones una caída de temperatura de 30°C, como se ilustra en la Figura 6.14.

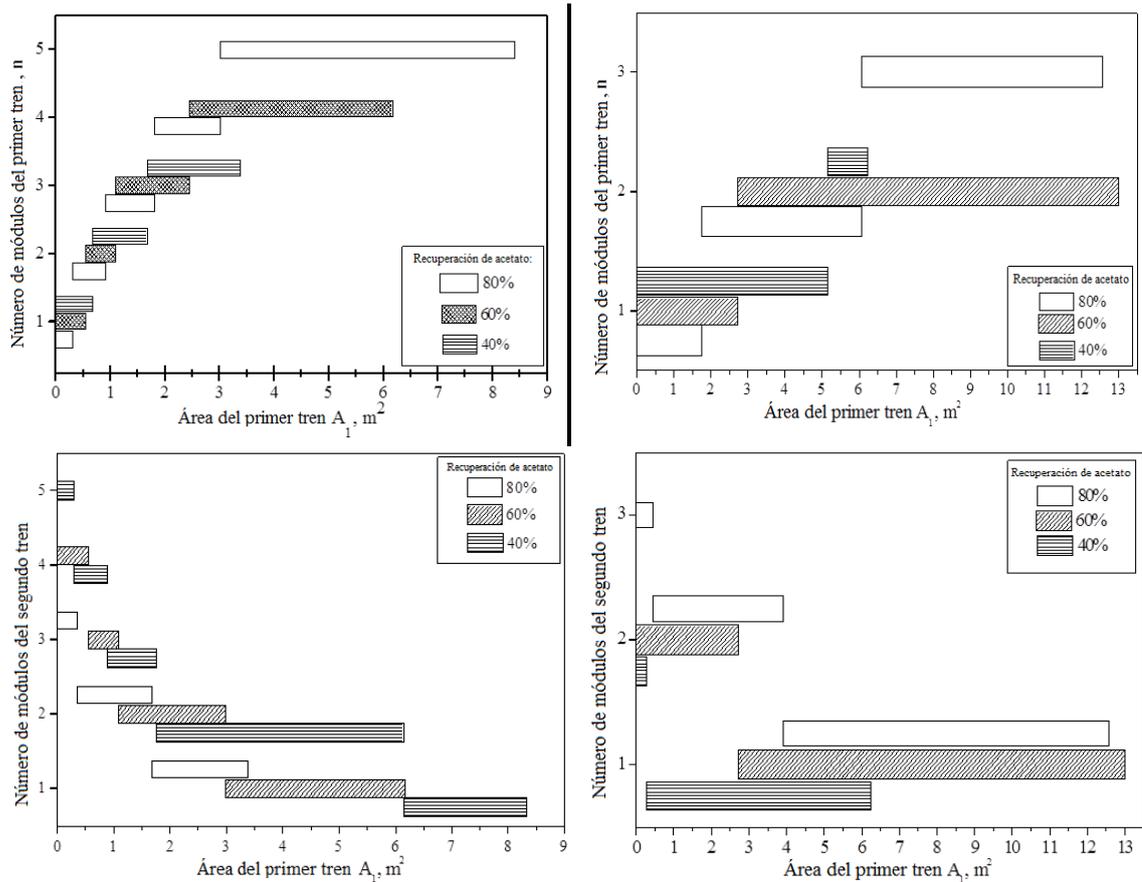


Figura 6.14. Evaluación del número de módulos con la variación del área de membrana del primer tren, a tres diferentes porcentajes de recuperación de acetato. Izquierda: caída de temperatura permissible en cada pervaporador = 15°C; Derecha: caída de temperatura permissible en cada pervaporador = 30°C.

El esquema híbrido 2 muestra un proceso con recuperación de agua superior al 90%, valor que no es el más alto posible pero que corresponde a un nivel alto de ahorro de energía y facilita la separación en la columna de destilación situada aguas abajo del sistema de pervaporación. Su recuperación de agua es menor que en el esquema híbrido 1, que actuará en las condiciones óptimas de recuperación de agua. Sin embargo, el proceso híbrido 2 se elige ya que implica menor número de unidades (un reactor y una unidad de pervaporación menos), lo que afecta directamente los costos de capital del proceso. De la Figura 6.13 también se desprende que cuanto mayor es el acetato recuperado en la torre, la conversión que se alcanza en los esquemas es mayor debido a que menor cantidad de productos entran al reactor. Se debe señalar que, a partir de nuestra experiencia, el desempeño del sistema observado en la Figura 6.12 es altamente dependiente del modelo de transferencia de masa para la membrana y de las especificaciones de diseño que se establezcan en las simulaciones (por ejemplo, la concentración de salida en el permeato).

6.4.3 ANÁLISIS DEL FLUJO DE RECICLO

Según la ecuación (6.9), la recuperación de acetato de isoamilo corresponde a la cantidad de acetato alimentado a la primera columna de destilación (corriente FT1 en la Figura 6.12A). Los porcentajes de recuperación bajos aumentan el flujo de la corriente de recirculación y a su vez influye sobre las variables más importantes del proceso. El incremento del flujo de reciclo incrementa el tamaño del reactor, la cantidad de energía que es necesario retirar o suministrar en la torre de destilación, así como su diámetro. Además, si la recuperación de acetato es alta, también lo es la cantidad de energía requerida en el intercambiador de calor (los reflujos internos en la columna de destilación se incrementan, reflujo del condensador y/o carga energética en el rehervidor). Por lo tanto, se puede anticipar la presencia de un porcentaje óptimo de recuperación. Cabe señalar que el consumo de energía y el tamaño de la torre de destilación influyen notablemente en los costos totales del proceso, a la escala de producción establecida.

La Figura 6.15 compara la carga total de energía (que incluye la energía suministrada a las unidades de pervaporación, si existen, y la requerida en el proceso de destilación) para los procesos tanto convencionales como híbridos. Los parámetros de diseño para las columnas de destilación se presentan en el Anexo 6A. Cuando se utiliza un exceso de alcohol, existe la presencia de un mínimo de energía en la separación cuando se tiene un porcentaje de recuperación de acetato del 50% en la primera torre. En el caso del proceso convencional con ácido en exceso, la presencia del mínimo se da a un porcentaje de recuperación del 60%. En el diseño de los procesos convencionales la corriente de alimentación a la segunda columna de destilación se hace en fase vapor a partir del destilado de la primera columna. En el caso del proceso con exceso de ácido, a porcentajes de acetato inferiores al 70%, se permite una alimentación óptima en las últimas etapas de la segunda columna y que toda la energía de la segunda torre sea suministrada por la corriente de alimentación. Por lo tanto, bajo estas condiciones, el rehervidor no fue necesario para la segunda columna de destilación.

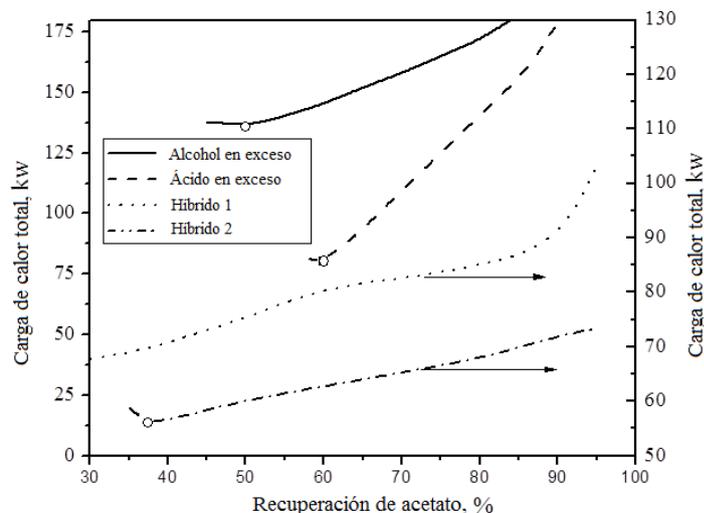


Figura 6.15. Efecto del porcentaje de recuperación de acetato en la energía total suministrada a cada uno de los esquemas analizados.

Los sistemas híbridos presentan el consumo total de energía más bajo entre todos los procesos considerados. En el caso del proceso híbrido 1, se requiere una carga de calentamiento mínima cuando el porcentaje de recuperación de acetato tiene un valor de 37.5%. Para el proceso híbrido 2, la energía para el sistema de separación aumenta abruptamente en el rango de recuperación de acetato de 30-95%. En este caso, no existe la presencia de un mínimo en los requerimientos de energía del sistema de separación, motivo por el cual, para conocer qué porcentaje de recuperación utilizar en este esquema, se recurrió al análisis de otra variable del proceso: el área de membrana. En la Figura 6.16 se representa la evaluación del cambio en el área total en tren de pervaporación para el proceso híbrido 2, como una función de recuperación de acetato en la torre. En este caso, con c.a. 40% de recuperación de acetato, el área total de la membrana del tren se hace mínima. Los esquemas de los procesos y su evaluación operativa a condiciones óptimas se presentan en la Figura 6.17. Los puntos óptimos de operación encontrados para cada esquema se utilizarán para realizar la integración energética y la evaluación económica, como se presenta en las siguientes secciones. Esta metodología para la optimización de las columnas de destilación se basa en lo propuesto por Turton et al. (2012).

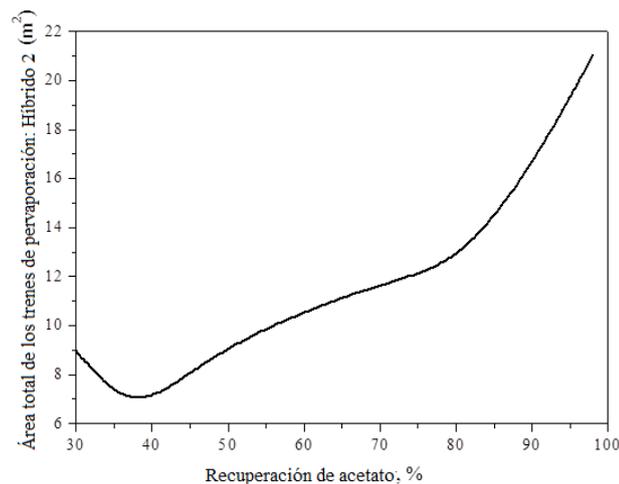
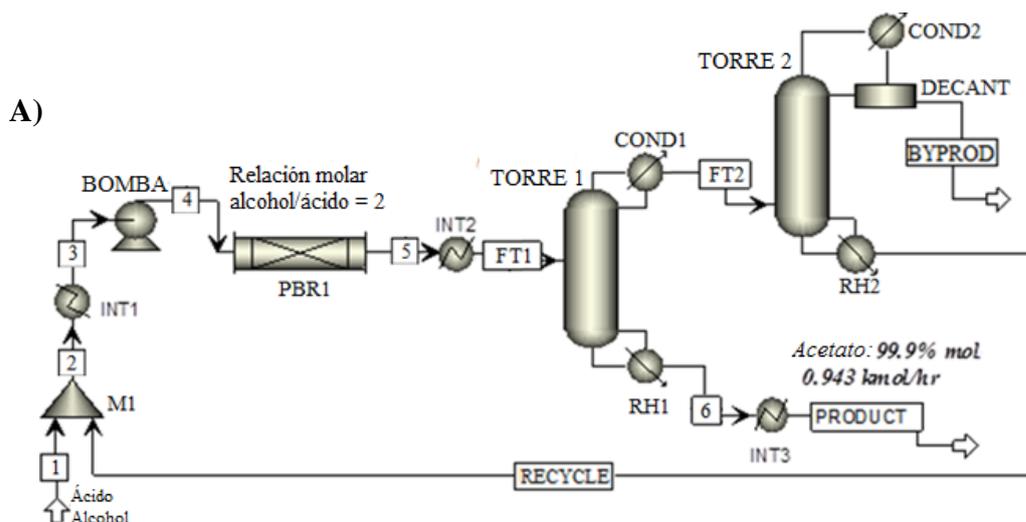
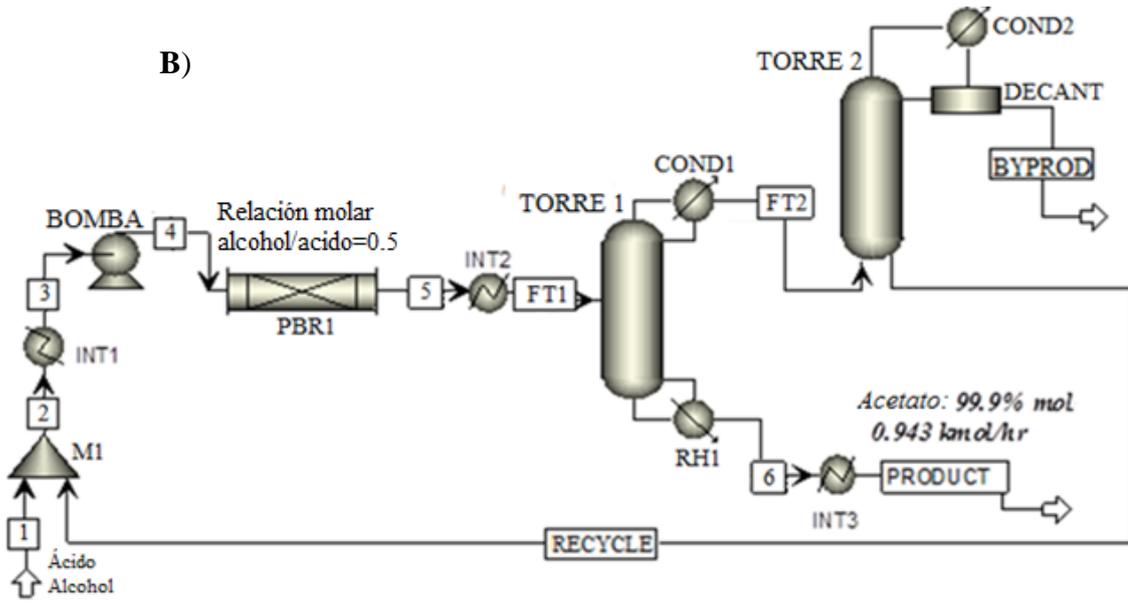


Figura 6.16. Variación del área total de los trenes de pervaporación en función del porcentaje de recuperación de acetato, para el proceso híbrido 2.



Alcohol en exceso	1	2	3	4	5	6	PRODUCT	BYPROD	FT 1	FT 2	RECYCLE
Temperatura, °C	20	112.25	90	90	90	144.89	35	35	100.44	120.01	103.86
Presión, bar	1.0133	1.0133	1.0133	1.0283	1.0274	1.1010	1.1010	1.0133	1.0274	1.0212	1.0215
Fracción vapor	0	0.0312	0	0	0	0	0	0	0.1	1	0
Flujo molar, kmol/h	1.8993	5.9453	5.9453	5.9453	5.9453	0.943	0.943	0.9555	5.9453	5.0023	4.0460
Fracción molar:											
Ácido	0.4988	0.2298	0.2298	0.2298	0.0706	0.0004	0.0004	0.0005	0.0706	0.0838	0.1035
Alcohol	0.5012	0.4595	0.4596	0.4596	0.3004	0.0006	0.0006	0.0049	0.3004	0.3569	0.4401
Acetato	0.0000	0.1548	0.1548	0.1548	0.3141	0.9990	0.9990	0.0047	0.3141	0.1849	0.2275
Agua	0	0.1559	0.1558	0.1558	0.3150	0	0	0.9900	0.3150	0.3744	0.2289

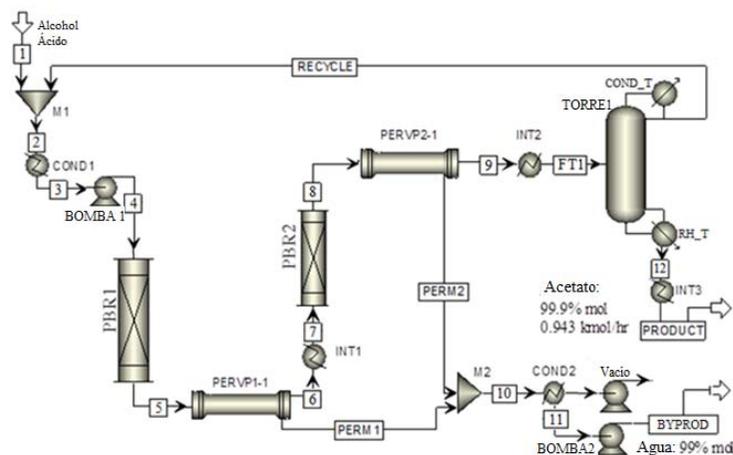
Figura 6.17. Esquemas sintetizados para operar a una recuperación de acetato óptima..
A) Proceso convencional con exceso de alcohol. **B)** Proceso convencional con exceso de ácido **C)** Proceso Híbrido 1 con el número total de módulos de pervaporación (PERVP).
D) Proceso Híbrido 2 con el número total de módulos de pervaporación



Ácido en exceso	1	2	3	4	5	6	PRODUCT	BYPROD	F T1	F T2	RECYCLE
Temperatura, °C	20	111.25	90	90	90	145.09	35	35	102.82	112.80	104.84
Presión, bar	1.0133	1.0133	1.0133	1.0403	1.0396	1.1067	1.1067	1.0133	1.0396	1.036	1.0308
Fracción vapor	0	0.2155	0	0	0	0	0	0	0.1	1	0
Flujo molar, kmol/h	1.9018	6.4708	6.4708	6.4708	6.4708	0.943	0.943	0.958	6.4708	5.5282	4.5698
Fracción molar:											
Ácido	0.4998	0.4364	0.4364	0.4364	0.2897	0.0008	0.0008	0.0005	0.2897	0.3390	0.4099
Alcohol	0.5002	0.2182	0.2182	0.2182	0.0715	0.0002	0.0002	0.0021	0.0715	0.0837	0.1008
Acetato	0	0.0960	0.0960	0.0960	0.2426	0.9990	0.9990	0.0073	0.2426	0.1136	0.1359
Agua	0	0.2495	0.2495	0.2495	0.3962	0.0000	0	0.9901	0.3962	0.4638	0.3534

Figura 6.17 (cont.). Esquemas sintetizados para operar a una recuperación de acetato óptima. **A)** Proceso convencional con exceso de alcohol. **B)** Proceso convencional con exceso de ácido **C)** Proceso Híbrido 1 con el número total de módulos de pervaporación (PERVP). **D)** Proceso Híbrido 2 con el número total de módulos de pervaporación

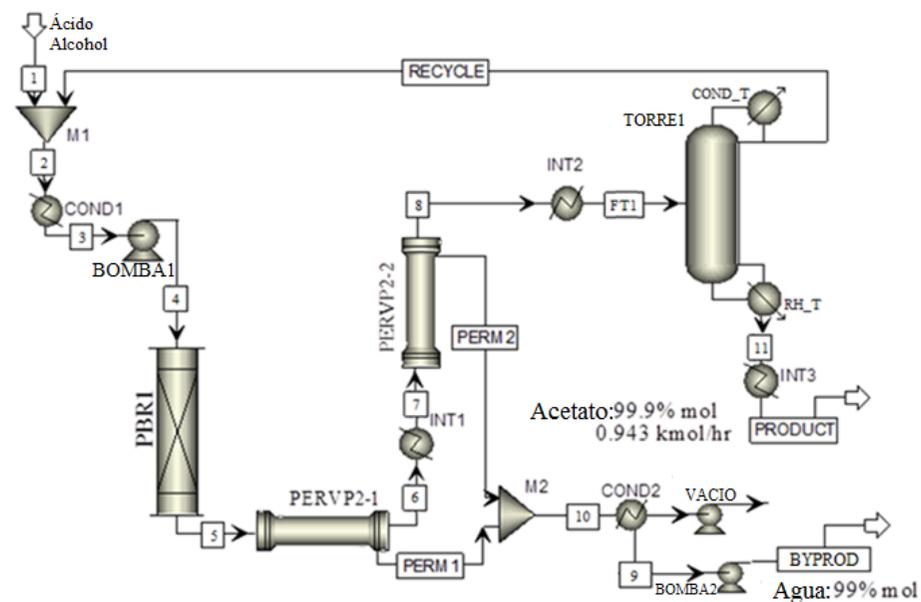
C)



Híbrido 1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	FT1	PRODUC T	PERM 1	PERM 2	BYPRO D	RECYCL E
Temperatura, °C	20	95.98	90	90	90	73.53	90	90	66.06	69.12	35	144.6	131.1	35	73.53	66.06	35	125.58
Presión, bar	1.013	1.013	1.013	1.260	1.171	1.172	1.172	1.013	1.014	0.065	0.066	1.093	1.014	1.0132	0.0658	0.0658	1.0132	1.0132
Fracción vapor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0.1	0	1	1	0	0
Fl. molar, kmol/h	1.900	4.797	4.797	4.797	4.797	4.395	4.395	4.395	3.838	0.958	0.958	0.943	3.838	0.943	0.4017	0.5569	0.9587	2.8955
Fracción molar:																		
Ácido	0.500	0.320	0.320	0.320	0.145	0.158	0.158	0.133	0.152	0.002	0.002	0.000	0.152	0.0009	0.0011	0.0028	0.0021	0.2024
Alcohol	0.499	0.320	0.320	0.320	0.144	0.158	0.158	0.133	0.152	0.001	0.001	0.000	0.152	0.0001	0.0010	0.0025	0.0015	0.2022
Acetato	0	0.339	0.339	0.339	0.514	0.561	0.561	0.585	0.669	0.006	0.006	0.999	0.669	0.9990	0.0030	0.0094	0.0064	0.5616
Agua	0	0.020	0.020	0.020	0.195	0.122	0.122	0.147	0.025	0.990	0.990	0	0.025	0	0.9949	0.9854	0.9900	0.0338

Figura 6.17 (cont.). Esquemas sintetizados para operar a una recuperación de acetato óptima. A) Proceso convencional con exceso de alcohol. B) Proceso convencional con exceso de ácido C) Proceso Híbrido 1 con el número total de módulos de pervaporación (PERVP). D) Proceso Híbrido 2 con el número total de módulos de pervaporación.

D)



Híbrido 2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	FT1	PRODUCT	PERM1	PERM2	BYPROD	RECYCLE	
Temperatura, °C	20	96.46	90	90	90	60.02	90	78.97	35	65.23	144.08	130.19	35	60.02	78.97	35.01	125.29	
Presión, bar	1.0133	1.0133	1.0133	1.1733	1.0766	1.0275	1.0275	1.0084	0.0653	0.066	1.0778	1.0084	1.01325	0.0658	0.0658	1.01325	1.01325	
Fracción vapor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0.1	0	1	1	0	0	
Fl. molar, kmol/h	1.9	4.8464	4.8464	4.8464	4.8464	4.1433	4.1433	3.8891	0.9573	0.9573	0.943	3.8891	0.943	0.7032	0.2541	0.9573	2.9461	
Fracción molar:																		
Ácido	0.5	0.3431	0.3431	0.3431	0.1476	0.1724	0.1724	0.1834	0.0022	0.0022	0.0008	0.1834	0.0008	0.0014	0.0048	0.0022	0.2418	
Alcohol	0.5	0.3431	0.3431	0.3431	0.1475	0.1724	0.1724	0.1833	0.0020	0.0020	0.0002	0.1833	0.0002	0.0012	0.0042	0.0020	0.2420	
Acetato	0	0.2931	0.2931	0.2931	0.4886	0.5710	0.5710	0.6075	0.0058	0.0058	0.9990	0.6075	0.9990	0.0036	0.0120	0.0058	0.4822	
Agua	0	0.0207	0.0207	0.0207	0.2162	0.0843	0.0843	0.0258	0.99	0.99	0	0.0258	0	0.9938	0.9790	0.9900	0.0340	

Figura 6.17 (cont.). Esquemas sintetizados para operar a una recuperación de acetato óptima. A) Proceso convencional con exceso de alcohol. B) Proceso convencional con exceso de ácido C) Proceso Híbrido 1 con el número total de módulos de pervaporación (PERVP). D) Proceso Híbrido 2 con el número total de módulos de pervaporación

6.5 INTEGRACIÓN ENERGÉTICA

PROCESO CON REACTOR DE MEMBRANA

Para suministrar la energía en los precalentamientos de los reactores de membrana y al precalentamiento de la torre de destilación, se propuso como alternativa integrar estas corrientes energéticamente con las corrientes de condensado en la torre. Como estándar para todos los esquemas estudiados se asume que en el proceso los reactivos entran a 20°C y los productos salen a 35°C. Las corrientes integradas se representan en la Figura 6.18 para cada uno de los dos esquemas de reactor de membrana propuestos (Figura 6.10).

Las corrientes que no se pueden integrar por las limitaciones del punto Pinch, se suplen con fluidos de servicios: agua de enfriamiento que entra a 20°C y vapor de media presión (1134 kpa). Para conseguir la temperatura de 35°C en la corriente de los permeatos, se fija la presión de vacío del condensador para que sea la presión de burbuja de la mezcla a 35°C. La presión del condensador final fue cercana a 49 mm de Hg en ambos casos. Como se puede observar en la Figura 6.18a, para el esquema R. memb 1, la corriente en la cima de la torre sin condensar intercambia calor con el precalentador de la torre y luego con el intercalentador del segundo módulo. El flujo de reciclo en fase líquida, que tiene una gran cantidad de energía, a través del mezclado con el alimento fresco (en M1), precalienta la corriente que entra al reactor, pero aún a una temperatura menor a la designada, por lo que se calienta también con el flujo de cima de la torre. Luego la corriente de cima se condensa y se divide con la relación de reflujo estipulada para la columna de destilación. Las corrientes que necesitan enfriarse intercambian calor con una única corriente de agua, para evitar gastos innecesarios de este fluido de refrigeración en el orden siguiente, primero la corriente de permeatos, luego la corriente de producto final y finalmente el condensado de la columna.

Para el esquema R. memb 2 (Figura 6.18), la corriente sin condensar en la cima de la torre intercambia calor únicamente con la corriente de alimento a la misma, en el precalentador de la torre, la cual se debe calentar al igual que los fondos de la columna. El flujo de reciclo del sistema permite, a través del mezclado con el alimento fresco (en M1), precalentar la corriente que entra al reactor a una temperatura incluso mayor a la designada, por lo que luego la corriente se debe enfriar. Luego de calentar la corriente que entra a la torre, la corriente de cima se condensa y se divide con la relación de reflujo estipulada para la columna de destilación. Las corrientes que necesitan enfriarse intercambian calor con una única corriente de agua en el orden siguiente, primero la corriente de permeatos, luego la corriente de producto final (corriente a condensarse en la columna) y luego la alimentación fresca mezclada con el reciclo. Luego de la integración, solo se suministra calor de una fuente externa a través de vapor de media presión al rehervidor de la torre empacada en ambos esquemas de reactor de membrana. La operación no isotérmica del reactor de membrana no ocasiona un gasto adicional de energía si se compara con un proceso isotérmico, pues las corrientes que alimentan a los módulos se pueden integrar energéticamente con la corriente de salida del condensador en la torre.

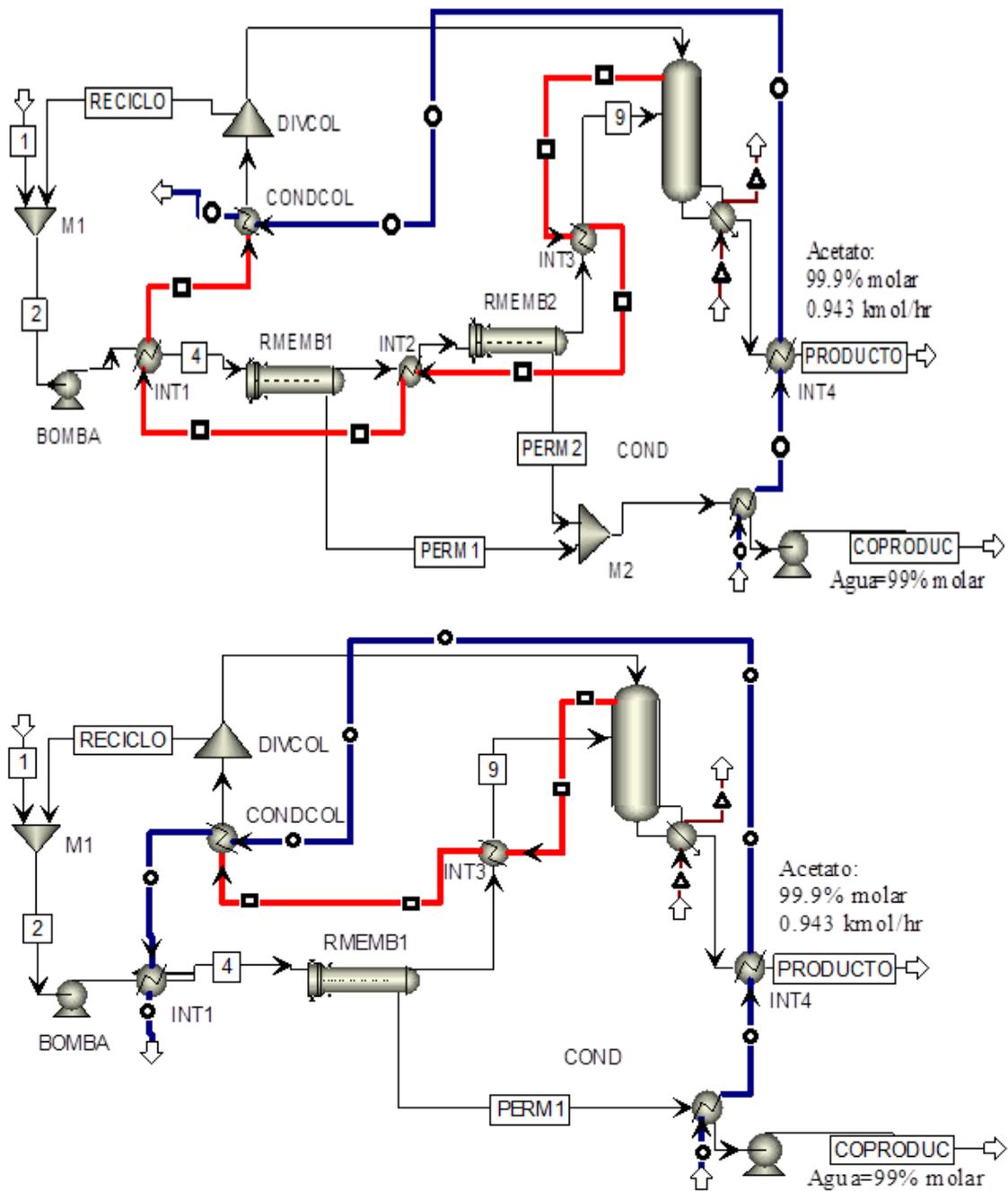


Figura 6.18. Esquema integrado del proceso con reactor de membrana. —□ : Corrientes calientes del proceso. —○: Corrientes frías del proceso. —△: Agua de enfriamiento. —: Vapor de media presión. Superior: R. memb 1; Inferior: R. memb 2.

PROCESOS CONVENCIONALES E HÍBRIDOS

La Figura 6.19 muestra los esquemas de proceso convencionales e híbridos después de la integración energética de sus corrientes. El esquema con ácido en exceso se representa sin el intercambiador de calor que ya no requiere, como se ha indicado anteriormente. Los esquemas híbridos finales se presentan con el número real de módulos de pervaporación. Las condiciones y resultados de la simulación para estos cuatro procesos se presentan en la Tabla 6.6.

Para los esquemas convencionales, el sistema que utiliza alcohol en exceso requiere un suministro mayor de calor en el tren de destilación que el de ácido en exceso; aunque el porcentaje de recuperación de acetato sea más bajo la diferencia entre el gasto de energía está cerca de dos veces el del segundo. El diámetro de la torre es también mayor para el proceso con alcohol en exceso debido a un aumento del flujo a través de la unidad. La cantidad de calor eliminado en los condensadores de las columnas de destilación es también mayor, por lo que tendrán un mayor costo de agua de refrigeración. El esquema con exceso de ácido requiere una mayor carga de catalizador que el esquema con alcohol en exceso. Aunque la conversión sea mayor en el esquema con exceso de alcohol, la reacción ocurre con mayor rapidez en este caso por la menor fracción molar de agua (como se puede ver en la Tabla que describen las corrientes de proceso). El efecto de auto-catálisis del ácido para la reacción homogénea en el esquema con exceso de ácido no contrarresta la disminución de velocidad de reacción ocasionada por la alta carga de agua. La diferencia de fracciones en la alimentación al reactor en cada caso se genera por las condiciones de equilibrio líquido-vapor en la columna de destilación.

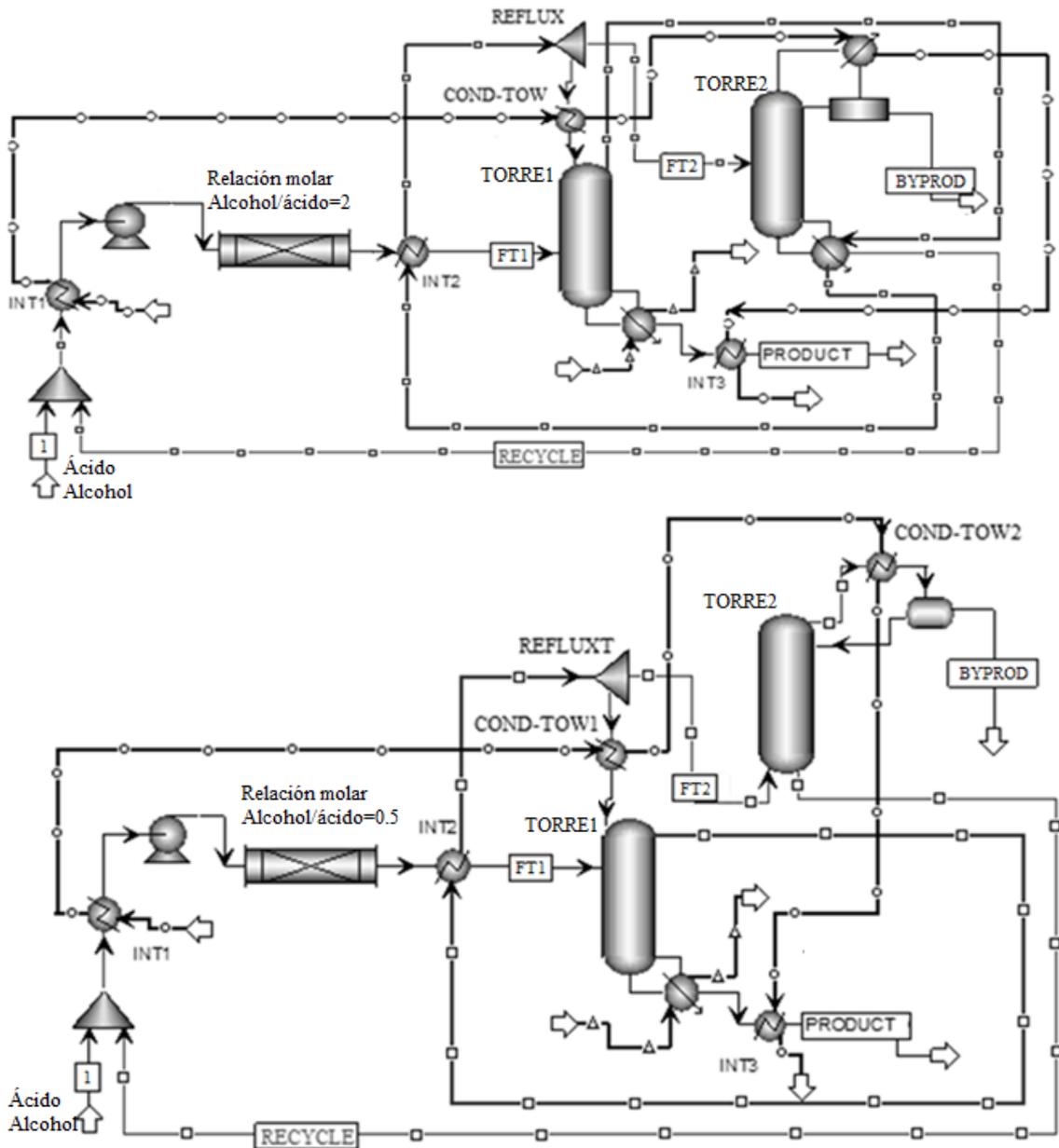


Figura 6.19. Diagramas de los procesos energéticamente integrados: \square Corrientes calientes integradas. \circ : Agua de enfriamiento. \triangle : Vapor de media presión. **A:** Proceso convencional con exceso de alcohol. **B:** Proceso convencional con exceso de ácido.

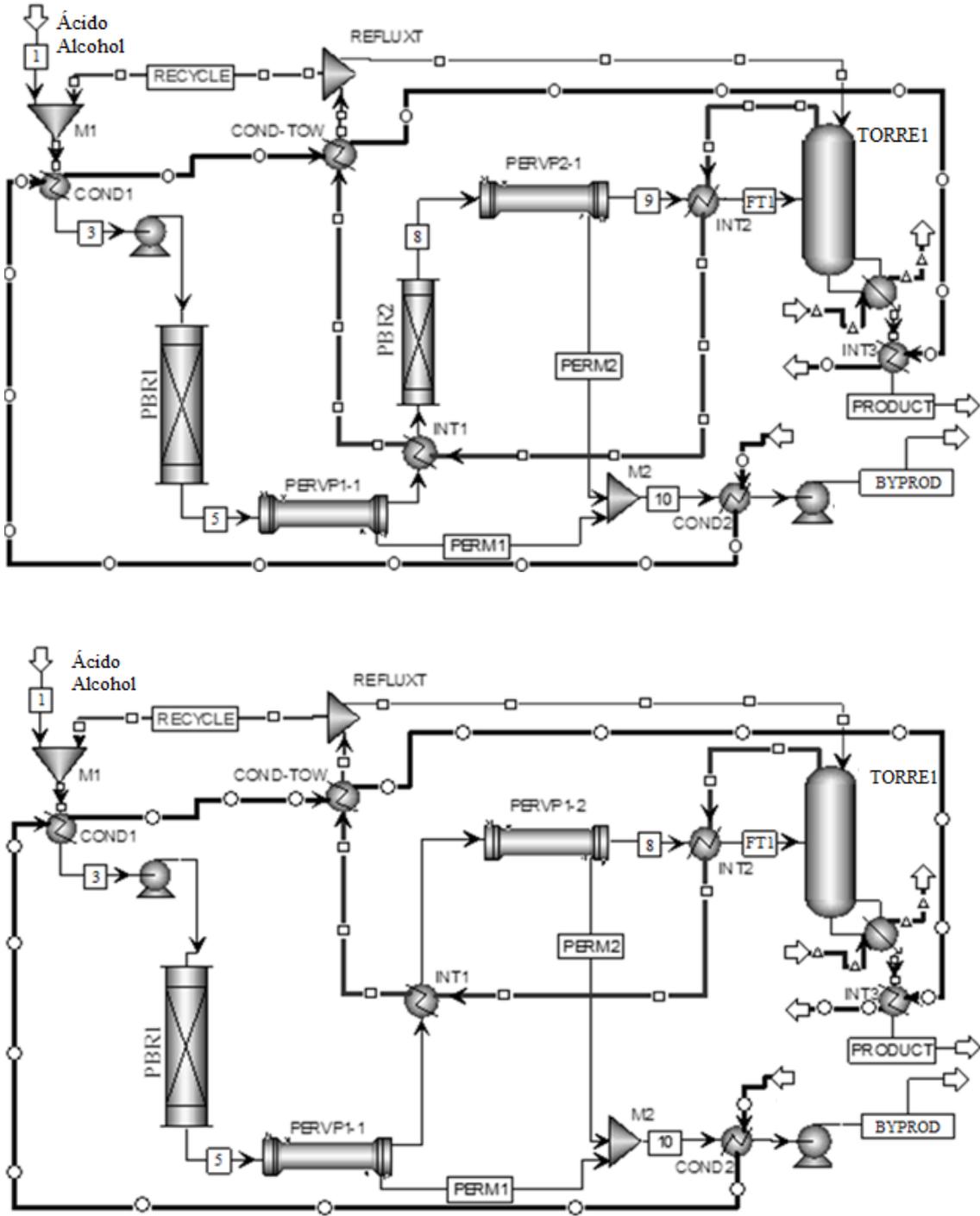


Figura 6.19 (cont). Diagramas de los procesos energéticamente integrados: —□ Corrientes calientes integradas. —○ Agua de enfriamiento. —△ Vapor de media presión. C: Proceso Híbrido 1 .D: Proceso Híbrido 2.

Tabla 6.6. Resultados de las simulaciones para los esquemas

	Exceso Alcohol	Exceso ácido	Híbrido 1	Híbrido 2
<i>Producción de acetato (kmol/h)</i>	0.943	0.943	0.943	0.943
PBR 1 (90°C)				
Relación de alimentación (Alcohol/ Ácido)	2	0.5	1	1
Carga de Catalizador (kg)	47	50	40.50	51
Conversión por paso	0.71	0.70	0.49	0.57
PBR 2 (90°C)				
Carga de Catalizador (kg)			33.20	-
Conversión por paso			0.38	-
Columna 1				
Pureza Acetato	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%
% Recuperación molar Acetato	50%: óptimo	60%: óptimo	37.5%: óptimo	40%: óptimo
N. de platos (Ns)	25*	27*	32*	26*
Plato de alimento (Nf)	5**	5**	2**	3**
Relación de Reflujo molar en el rehvador (RB)	12.13	8.13	3.16	4.66
Relación de Reflujo molar cima (RR)	1.03	0.57	0.61*10 ⁻²	0.47
Carga Rehvador (kW)	116.30	77.86	30.32	44.80
Carga de enfriamiento condensador (kW)	-60.28****	-29.59****	-0.22****	-48.91
Temperatura rehvador (°C)	144.78	145.00	144.74	144.08
Temperatura condensador (°C)	120.90	113.48	131.82	125.14
Diámetro (m)	0.45	0.37	0.23	0.28
Columna 2				
Pureza Agua (a la salida del proceso)	99%	99%		
% Recuperación molar Agua	56.81%	42.25%		
N. de platos (Ns)	8	8		
Plato de alimento (Nf)	6	8		
Relación de Reflujo molar en el rehvador (RB)	0.33	1.20		
Relación de Reflujo molar cima (RR)	4.90	3.20		
Carga Rehvador (kW)	15.58	0.00		
Carga de enfriamiento condensador (kW)	-64.65	-45.55		
Temperatura rehvador (°C)	106.13	105.90		
Temperatura condensador (°C)	95.02	94.89		
Diámetro (m)	0.31	0.24		
Pervaporadores				
Área Tren 1 (m ²)			7.19	6.99
Temperatura de operación (°C)			No iso***	No iso***
% Recuperación molar de agua Tren 1			90.88%	90.25%
fracción molar de agua permeato Tren 1			0.99	0.99
Área Tren 2 (m ²)			0	-
Temperatura de operación (°C)			-	-
% Recuperación molar Pervp.2			-	-
fr. molar de agua permeato Pervp.2			-	-
Presión de vacío en el permeato (mm Hg)			48.90	49
Reciclo				
Potencia bomba (W)	0.63	0.92	4.97	2.49
Masa recirculada (kg/h)	308.13	245.22	274.99	291.53

*Calculados utilizando 1.5 veces el reflujo mínimo.

**Plato de alimentación óptimo para que el reflujo en el condensador sea mínimo

*** Dispuesta como en la Figura 8.

****Para ese caso el condensador fue parcial, la corriente de cima se obtuvo en fase vapor

La carga de catalizador y la mayor altura de una de sus torres causan mayores caídas de presión en el proceso con exceso de ácido y por lo tanto generan mayores requerimientos de potencia de bombeo. Para los procesos híbridos, el primer reactor (PBR1) se alimentó estequiométricamente. El proceso Híbrido 1 utiliza dos trenes de pervaporación, cada uno con un módulo. El área de la membrana del primer tren es de 0.95 m^2 y para el segundo de 4.80 m^2 mientras que el área total de la membrana del proceso Híbrido 2 (con dos módulos) es c.a. 7.00 m^2 . En el proceso Híbrido 1, la mayor recuperación de agua se alcanza en el primer tren de pervaporación. La distribución de las áreas de membrana utilizada en el esquema Híbrido 1 permite que el área total de los trenes sea incluso menor que el área total utilizada en un solo tren como en el esquema Híbrido 2. La baja recuperación de acetato para el esquema híbrido 1 permite tener el diámetro de columna más pequeño. Entre todos los esquemas de proceso propuestos, la gran cantidad de la corriente de reciclo, implica la más baja conversión por paso en el primer reactor.

Para el esquema Híbrido 2 la alimentación de los reactivos al primer reactor PBR1 fue también equimolar (relación alcohol/ácido exactamente de 0.9995, Tabla 6.6). El esquema utiliza un tren de pervaporación con dos módulos. En cada módulo se precalienta el alimento a una temperatura de 90°C con su respectivo intercambiador. De igual forma que para el sistema Híbrido 1, si el último módulo tuviese una mayor área, la fracción de agua en la corriente total de permeatos sería inferior a 0.99 y no se alcanza la caída de temperatura de 30°C en el último pervaporador.

La torre de destilación empacada del esquema Híbrido 2 tiene menor número de etapas que la columna del esquema Híbrido 1, pero una carga de energía menor, ocasionando como se verá luego, un menor gasto de capital pero mayores costos operacionales en la torre. Aunque el esquema Híbrido 2 tiene una mayor masa de reciclo, el gasto energético de bombeo es mayor en el esquema Híbrido 1 por su mayor número de unidades de operación. El proceso Híbrido 2 tiene la mayor carga de catalizador en el primer reactor debido a los niveles de conversión que se alcanzan. El área de membrana total es menor en el proceso Híbrido 2 debido a su menor flujo de reciclo y al menor porcentaje de recuperación de agua en los pervaporadores.

Los remanentes de la energía suministrada a las unidades de destilación en todos los esquemas se pueden utilizar en unidades que requieran energía, lo que se realiza a través de la integración energética de cada uno de los procesos. Se puede aprovechar la diferencia de temperaturas que existe entre el condensador de la columna 1 y el rehervidor de la columna 2 (en el proceso con exceso de alcohol) para intercambiar energía. En los esquemas híbridos la operación de los pervaporadores no ocasionará un gasto adicional de energía porque estos se pueden integrar energéticamente con la corriente de salida del condensador en la torre y/o con el condensador de la mezcla alimento-reciclo.

En el esquema con exceso de alcohol, los fondos de la columna 2 precalientan el alimento llevándolo incluso a temperaturas superiores a las del reactor (90°C), por lo que se debe enfriar a través de una corriente de fluido de servicio (agua a 20°C). El agua de servicio se utilizará luego para condensar en las torres (Figura 6.19A)). En este esquema se utilizó la corriente de reflujo de la columna 1 en fase vapor para suministrar calor al rehervidor de la columna 2, pues como se muestra en la Tabla 6.6, hay suficiente diferencia de temperatura entre el condensado de una y la temperatura del rehervidor en la otra. Esta corriente también suministra energía para precalentar el alimento de la misma columna y finalmente, utilizando la misma corriente de agua de servicio que enfría la alimentación al reactor, se condensa y se retorna a la columna.

En el esquema con exceso de ácido también los fondos de la columna 2 precalientan el alimento llevándolo a temperaturas superiores a las del reactor, por lo que se enfrían con agua de servicio que se utilizará luego en los condensadores de las columnas. En este esquema convencional se utiliza la corriente de reflujo de la columna 1 únicamente para precalentar la alimentación a esa columna. El diseño del proceso para este caso se realizó de tal forma que el rehervidor de la columna 1 suministrara toda la energía a la columna 2 de forma directa. En el proceso, el destilado de la columna 1 en fase vapor es alimentado como vapor vivo a la columna 2 y se evita el rehervidor en la torre.

En los esquemas híbridos, para alcanzar la temperatura de 35°C en la corriente de los permeatos, se itera la presión de vacío del condensador para que sea la presión de burbuja de la mezcla a 35°C. La presión del condensador final fue de 48.9 y 49 mm de Hg para el esquema híbrido 1 y 2, respectivamente, como se muestra en la Tabla 6.6.

Para el esquema híbrido 1 (Figura 6.19c) la corriente de reflujo en la cima de la torre sin condensar se divide y la corriente de reflujo estipulado para la torre ya no intercambia calor con todos los precalentadores de los pervaporadores, sino únicamente con el intercambiador 'INT1', debido a su baja carga energética (generada por su flujo pequeño) y luego se condensa totalmente a través del fluido de servicio. El flujo de reciclo en fase vapor, que tiene una gran cantidad de energía, a través del mezclado con el alimento fresco (en M1), precalienta la corriente que entra al reactor a una temperatura mayor que la designada, por lo que se debe enfriar. Esa cantidad de energía que se debe retirar se utiliza para los intercambiadores 'INT3' (precalentador de la columna 1) y 'INT2' (precalentador del primer pervaporador). Las corrientes que necesitan enfriarse intercambian calor con una única corriente de agua.

Para el esquema híbrido 2 (Figura 6.19d) la corriente de reflujo en la cima de la torre sin condensar intercambia calor con el intercambiador 'I4', precalentando la alimentación a la torre. Luego intercambia calor con todos los precalentadores de los pervaporadores, suministrándoles energía. Finalmente el exceso de energía de la corriente se retira hasta que esta se condensa y se retorna a la torre.

Los ahorros logrados con la integración energética se presentan en la Tabla 6.7. Los gastos en US\$ ahorrados por año fueron calculados con los costos de vapor siguiendo la metodología empleada por López (2010). Su valor final fue de 12.6044 US\$/ton. Los costos de agua de enfriamiento tomados para el análisis fueron de 0.1236 US\$/m³. Como se puede ver, el nivel más alto de integración se alcanza en el esquema híbrido 1, debido a que todo el calor requerido por los precalentadores puede ser suministrado por la corriente de cima de la torre empacada antes de condensarse (en este caso precalentando al alimento que luego intercambia su exceso de energía). El esquema con exceso de alcohol alcanza también un nivel de integración alto, debido a que el calor de condensación de una torre se puede utilizar en el calor del rehervidor de la otra torre. El ahorro de dinero es mayor para este esquema convencional que para cualquiera de los esquemas restantes.

El esquema con menor suministro de energía a través del vapor, es el esquema R.memb 1. Luego de la integración (por su porcentaje alto de integración) sigue siendo el esquema al cual se le debe suministrar menor cantidad de energía. El esquema al cual se le debe retirar menor cantidad de energía es el esquema híbrido 1, antes y después de la integración energética. De los esquemas con reactor de membrana el mayor ahorro en dinero luego de la integración energética se alcanza el esquema R. memb 2 por el gasto total mayor que tenía antes de la integración.

Tabla 6.7. Ahorros generados a través de la integración energética para los esquemas sintetizados de producción de acetato de isoamilo

Proceso	Servicio	Energía requerida sin integración (kW)	Energía Integrada (kW)	Ahorro (%)	US\$ ahorrados/año
Exceso alcohol óptimo	Vapor	138.9708	25.3454	18.24	7416.2623
	Agua	133.1341	25.3454	19.04	4313.7600
Exceso Ácido óptimo	Vapor	92.4692	10.2136	11.04	2988.5907
	Agua	113.5347	10.2136	9.00	1738.3505
Esquema Híbrido 1	Vapor	52.7990	22.6822	42.96	6636.9962
	Agua	54.2798	22.6822	41.79	3860.4904
Esquema Híbrido 2	Vapor	71.2686	26.3045	36.91	7696.9243
	Agua	70.8993	26.3045	37.10	4477.0105
R. memb 1	Vapor	55.7507	23.1581	41.54	6776.2497
	Agua	57.4445	23.1581	40.31	3941.4888
R. memb 2	Vapor	64.7070	23.9139	36.96	6997.3960
	Agua	64.9088	23.9139	36.84	4070.1213

6.6 EVALUACIÓN ECONÓMICA

Haciendo uso de los costos de servicios, valores de impuestos, tasa de interés e inflación, presentados en la Tabla 6.8, se evaluaron económicamente los esquemas formulados.

Tabla 6.8. Parámetros para la evaluación económica de los esquemas

Tasa de interés*	20%
Porcentaje de inflación*	7%
Impuestos*	16%
Tiempo de vida del proyecto	10 años
Horas de operación de la planta al año	8000
Precio de servicios	
Vapor de Media presión 3.5 bar _g (US\$/ton)**	12.6044
Agua de enfriamiento (US\$/m ³)	0.1236
Energía eléctrica (US\$/kwh)	0.03044
Agua potable (US\$/m ³)***	1.05

*valor tomado para Colombia por Martínez et al. (2010)

**valor tomado de López (2010)

***valor fijado por Aguas de Manizales (Colombia)

Para el costo de la membrana se utilizó un método corto basado en Oudshoorn et al. (2010), en el cual se asigna un valor de 250 euros/m² de membrana polimérica y 1333 euros por cada 900 m² para los módulos. Pese a que los módulos de pervaporación dimensionados tienen un tamaño menor de 900 m², se sobreestimó su costo asignándole este valor a cada módulo sin importar el tamaño, de allí que no haya una gran diferencia en los costos con los cambios de áreas de membrana para el nivel de producción fijado. Se toma como referencia a Tang et al. (2005) para evaluar el precio del catalizador tipo Amberlite y su vida útil. Los Costos de Capital Anualizado (A.C.C. por sus siglas en inglés) de la Tabla 6.9 se calcularon como (Smith, 2005):

$$A.C.C. = \text{Costos Capital} \times \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (6.14)$$

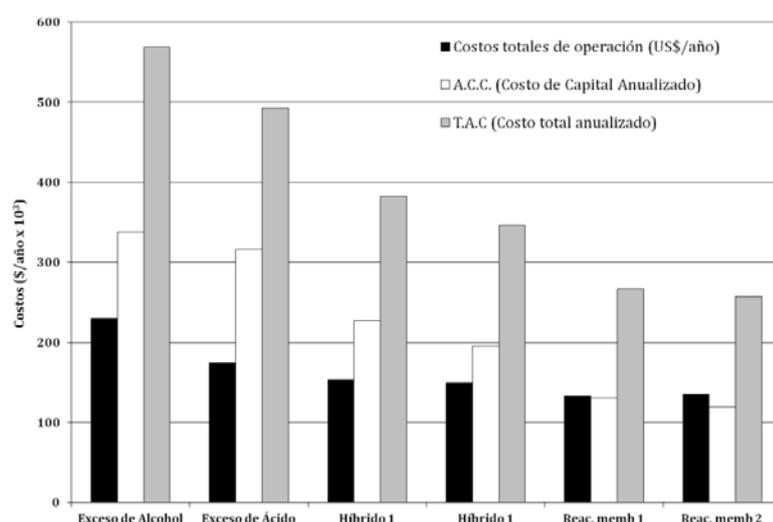
donde i es la tasa de interés fraccional y n el número de años de vida del proyecto (tomados como 0.2 para la tasa de interés fraccional y 10 años de vida del proyecto, según lo sugerido por Martínez et al., (2010). El costo total anualizado (T.A.C. de sus siglas en inglés) se define como:

$$T.A.C = A.C.C + \text{Costo Catalizador} + \text{Costo Operación} \quad (6.15)$$

Los resultados de los costos de capital para cada equipo, costos de catalizador y costos operacionales se presentan en la Tabla 6.9, para cada uno de los esquemas analizados en esta investigación. En la Figura 6.20 se presentan los resultados de los costos anuales junto a los costos operacionales para facilitar la comparación de las tecnologías analizadas.

Tabla 6.9. Costos de capital y operacionales para los esquemas evaluados de producción de acetato de isoamilo

Costos de Capital (US\$)	Exceso de Alcohol	Exceso de Ácido	Híbrido 1	Híbrido 2	Reac. memb 1	Reac. memb 2
Costo intercambiadores	364800	288800	346300	331300	274600	238600
Costo de bombas	85000	85000	84500	85700	68300	68300
Costo de reactores	175600	175600	204400	103800	34342	17171
Columna 1	144900	141500	129500	116900	114700	114700
Columna 2	105900	94200				
Tanques y decantadores	541000	540800	176400	176400	54067	54000
Costos módulos de membrana	-	-	3771	3771		
Costos membrana	-	-	2586	2513	3153	8629
Costo total capital	1417200	1325900	947458	820384	549161	501400
Costo catalizador (US\$/año)	1450.6456	1543.24	2275	1574	2706	2962
Costo de operación laboral y mantenimiento (US\$/año)	80760	78400	78000	77130	56920	56870
Costo de servicios (US\$/año)	74204	27117	23698	21065	25000	27090
Costos totales de operación (US\$/año)	229482	174805	153442	149189	133100	135276
A.C.C. (Costo de Capital Anualizado)	338034	316257	226753	195680	130987	119595
T.A.C (Costo total anualizado)	568967	492606	382470	346443	266793	257833

**Figura 6.20.** Costos anualizados de los esquemas para la producción de acetato de isoamilo.

Como se puede ver en la Tabla 6.9, los mayores costos de los intercambiadores se presentan en el esquema con exceso de alcohol debido al área requerida y no al número de unidades, pues el esquema híbrido 1 tiene mayor número de intercambiadores como se observa en la Figura 6.19. El costo de capital de los reactores es mayor en el esquema híbrido 1 porque está conformado por un mayor número de ellos (un reactor para los esquemas

convencionales frente a dos reactores PBR). Como se puede observar el tamaño del reactor no influye significativamente en los costos para los esquemas convencionales (dentro de las condiciones evaluadas). El menor costo de las torres empacadas lo tiene el esquema híbrido 1, sin importar que en éste, la torre tenga un mayor número de etapas; para el caso, la mayor influencia en los costos la tuvo el diámetro. Todo esto, junto al hecho que el sistema de separación por membranas (bajo las condiciones analizada), tiene menores costos que utilizar una columna, se traduce en un menor costo de capital para la tecnología híbrida (la suma de los costos de módulos de membrana y los costos de la membrana es menor que el costo de cualquiera de las columnas utilizadas para recuperar agua en los esquemas convencionales).

Los costos totales de operación también son menores para el esquema híbrido, hecho que se deriva del menor gasto energético del sistema. Considerando cada uno de estos esquemas y el valor final del T.A.C., la tecnología con membranas posee menor gasto energético y mayor eficiencia energética (demostrada con su mejor capacidad de integración), además es el proceso más económico para la producción de acetato de isoamilo dentro de las tecnologías consideradas.

El costo de los reactores de membrana se evaluó como el costo de un reactor convencional más el costo de un módulo de pervaporación. En los costos de capital de los esquemas con reactores de membrana hay similitudes, la torre de destilación, los tanques, decantadores y las bombas tienen costos similares o iguales, debido a su pequeña diferencia en el diámetro de torre y el número de etapas. La diferencia entre los dos esquemas radica principalmente en el costo de los intercambiadores. Según el diseño propuesto, el esquema 'Reac. Memb 1' tiene un intercambiador más. El tamaño de los intercambiadores tiene poca influencia debido a que por las pequeñas dimensiones que poseen, se deben sobredimensionar para el costeo a valores semejantes. Esto genera que los costos de intercambiadores para 'Reac. memb 2' sean menores. Con el módulo del reactor de membrana adicional para el esquema 'Reac. memb 1' ocurre algo similar, su tamaño tiene poca influencia y cada módulo (por la carga pequeña respecto a valores industriales) se debe costear por el mismo precio que el módulo del 'Reac. memb 2' que es más grande, de allí que el costo de reactores sea menor en 'Reac memb 2'. El costo de membrana y del catalizador dependen del tamaño del módulo, por lo que es menor para 'Reac, memb 1'. Tener menor número de unidades también se refleja en el costo de operación laboral y de mantenimiento, por ello el esquema 'Reac memb 2' tiene unos costos asociados menores. Sin embargo, como se mostró, por la integración energética 'Reac. memb 1' posee el menor gasto energético de todos los esquemas considerados y por lo tanto tiene el menor costo operacional.

Como se puede ver en la Figura 6.20, el esquema 'Reac. memb 2' tiene el menor costo de capital anualizado (A.C.C.) entre todos los esquemas con membranas. Esto a su vez por sus bajos costos operacionales (no los más bajos) genera que sea la alternativa más económica para la producción de acetato de isoamilo de todos los esquemas analizados según el T.A.C. El esquema 'Reac. memb 2' tiene el más bajo A.C.C pero por los costos de capital mayores no es la

alternativa más económica. Esto demuestra que por la escala de producción establecida tiene una gran influencia el número de unidades totales del proceso para la evaluación económica, incluso con mayor importancia que el tamaño y el ahorro energético. Desde el punto de vista de la intensificación de procesos, la mejor alternativa de diseño se establece con el esquema 'Reac. memb 1' debido a que en ella los equipos son más pequeños y el proceso se hace menos energívoro. También se observan en la Figura 6.20 las ventajas económicas de los reactores con membrana, respecto a las de los esquemas híbridos. Estos tienen menores costos de capital y operacionales que los híbridos (sin reactores de membrana). Esto se debe al mayor tamaño de la planta de proceso con más número de unidades: reactores, módulos de pervaporación e intercambiadores.

6.7 CONCLUSIONES

Empleando los diferentes modelos matemáticos especialmente desarrollados para la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico, a saber: modelo de actividad tipo NRTL (Capítulo 2), modelo cinético homogéneo y en presencia de Amberlite IR-120 (Capítulo 3), modelo de permeación para pervaporación con una membrana hidrofílica de sílice (Capítulo 4), se procedió a su integración para la simulación del proceso productivo de acetato de isoamilo. Las simulaciones involucraron la síntesis conceptual de los diferentes esquemas de proceso, su optimización, su integración energética y su evaluación económica buscando maximizar los ahorros energéticos y minimizar el costo total anualizado. Se usaron las herramientas del simulador ASPEN Plus® con una interface Microsoft Excel® - MatLab® para la simulación de las unidades de membrana.

Se consideraron los reactores de membrana para la producción de acetato de isoamilo, inicialmente se propuso un diseño conceptual de un reactor convencional seguido de un reactor de membrana para evitar las pérdidas de reactivos al permeato en los primeros tramos del reactor. Para su evaluación se propusieron dos modos de operación, el primer modo de operación especificaba la fracción molar de agua en el permeato y el segundo modo establecía un flujo de agua en el retentado de cero. En ambos modos de operación, con el sistema secuencial se incrementa muy poco la conversión del sistema pero se genera un incremento en la carga total de catalizador, por lo que se concluyó como innecesario un reactor convencional en los esquemas de reactores de membrana. Además se incrementarían los costos por tener una unidad adicional. El modo de operación seleccionado fue el de obtener en el permeato una fracción molar de agua igual a 0.9 para conseguir retirar del sistema en el reactor de membrana el coproducto, disminuyendo el número de unidades y facilitando la separación posterior del acetato. El reciclaje en ambos casos para el retratamiento de los reactivos no se pudo evitar.

Cuatro esquemas de proceso alternativos (convencionales e híbridos de destilación-pervaporación) para la producción de acetato de isoamilo por esterificación en fase líquida de ácido acético con alcohol isoamílico fueron evaluados en los términos de la integración del rendimiento energético, y la evaluación económica mediante simulación. La recuperación de Acetato de isoamilo fue un factor crucial para minimizar los costos de la energía en cada uno

de los procesos. Para los esquemas convencionales en bajos porcentajes de recuperación de acetato el esquema con exceso de ácido utiliza una cantidad considerablemente menor de energía para la separación que el proceso con alcohol en exceso.

Las cuatro tecnologías de producción fueron integradas energéticamente y evaluadas económicamente en condiciones que produjeran el menor gasto de energía. La integración energética permitió disminuir el requerimiento de energía a través de vapor de media presión y de agua de refrigeración, principalmente en el proceso híbrido 1. En los sistemas híbridos, la corriente caliente de destilado en la parte superior de la torre permite suministrar energía a las corrientes frías, tales como las corrientes de entrada a los módulos de pervaporación. La factibilidad de la integración energética para la configuración del proceso híbrido propuesto permite alcanzar una notable diferencia con el costo de energía de los procesos convencionales. Como alternativas los procesos híbridos de destilación-pervaporación permiten obtener el producto deseado con requisitos de baja energía. Estos procesos son los más económicos entre las tecnologías consideradas desde el punto de vista de los costos de capital y operativos. La tecnología de pervaporación genera en el caso la separación de agua durante el proceso con menores costos de capital que si se utilizaran procesos de destilación. El resultado de estas ventajas finalmente se refleja en el menor costo total anualizado para las tecnologías híbridas. El esquema Híbrido 2 es la mejor opción entre las alternativas estudiadas para la producción de acetato de isoamilo a las especificaciones de producción establecidas.

Se estudiaron diversos casos de reactores de membrana con diferentes áreas de membrana específicas, caída de temperatura permisible en los reactores y porcentajes de recuperación. Se determinaron los porcentajes de recuperación óptimos que hicieran mínima la carga del rehervidor para sintetizar dos esquemas con reactor de membrana. A través de estos esquemas se consiguió obtener la menor demanda energética posible de cualquier otra configuración estudiada para la producción de acetato de isoamilo (esquema 'Reac. memb 1'). Luego a través de la evaluación económica se demostró que en costos económicos para la producción utilizada, tiene principal influencia el número de unidades implicadas en el proceso, factor de superior peso que la demanda energética o el tamaño calculado de las unidades. A partir de ello se concluye que el esquema con menores gastos económicos para la producción de acetato de isoamilo es el esquema 'Reac. memb. 2' dentro de todos los esquemas estudiados. Desde el punto de vista de intensificación de procesos por el tamaño de las unidades, los niveles de integración y gastos energéticos la mejor alternativa la constituye el esquema 'Reac. memb 1'.

Anexo

6A Parámetros para la simulación de las torres de destilación

Independientemente del diseño de la columna de destilación, considérese que debido al bajo flujo de vapor dentro de la torre (dado por las especificaciones de producción del proceso), el diámetro de la columna será menor a 0.6 metros. Seader et al. (2010) recomiendan para estos casos la aplicación de columnas empacadas en lugar de columnas de platos, por lo que en este trabajo se emplearon columnas empacadas para todas las simulaciones. Se seleccionó el empaque de anillos Raschig por su alta fracción vacía y alta relación área/volumen. Otras consideraciones tenidas en cuenta para la simulación de las columnas de destilación se describen en la Tabla A1.

Tabla A1. Especificaciones de diseño para la simulación de las columnas de destilación

Tipo de empaque	Raschig
Tamaño	25 mm por 13 mm
Material	Metal
Altura equivalente de un plato teórico (HETP)	Similar al diámetro de la columna
Aproximación fraccional a la capacidad máxima	0.8

La altura equivalente de un plato teórico (HETP por sus siglas en inglés) para el empaque se aproximó como un valor cercano al diámetro de la torre, tal como lo ha sugerido Seader et al. (2010). La aproximación fraccional a la velocidad de inundación fue 0.8 (el valor para un diseño apropiado está entre 0.8-0.85).

Para la primera columna de los esquemas convencionales o para la única columna de los esquemas híbridos, el número requerido de etapas de separación (para un valor dado de la recuperación de acetato), se calculó usando 1.4 veces la relación de reflujo mínimo. A su vez, la relación de reflujo mínimo se calculó de la siguiente manera: fijando el porcentaje de recuperación, se evalúa la columna para un número grande de etapas, alimentando en la etapa óptima (a través de la herramienta NQCurves de ASPEN Plus® fijando la relación de reflujo mínima en el condensador); luego la columna se evalúa a incrementos de 10 etapas hasta que el cambio en el reflujo predicho por NQCurves se encuentre por debajo de cierta tolerancia (menor a $1 \cdot 10^{-3}$).

En el proceso convencional, la primera columna de destilación se diseñó con un condensador parcial. De esta forma, la corriente de destilado se alimenta directamente como vapor a la siguiente columna. La segunda columna de destilación fue diseñada con un decantador de cabeza, el cual opera a 35°C (temperatura fijada para las corrientes de salida). El número de etapas y la etapa de alimentación se determinó al reflujo mínimo en la cima, con el fin de obtener una corriente de salida con una fase acuosa con una fracción molar de agua de 0.99.

La caída de presión se calculó con las correlaciones disponibles en el catálogo Glitsch Inc. del simulador, propias para el tipo de empaque seleccionado.

7. Conclusiones generales y perspectivas de la investigación

CONCLUSIONES

En relación con cada uno de los objetivos específicos que esta investigación se propuso se puede concluir que:

1. Caracterización físico química de los aceites de fusel resultantes de los procesos de producción de etanol carburante.

Se comprobó experimentalmente que el componente principal del aceite de fusel resultante de los procesos de producción de etanol carburante es el alcohol isoamílico (isopentanol), con una composición másica cercana a 71.5% en base libre de agua, seguido de los alcoholes etílico, isobutílico y n-propílico, más algunas trazas de otros compuestos. Por destilación, se obtienen aproximadamente 5 L de aceite de fusel por cada 1000 L de alcohol etílico. Considerando el aumento en la producción de etanol en Colombia, se hace atractiva la posibilidad de convertir el alcohol isoamílico, contenido en los aceites de fusel, en un producto de mayor valor agregado.

2. Estudiar teórica y experimentalmente la termodinámica de la mezcla cuaternaria producto de la esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico.

El análisis de los antecedentes publicados sobre el estudio de las características termodinámicas de la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato isoamílico/agua revela que la información sobre azeotropía y equilibrio de fases disponible para la mezcla cuaternaria y sus subsistemas binarios y ternarios es muy reducida. Tampoco se dispone al momento en la literatura de una caracterización termodinámica completa y consistente de la mezcla, ni un modelo de actividad confiable para representarla.

Empleando la termodinámica topológica se identificó la topología más probable del mapa de curvas de residuo para destilación de la mezcla. Se estableció conceptualmente cual es el diagrama de curvas de residuo más probable para el caso reactivo y no-reactivo. Se estableció a través de este análisis que lo más probable es

que la mezcla no presente azeotropía reactiva, en concordancia con la evidencia experimental.

Se ajustaron un total de 20 parámetros de interacción binaria para el modelo de actividad NRTL. El modelo así obtenido predice un mapa de curvas de residuo que es topológicamente consistente, es congruente con la inexistencia de azeotropía reactiva, presenta una menor desviación en la predicción del equilibrio líquido-vapor que los otros modelos disponibles y predice las envolventes de fases líquido-líquido consistentes con el respectivo test de estabilidad de fases. Adicionalmente presenta un mejor ajuste que los otros modelos a los datos experimentales de ELL disponibles para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/agua. Por todo lo anterior, el modelo de actividad ajustado en este trabajo se valora como confiable para ser empleado en cálculos de diseño conceptual y simulación de procesos para la producción de acetato de isoamilo.

3. Determinar la cinética de esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico, utilizando un catalizador sólido comercial. Establecer experimentalmente alcances y restricciones reales del proceso reactivo usando aceite de fusel industrial.

Con base en valores disponibles en el Grupo de Investigación de TOF de varios catalizadores para la reacción bajo estudio, se escogió como catalizador heterogéneo la resina Amberlite IR-120 para el estudio cinético. Se formularon un conjunto de 36 modelos cinéticos posibles para la velocidad de la reacción homogénea y 8 modelos para la velocidad de la reacción heterogénea, catalizada por la resina de intercambio catiónico Amberlite IR-120. En la formulación de estos modelos se consideró: la forma de evaluar la composición de la mezcla, la forma de calcular la constante de equilibrio, el valor del parámetro de autocatálisis, así como cuatro variantes de un modelo adsorción-reacción para la reacción catalizada.

Los estudios de caracterización realizados muestran que la resina en su forma H^+ tiene una capacidad de intercambio total de 4,7 meq/g de resina seca, presenta una granulometría con diámetro medio cercano a las 700 micras, y tiene la siguiente afinidad por los solventes de la reacción de esterificación bajo estudio: en base molar, alcohol isoamílico > acetato de isoamilo > ácido acético \approx agua.; esto último se pudo cuantificar en términos de mediciones de hinchamiento y equilibrios de absorción con mezclas binarias no reactivas.

Se pudo probar que existe un efecto autocatalítico del ácido acético en la esterificación objeto del estudio y que la constante de equilibrio de esta reacción es función débil de la temperatura en el intervalo de 316-363 K. Se estableció una ley de velocidad en términos de fracciones molares y con una constante de equilibrio igual a 5.0. Entre los modelos ajustados para la reacción catalizada por la resina Amberlite IR-120, se correlacionó un modelo del tipo LHHW basado en fracciones molares, el cual fue elegido como ley de velocidad heterogénea para la reacción de esterificación con miras a su utilización en procedimientos de simulación.

Se efectuó un estudio cinético de la reacción de esterificación empleando ácido acético grado analítico y una muestra de alcohol isoamílico derivado del aceite de fusel. La caracterización por cromatografía gaseosa confirmó que este alcohol es muy semejante al alcohol grado analítico usado para los experimentos cinéticos en los que se apoyó la correlación del modelo cinético. No se identificaron en su composición cantidades importantes de otras sustancias que dieran lugar a subproductos. Se puede afirmar que el modelo cinético puede ser usado para predecir la velocidad de reacción cuando se emplea alcohol isoamílico proveniente de aceite de fusel.

4. Efectuar mediciones para determinar la permeabilidad de los compuestos en procesos de pervaporación utilizando membranas comerciales y preparadas en nuestro laboratorio.

El análisis del estado del arte de la aplicación de la tecnología de membranas a procesos de esterificación revela que la pervaporación es el proceso con membranas más estudiado hasta el momento, destacándose las investigaciones que hacen uso de membranas poliméricas para la separación de agua. Sin embargo, las membranas cerámicas de sílice se muestran más apropiadas para la realización del proceso de esterificación asistida por pervaporación, dado su carácter hidrofílico y a que presentan mayor estabilidad, resistencia mecánica, térmica y química que las membranas poliméricas, en especial en ambientes ácidos.

Se sintetizó y fabricó una membrana de xerogel de sílice mediante las técnicas de sol-gel y recubrimiento por inmersión (dip-coating). La estructura de la membrana está compuesta por un soporte tubular macroporoso de $\text{-Al}_2\text{O}_3$, recubierto de una capa mesoporosa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sobre ésta, una capa microporosa de xerogel de sílice. El carácter hidrofílico de la membrana fue confirmado por análisis de FTIR, SEM y EDS. La correspondiente caracterización superficial y textural del material permitió determinar una porosidad de 37%, un área superficial de $518 \text{ m}^2/\text{g}$ (método BET), así como una distribución de poros estrecha, con un máximo a 17 \AA , con un volumen de poro de $0.2686 \text{ cm}^3/\text{g}$ (método de Horvath-Kawazoe), lo que define al material como microporoso.

La membrana cerámica de xerogel de sílice así fabricada fue evaluada para la separación de la mezcla cuaternaria ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua, mediante un proceso de pervaporación. Los resultados obtenidos indican que, en todos los casos, el flux de agua fue significativamente mayor que el de las sustancias orgánicas durante todo el tiempo del experimento, evidenciándose el carácter hidrofílico de la membrana. La selectividad de la membrana es, en orden decreciente: agua/alcohol > agua/ácido > agua/acetato, lo que indica que la permeabilidad de la membrana es mayor en el orden agua > acetato > ácido > alcohol. Se identificó experimentalmente que existe una influencia de la alta no-idealidad de esta mezcla en fase líquida sobre la fuerza guía para la pervaporación. La membrana sintetizada se posiciona bien frente a las demás membranas reportadas para la

deshidratación de mezclas de esterificación, perteneciendo al grupo de las cerámicas con mayor flux y selectividad.

Se realizó un estudio de correlación y discriminación entre 12 modelos de permeación para describir el proceso de separación por pervaporación de la mezcla bajo estudio, usando la membrana fabricada de xerogel de sílice. Se correlacionó un modelo del tipo Dusty Gas con parámetros de interacción con la membrana en función de la actividad del retentado, como el modelo más confiable para describir el proceso. El modelo de permeación propuesto es particular para la membrana, la mezcla y la operación estudiada, y se constituye en una herramienta con la que se podrán adelantar los estudios de simulación conducentes al diseño y montaje del proceso de pervaporación reactiva y la optimización y evaluación económica del mismo.

5. Construir y analizar experimentalmente el proceso intensificado reacción - pervaporación.

Se concibieron dos prototipos experimentales de reactores de membrana para la realización del proceso de esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico asistida por pervaporación. Un esquema de operación por lotes reacción-separación integradas en la misma unidad, para la evaluación de las membranas de sílice fabricadas durante el desarrollo de esta investigación y un esquema de un proceso en régimen de flujo de reacción y separación en unidades separadas, para la evaluación de una membrana cerámica comercial. Los resultados experimentales confirman la observación del fenómeno de pervaporación reactiva en los equipos construidos para tal fin, en particular el desplazamiento del equilibrio de reacción hacia la formación de productos debido a la separación simultánea del agua.

La membrana cerámica de xerogel de sílice fabricada en el laboratorio, comparada con la membrana comercial, posee un flux total semejante, pero la selectividad con respecto al ácido y al alcohol resulta mayor que en la membrana comercial. Además la membrana de laboratorio presenta una selectividad hacia el acetato equiparable con la membrana comercial y como resulta ser menos permeable a los reactivos y más selectiva al paso de agua, es más competitiva para la aplicación industrial que la membrana comercial.

6. Generar diseños conceptuales del proceso integrado de reacción-separación, compararlos mediante simulación, y elegir el proceso más adecuado con base en criterios de la intensificación de procesos.

Empleando los diferentes modelos matemáticos desarrollados para la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico, a saber: modelo de actividad NRTL, el modelo cinético homogéneo y en presencia de Amberlite IR-120, el modelo de permeación para pervaporación con una membrana hidrofílica de sílice, se logró la simulación del proceso productivo de acetato de isoamilo. Las simulaciones involucran la síntesis conceptual de diferentes esquemas de proceso, su optimización,

su integración energética y su evaluación económica buscando maximizar los ahorros energéticos y minimizar el costo total anualizado. Las diferentes alternativas de proceso evaluadas incluyen: dos esquemas convencionales que usan ácido o alcohol en exceso, dos esquemas con reactor de membrana y dos procesos híbridos destilación-pervaporación. Para una productividad de aproximadamente 1000 ton/año y especificaciones relativas a la pureza del producto, el análisis de los esquemas involucra: la influencia de la recuperación de acetato sobre aspectos como el consumo de energía, el número de unidades de membrana y el área de membrana requerida. Se concluye del estudio que la recuperación de acetato es un factor crucial para minimizar los costos energéticos en todos los procesos considerados. Después de la optimización y la integración energética, la mejor alternativa de proceso la constituye un esquema con reactor de membrana por presentar el menor costo total anualizado.

PERSPECTIVAS

Actualmente el aceite de fusel se trata como un residuo que se comercializa directamente como solvente económico o se usa como combustible en los mismos ingenios. Es recomendable incentivar al sector industrial relacionado con su generación, para aunar esfuerzos en el aprovechamiento de este residuo para la producción del acetato de isoamilo y otros productos de valor agregado que de él puedan sintetizarse.

Conviene desarrollar un plan experimental amplio sobre el estudio de los equilibrios de fase de la mezcla en cuestión, de tal forma que se contribuya con más evidencia experimental para el refinamiento del modelo de actividad aquí propuesto, el cual se apoya en un conjunto de datos bastante limitado. Dado que la mezcla presenta una alta no-idealidad en fase líquida, fenómenos como la velocidad de reacción y la separación por pervaporación se ven influenciados por tal característica. Así, mejorar el modelo de actividad según nueva evidencia experimental permitirá a su vez desarrollar modelos cinéticos y de permeación aún más rigurosos.

Esta relación con los estudios de la cinética de la reacción, conviene profundizar en los aspectos de desactivación y regeneración del catalizador, en aras de desarrollar protocolos de operación a nivel industrial. En particular, el desarrollo de un modelo cinético fundamentado en el equilibrio de fases polímero-solvente resultará de interés para profundizar en los aspectos fenomenológicos de la resina como catalizador.

Debe profundizarse en las técnicas de fabricación de la membrana, en particular para asegurar la reproducibilidad en las características finales del material, lo que involucra un estudio sistemático de la influencia de las condiciones de preparación y deposición de la membrana. En particular, conviene investigar sobre las posibles técnicas de fabricación de los soportes cerámicos requeridos, que se

puedan implementar a nivel de laboratorio, pues estos soportes en la actualidad deben ser importados, son muy costosos y no se puede asegurar que presenten las características deseadas. Esto reduciría los costos de las membranas significativamente, con miras a la implementación industrial del proceso aquí propuesto.

El diseño y construcción de los prototipos de reactores de membrana aquí propuesto, podrá ser refinado en aras de su implementación industrial. Esto requerirá la posibilidad de mayor instrumentación y control en los montajes, para investigar de una manera más rigurosa su desempeño en diferentes condiciones de operación. Eso, junto con los estudios más refinados de simulación y evaluación económica del proceso intensificado, se constituirían en factores determinantes para su posible implementación industrial.

Bibliografía

A

- Aiouache, F.; Goto, S. S. Reactive distillation–pervaporation hybrid column for tert-amyl alcohol etherification with ethanol. *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, 58, 2465-2477.
- Akbay, E.Ö.; Altiokka, M.R. Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2011**, 396, 14-19.
- Al-Oweini, R.; El-Rassy, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{Si}(\text{OR}')_3$ precursors. *J. Mol. Struct.*, **2009**, 919, 140-14.
- Ali, S.H.; Merchant, S.Q. Kinetics of the esterification of acetic acid with 2-propanol: Impact of different acidic cation exchange resins on reaction mechanism. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2006**, 38, 593-612.
- Ali, S.H. Kinetics of catalytic esterification of propionic acid with different alcohols over Amberlyst 15. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2009**, 41, 432-448.
- Alexandratos, S.D. Ion-exchange resins: a retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 388-398.
- Allen, P. W. Industrial Fermentations. The Chemical Catalog Company, **1926**.
- Almeida-Rivera, C.; Grievink, J. Feasibility of equilibrium-controlled reactive distillation process: application of residue curve mapping. *Comp. Chem. Eng.*, **2004**, 28, 17-25.
- Al-Saadi, A.N.; Jeffreys, G.V. Esterification of butanol in a two-phase liquid-liquid system - Part II: Reaction rate studies and the analysis of batch esterification in two phase systems. *AIChE J.*, **1981**, 27, 761-767.

- Altiocka, M.R.; Çitak, A. Kinetic study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 239, 141-148.
- Alsmeyer, F.; Marquardt, W.; Olf, G. A new method for phase equilibrium measurements in reacting mixtures. *Fluid Phase Equilibr.*, **2002**, 203, 31-51.
- Amaya, A. Caña de azúcar para producir etanol. Colciencias, Innovación & Desarrollo Empresarial. Especial Biocombustibles. Julio de **2007**.
- Ameri, E.; Moheb, A.; Roodpeyma, S. Incorporation of vapor permeation process to esterification reaction of propionic acid and isopropanol for performance improvement. *Korean J. Chem. Eng.*, **2011**, 28, 1593-1598.
- Anasthas, H. Adsorption of acetic acid on ion-exchange resins in non-aqueous conditions. *React. Funct. Polym.*, **2001**, 47, 23-35.
- Andrade, M.; Gómez-García, M. Á. Trabajo de grado: Análisis preliminar de un sistema de destilación de alta pureza. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. **1995**.
- Arlt, W. A new apparatus for phase equilibria in reacting mixtures. *Fluid Phase Equilibr.*, **1999**, 158-160, 973-977.
- Assabumrungrat, S.; Phongpatthanapanich, J.; Praserttham, P.; Tagawa, T.; Goto, S. Theoretical study on the synthesis of methyl acetate from methanol and acetic acid in pervaporation membrane reactors: effect of continuous-flow modes. *Chem. Eng. J.*, **2003**, 95, 57-65.
- Aslam, M.; Torrence, G.P.; Zey, E.G. Esterification. En Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons. **2010**, 471-496.

B

- Baker, R.W. Membrane Technology and applications. Second edition. John Wiley & Sons. **2004**.
- Bandres, M.; de Caro, P.; Roux, S.T.; Borredon, M.E. Green syntheses of biobased solvents. *C. R. Chimie*, **2011**, 14, 636-646.
- Barbosa, D.; Doherty, M. F. A new set of composition variables for the representation of reactive phase diagrams. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1987a**, 413, 459-464.

- Barbosa, D.; Doherty, M. F. Theory of phase diagrams and azeotropic conditions for two-phase reactive systems. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **1987b**, 413, 443-458.
- Barbosa, D.; Doherty, M. F. The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagrams. *Chem. Eng. Sci.*, **1988**, 43, 529-540.
- Bausa, J.; Marquardt, W. Detailed modeling of stationary and transient mass transfer across pervaporation membranes. *AIChE J.*, **2001**, 47, 1318-1332.
- Baudot, A.; Marin, M. Pervaporation of aroma compounds: comparison of membrane performances with vapour-liquid equilibria and engineering aspects of process improvement. *Food Bioprod. Process.*, **1997**, 75, 117-142.
- Benedict, D.J.; Parulekar, S.J.; Tsai, S.-P. Esterification of lactic acid and ethanol with/without pervaporation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 2282-2291.
- Benedict, D.J.; Parulekar, S.J.; Tsai, S.P. Pervaporation-assisted esterification of lactic and succinic acids with downstream ester recovery. *J. Mem. Sci.*, **2006**, 281, 435-445.
- Benes, N. E. Tesis Doctoral: Mass Transport in Thin Supported Silica Membranes. Netherlands: Universidad de Twente. **2000**.
- Beránek, L.; Kraus, M. Heterogeneous eliminations, additions and substitutions. *Comprehensive Chemical Kinetics*, **1978**, 20, 263-398.
- Berendsen, W.R.; Radmer, P.; Reuss, M. Pervaporative separation of ethanol from an alcohol—ester quaternary mixture. *J. Mem. Sci.*, **2006**, 280, 684-692.
- Berg, K.; Yeh. N. US Patent 4670106. 1987; US Patent 4690734. **1987**.
- Bernal, M.P.; Coronas, J.; Menéndez, M.; Santamaría, J. Coupling of reaction and separation at the microscopic level: esterification processes in a H-ZSM-5 membrane reactor. *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57, 1557-1562.
- Bhat, S.D.; Aminabhavi, T.M. Pervaporation-aided dehydration and esterification of Acetic Acid with Ethanol using 4A Zeolite-filled cross-linked Sodium Alginate-mixed matrix membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 113, 157-168.
- Bishop, C.M. *Pattern Recognition and Machine Learning*. Springer. **2006**.
- Blagov, S.; Parada, S.; Bailer, O.; Moritz, P.; Lam, D.; Weinand, R.; Hasse, H. Influence of ion-exchange resin catalysts on side reactions of the esterification of n-butanol with acetic acid. *Chem. Eng. Sci.*, **2006**, 61, 753-765.

- Bochno-Hernández, Elzbieta. Biocombustibles visión del sector Agropecuario. Seminario Internacional de Biocombustibles. Colombia. Febrero de **2009**.
- Bodamer, G.W.; Kunin, R. Behavior of ion exchange resins in solvents other than water - swelling and exchange characteristics. *Ind. Eng. Chem.*, **1953**, 45, 2577-2580.
- Bonilla-Petriciolet, A.; Vázquez, R.; Iglesias, G.A.; Hall, K.R. Performance of stochastic global optimization methods in the calculation of phase stability analyses for nonreactive and reactive mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 4764-4772.
- Brinker, C. J.; Schere, G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc. **1990**.
- Budd, P.M.; Ricardo, N.M.P.S.; Jafar, J.J. Stephenson, B.; Hughes, R. Zeolite/polyelectrolyte multilayer pervaporation membranes for enhanced reaction yield. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 1863-1867.
- Burggraaf, A.; Cot, L. (Eds). Fundamentals of Inorganic Membrane and Technology. En Membrane Science and Technology Series, Vol 4. Elsevier. **1996**.

C

- Casado C.C. Tesis Doctoral: Comportamiento de membranas cerámicas de pervaporación en la deshidratación de disolventes orgánicos industriales. España: Universidad de Cantabria. **2005**.
- Casado C. C.; Mendia, A. M.; Uribe, I. Pervaporation and Gas Separation Using Microporous Membranes. En Membrane Science and Technology Series. Vol. 4, 217-253. **2008**.
- Castanheiro, J. E.; Ramos, A. M.; Fonseca, I. M.; Vital, J. Esterification of acetic acid by isoamylic alcohol over catalytic membranes of poly-vinyl alcohol containing sulfonic acid groups. *App. Catal. A: Gen.*, **2006**, 311, 17-23.
- Confederación empresarial del campo de Colombia. Confecampo. Alcohol carburante: situación actual y perspectivas. Departamento técnico Confecampo. Bogotá D.C., **2008**.
- Chang, W.; Guan, G.; Li, X.; Yao, H. Isobaric vapor-liquid equilibria for water + acetic acid + (n-pentyl acetate or isopropyl acetate). *J. Chem. Eng. Data*, **2005**, 52, 2171-2173.

- Chiang, S.; Kuo, C.; Yu, C.; Wong, D. Design alternatives for the amyl acetate process: coupled reactor / column and reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 3233-3246.
- Chakrabarti, A.; Sharma, M.M. State-of-the-art report: cationic ion exchange resins as catalyst. *React. Polym.*, **1993**, 20, 1-45.
- Collazos, H.F.; Fontalvo, J.; Gómez-García, M.A. Design directions for ethyl lactate synthesis in a pervaporation membrane reactor. *Desalination and Water Treatment*, **2013**, 51, 2394-2401.
- Cuperus, F.P.; van Gemert, R.W. Dehydration using ceramic silica pervaporation membranes—the influence of hydrodynamic conditions. *Sep. Purif. Technol.*, **2002**, 27, 225-229.
- Cussler, E. L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge University Press. **2007**.
- Czarnobaj, K. Preparation and characterization of silica xerogels as carriers for drugs. *Drug Deliv.*, **2008**, 15, 485-92.

D

- Das, S.; Banthia, A.K.; Adhikari, B. Improved conversion to ethyl acetate through removal of water of esterification by membrane pervaporation. *Indian J. Chem. Techn.*, **2007**, 14, 552-559.
- Delgado, P.; Sanz, M.T.; Beltrán, S. Pervaporation of the quaternary mixture present during the esterification of lactic acid with ethanol. *J. Mem. Sci.*, **2009**, 332, 113-120.
- de la Iglesia, O.; Mallada, R.; Menéndez, M.; Coronas, J. Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid. *Chem. Eng. J.*, **2007**, 131, 35-39.
- de Lange, R.S.A.; Keizer, K.; Burggraaf, A.J. Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes. *J. Mem. Sci.*, **1995**, 104, 81-100.
- De Villiers, W.E.; French, R.N.; Koplos, G.J. Navigate phase equilibria via residue curve maps. *Chem. Eng. Prog.*, **2002**, November, 66-71.

- Delgado, P.; Sanz, M.T.; Beltran, S. Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst. *Chem. Eng. J.*, **2007**, 126, 111-118.
- Dickert, C. Ion exchange. En Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, **1998**, 14, 371-387.
- Doherty, M.F. A Topological theory of phase diagrams for multiphase reacting mixtures. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1990**, 430, 669-678.
- Dhonsi, D.; Lees, P.; Saha, B. Esterification of Acetic Acid and Isoamyl Alcohol with a Heterogeneous catalyst. **2002**.
- Doraiswamy, L.K. Organic Synthesis Engineering. Oxford University Press. **2001**.
- Dörmó, N.; Bakó, K.B.; Bartha, L.; Ehrenstein, U.; Gubicza, L. Manufacture of an environmental-safe biolubricant from fusel oil by enzymatic esterification in solvent-free system. *Biochem. Eng. J.*, **2004**, 21, 229-234.
- Duque Bernal, M.; Quintero Arias, J.; Fontalvo, J.; Gómez García M.Á. Elementos para la intensificación del proceso de producción de acetato de amilo utilizando tecnología de membranas. Medellín: XXV Congreso colombiano de ingeniería química. **2009**.
- Duque-Bernal, M.; Quintero-Arias, J.D.; Osorio-Viana, W.; Dobrosz- Gómez, I.; Fontalvo, J.; Gómez-García, M.A. Kinetic study on the homogeneous esterification of acetic acid with isoamyl alcohol. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2013**, 45, 10-18.
- Duque Salazar, A. C. Tesis de Maestría: Development of silica containing materials for the adsorption of organic compounds. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. **2011**.
- Duran, J.A.; Córdoba, F.P.; Gil, I.D., Rodríguez, G.; Orjuela, A. Vapor-liquid equilibrium of the ethanol + 3-methyl-1-butanol system at 50.66, 101.33 and 151.99 kPa. *Fluid Phase Equilib.*, **2013**, 338, 128-134.

E

- El-Zanati, E.A.F.; Ritchie, S.M.; Abdallah, H.M.; Ettouny, R.; El-Rifai, M.A. Esterification catalysis through functionalized membranes. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2011**, 9, Note S6.

Englezos, P.; Kalogerakis, N. Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers. Marcel Dekker Inc. **2001**.

F

Farber, L. Applications of pervaporation. *Science*, **1935**, 82, 158.

Fedebiocombustibles. Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia. Cifras Informativas del Sector Biocombustibles. Etanol anhidro de caña. <http://www.fedebiocombustibles.com/files/Cifras%20Informativas%20del%20Sector%20Biocombustibles%20-%20ETANOL%2848%29.pdf>. Marzo 16, **2013**.

Fehér, E.; Major, B.; Bakó, K.B.; Gubicza, L. Semi-continuous enzymatic production and membrane assisted separation of isoamyl acetate in alcohol- ionic liquid biphasic system. *Desalination*, **2009**, 241, 8-13.

Ferreira, L.; Kaminski, M.; Mawson, A.J.; Cleland, D.J.; White, S.D. Development of a new tool for the selection of pervaporation membranes for the separation of fusel oils from ethanol/water mixtures. *J. Mem. Sci.*, **2001**, 182, 215-226.

Fieller, N.R.J.; Flenley, E.C.; Olbricht, W.. Statistics of particle size data. *Applied Statistics*, **1992**, 41, 127-146.

Figueiredo, K. C. S.; Salim, V. M. M.; Borges, C. P. Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactors. *Catal. Today*, **2008**, 133-135, 809-814.

Fien, G-J.A.F.; Liu, Y. A. Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 2505-2522.

Flick, E.W. (Ed). Industrial Solvents Handbook. Fifth edition. Noyes data corporation, **1998**.

Flockerzi, D.; Bohmann, A.; Kienle, A. On the existence and computation of reaction invariants. *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, 62, 4811-4816.

Foo, Y.; Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, **2010**, 156, 2-10.

Fontalvo Alzate, J. Tesis Doctoral: Design and performance of two-phase flow pervaporation and hybrid distillation processes. Holanda: Universidad Técnica de Eindhoven. **2006**.

Fontalvo, J.; Gómez García, M. Á. Intensificación de Procesos usando Tecnología de Membranas. Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. **2010**.

Frey, Th.; Stichlmair, J. Reactive azeotropes in kinetically controlled reactive distillation. *Trans IChemE, Part A*, **1999**, 77, 613-618.

G

García Cárdenas, J. A.; Fontalvo, J.; Gómez García, M. Á. Estabilidad de fases del ELL en sistemas cuaternarios para la síntesis de acetato de n-amilo. II Congreso Internacional de diseño de procesos. Medellín. **2006**.

Gavalas, G.R. Diffusion in microporous membranes: measurements and modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 5797-5811.

Gecegormez. H.; Demirel, Y. Phase stability analysis using interval Newton method with NRTL model. *Fluid Phase Equilibr.*, **2005**, 237, 48-58.

Gert-Jan, A.; Fien, F.; Liu, Y.A. Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 2505-2522.

Gmehling, J.; Li, J.; Schiller, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 178-193.

Gmehling, J.; Lohmann, J.; Jakob, A.; Li, J.; Joh, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 4876-4882.

Gmehling, J.; Wittig, R.; Lohmann, J.; Joh, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 1678-1688.

Glasser, D.; Hildebrandt, D.; Hausberger, B. Costing distillation systems from residue curve based designs. *Comp. Chem. Eng.*, **2000**, 24, 1275-1280.

Gómez-García, M.Á.; Dobrosz-Gómez, I.; Fontalvo, J.; Rynkowski, J.M. Membrane reactor design guidelines for ammonia decomposition. *Catal. Today*, **2012**, 191, 165-168.

- Gómez-García, M.Á.; Dobrosz-Gómez, I.; Fontalvo, J.; Rynkowski, J.M. Membrane reactor design guidelines for ammonia decomposition. *Catal. Today*, **2012**, 191, 165-168.
- Gnecco Mancheno, J. Situación de la producción de etanol en Colombia. Sucromiles S.A. Marzo de **2006**.
- Gregor, H.P.; Held, K.M.; Bellin, J. Determination of external volume of ion exchange resin particles. *Anal. Chem.*, **1951**, 23, 620-622.
- Gurikov, Y. V. Structure of the vapor-liquid equilibrium diagrams of ternary homogeneous solutions. *Russ. J. Phys. Chem.*, **1958**, 32, 1980-1996.
- Güvenc, A.; Kapucu, N.; Kapuku, H.; Aydogan, Ö.; Mehmetoglu, Ü. Enzymatic esterification of isoamyl alcohol obtained from fusel oil: optimization by response surface methodology. *Enzyme Microb. Tech.*, **2007**, 40, 778-785.

H

- Haario, H.; Laine, M.; Mira, A.; Saksman, E. DRAM: Efficient adaptive MCMC. *Stat. Comput.*, **2006**, 16, 339-354.
- Harding, S.T.; Floudas, C.A. Phase stability with cubic equations of state: global optimization approach. *AIChE J.*, **2000**, 46, 1422-1440.
- Harmer, M.; Sun, Q. Solid acid catalysis using ion-exchange resins. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 221, 45-62.
- Hasanoğlu, A.; Salt, Y.; Keleşer, S.; Dinçer, S. The esterification of acetic acid with ethanol in a pervaporation membrane reactor. *Desalination*, **2009**, 245, 662-669.
- Hayden, J.; O'Connell, J. A generalized method for predicting second virial coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **1975**, 14, 209-216.
- Hauan, S.; Westerberg, A.W.; Lien, K.M. Phenomena-based analysis of fixed points in reactive separation systems. *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 1053-1075.
- Helfferrich, F. Ion Exchange. Dover Publications. **1995**.
- Hibbe, F.; van Baten, J.M.; Krishna, R.; Chmelik, C.; Weitkamp, J.; Kärger, J. In-depth study of mass transfer in nanoporous materials by micro-imaging. *Chemie Ingenieur Technik*, **2011**, 83, 2211-2218.

Hilmen, E.K., Kiva, V.N.; Skogestad, S. Topology of ternary VLE diagrams: elementary cells. *AIChE J.*, **2002**, 48, 752-759.

Horsley, I.H. Table of azeotropes and nonazeotropes. *Anal. Chem.*, **1949**, 21, 7. 508-600.

Horsley, L.H. Table of azeotropes and nonazeotropes. *Adv. Chem. Ser.*, **1973**, 116.

Huang, Y.S.; Sundmacher, K. Kinetics study of propyl acetate synthesis reaction catalyzed by Amberlyst 15. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2007**, 39, 245-253.

I

Inoue, T.; Nagase, T.; Hasegawa, Y.; Kiyozumi, Y.; Sato, K.; Nishioka, M.; Hamakawa, S.; Mizukami, F. Stoichiometric ester condensation reaction processes by pervaporative water removal via acid-tolerant zeolite membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 3743-3750.

Ito, T.; Yoshida, F. Vapor-liquid equilibria of water-lower fatty acid systems. *J. Chem. Eng. Data*, **1963**, 8, 315-320.

Izci, A.; Bodur, F. Liquid-phase esterification of acetic acid with isobutanol catalyzed by ion-exchange resins. *React. Funct. Polym.*, **2007**, 67, 1458-1464.

J

Jalali-Farahani, F.; Seader, J.D. Use of homotopy-continuation method in stability analysis of multiphase, reacting systems. *Comput. Chem. Eng.*, **2000**, 24, 1997-2008.

Jafar, J.J.; Budd, P.M.; Hughes, R. Enhancement of esterification reaction yield using zeolite A vapour permeation membrane. *J. Mem. Sci.*, **2002**, 199, 117-123.

Jonquière, A.; Clément, R.; Lochon, P.; Néel, J.; Dresch, M.; Chrétien, B. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *J. Mem. Sci.*, **2002**, 206, 87-117.

Ju, I.B.; Lim, H.W.; Jeon, W.; Suh, D.J.; Park, M.J.; Suh, Y.W. Kinetic study of catalytic esterification of Butyric Acid and n-Butanol over Dowex 50Wx8-400. *Chem. Eng. J.*, **2011**, 168, 293-302.

K

- Kasaini, H.; Malherbe, L.; Everson, R.; Keizer, K.; Neomagus, H. A predictive model for permeation flux in a membrane reactor: aspects of esterification. *Separ. Sci. Technol.*, **2005**, 40, 433-452.
- Keyes, D.B Esterification process and equipment. *Industrial and Engineering Chemistry*, **1932**, 24, 1096-1103.
- Khajavi, S.; Jansen, J.C.; Kapteijn, F. Application of a sodalite membrane reactor in esterification—coupling reaction and separation. *Catal. Today*, **2010**, 156, 132-139.
- Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Son. **1998**.
- Kiva, V. N.; Hilmen, E. K.; Skogestad, S. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey. *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, 58, 1903-1953.
- Kjonaas, R.A. Amyl: a misunderstood word. *J. Chem. Edu.*, **1996**, 73, 1127-1128.
- Kober, P. A. Pervaporation, Perstillation and Percrystallization. *Journal of the American Chemical Society*, **1917**, 944-948.
- Korkmaz, S.; Salt, Y.; Hasanoglu, A.; Ozkan, S.; Salt, I.; Dincer, S. Pervaporation membrane reactor study for the esterification of acetic acid and isobutanol using polydimethylsiloxane membrane. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**, 366, 102-107.
- Korkmaz, S.; Salt, Y.; Dincer, S. Esterification of acetic acid and isobutanol in a pervaporation membrane reactor using different membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50, 11657-11666.
- Krichna, R.; van den Broeke, L. The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes. *The Chemical Engineering Journal*, **1995**, 57, 155-162.
- Krishna, R.; Wesselingh, J.A. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chem. Eng. Sci.*, **1997**, 52, 861-911.
- Krokhin, N.G. Liquid-vapor equilibrium in the system acetic acid-isopentyl alcohol-isopentyl acetate. III. The ternary system. *Russ. J. Phys. Chem.*, **1969**, 43, 235-238.

Krupiczka, R.; Koszorz, Z. Activity-based model of the hybrid process of an esterification reaction coupled with pervaporation. *Sep. Purif. Technol.*, **1999**, 16, 55-59.

Kujawski, W. Application of pervaporation and vapor permeation in environmental protection. *Pol. J. Environ. Stud.*, **2000**, 9, 3-26.

Küçük, Z.; Ceylan, K. Potential utilization of Fusel Oil: a kinetic approach for production of fusel oil esters through chemical reaction. *Turk. J. Chem.*, **1998**, 22, 289-300.

L

Labadie, J.A.; Luks, K.D. Computing phase equilibria: how Gibbs energy considerations reduce the role of Rachford-Rice analysis. *Chem. Eng. Edu.*, **2002**, Winter, 76-80.

Laine, M. DRAM - Delayed Rejection Adaptive Metropolis. **2007**. consultado Diciembre 1, 2011 en <http://www.helsinki.fi/~mjlane/dram/>.

Laine, M. Adaptive MCMC Methods with Applications in Environmental and Geophysical Models. Lappeenranta University of Technology. **2008**.

Lauterbach, S.; Kreis, P. Experimental and theoretical investigation of a pervaporation membrane reactor for a heterogeneously catalysed esterification. *Desalination*, **2006**, 199, 418-420.

Lee, L. S.; Lin, R.G. Reaction and phase equilibria of esterification of isoamyl alcohol and acetic acid at 760 mm Hg. *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, 165, 261-278.

Lehto, J.; Harjula, R. Experimentation in ion exchange studies - the problem of getting reliable and comparable results. *React. Funct. Polym.*, **1995**, 27, 121-146.

Lenis, F.L.; Londoño, A.O.; Mendivelso, L.A.B., Niño, G.R., Suárez, L.M.C. Reacciones de esterificación por el método de destilación catalítica (producción de n-pentil acetato). *Ingeniería e Investigación*, **2004**, 24, 22-26.

Li, K. Ceramic Membranes for Separation and Reaction. John Wiley & Sons. **2007**.

Lim, S.Y.; Park, B.; Hung, F.; Sahimi, M.; Tsotsis, T.T. Design issues of pervaporation membrane reactors for esterification. *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57, 4933-4946.

Lipnizki, F. Field, R.W.; Ten, P.K. Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics. *J. Mem. Sci.*, **1999**, 153, 183-210.

- Liu, K.; Tong, Z.; Liu, L.; Feng, X. Separation of organic compounds from water by pervaporation in the production of n-butyl acetate via esterification by reactive distillation. *J. Mem. Sci.*, **2005**, 256, 193-201.
- Liu, Q.; Zhang, Z.; Chen, H. Study on the coupling of esterification with pervaporation. *J. Mem. Sci.*, **2001**, 182, 173-181.
- Liu, Q.L.; Chen, H.F. Modeling of esterification of acetic acid with n-butanol in the presence of $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ coupled pervaporation. *J. Mem. Sci.*, **2002**, 196, 171-178.
- Londoño, Á.O.; Lenis, F.L.; Mendivelso, A.B; Niño, G.R.; Suárez, L.M.C. Estudio de la síntesis de acetato de butilo - 3 . Análisis de adsorción sobre el catalizador. *Ingeniería e Investigación*, **2006**, 26, 15-24.
- López, S. Tesis de maestría: Proceso de producción simultánea de ácido clorhídrico y sulfato de potasio. Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. **2012**.
- López-Zamora, S.M.; Fontalvo, J.; Gómez-García, M.A. Pervaporation membrane reactor design guidelines for the production of methyl acetate. *Desalination and Water Treatment*, **2013**, 51, 2387-2393.

M

- Ma, J.; Zhang, M.; Lu, L.; Yin, X.; Chen, J.; Jiang, Z. Intensifying esterification reaction between lactic acid and ethanol by pervaporation dehydration using chitosan-TEOS hybrid membranes. *Chem. Eng. J.*, **2009**, 155, 800-809.
- Mallada, R.; Menéndez, M. Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications. En *Membrane science and technology Series* , Vol 13. Elsevier. **2008**.
- Martínez, D.; Orozco, G.; Rincón, S.; Gil, I. Simulation and pre-feasibility analysis of the production process of α -methyl ester sulfonates (α -MES). *Bioresource Technol.*, **2010**, 101, 8762-8771.
- Mathews, J.H.; Fink, K.K. Numerical Methods Using Matlab, 4th Edition. Prentice-Hall. **2004**.
- Mazzotti, M., Kruglov, A., Neri, B., Gelosa, D., Morbidelli, M. A continuous chromatographic reactor: SMBR. *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, 51, 182-1836.

Mazzotti, M.; Neri, B.; Gelosa, D.; Kruglov, A.; Morbidelli, M. Kinetics of liquid-phase esterification catalyzed by acidic resins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 3-10.

Meindersma, G.W.; Kuczynski, M. Implementing membrane technology in the process industry: problems and opportunities. *J. Mem. Sci.*, **1996**, 113, 285-292.

Myung, I.J. Tutorial on maximum likelihood estimation. *J. Math. Psychol.*, **2003**, 47, 90-100.

Musante, R.L.; Grau, R.J.; Baltanás, M.A.. Kinetic of liquid-phase reactions catalyzed by acidic resins: the formation of peracetic acid for vegetable oil epoxidation. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, 197, 165-173.

N

Neale, M.E. Rapid high-performance liquid chromatography method for determination of ethanol and fusel oil in the alcoholic beverage industry. *J. Chromatogr.*, **1988**, 447, 443-450.

Nemec, D.; van Gemert, R. Performing esterification reactions by combining heterogeneous catalysis and pervaporation in a batch process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 9718-9726.

Nguyen, Q.T.; M'Bareck, C.O.; David, M.O.; Métayer, M.; Alexandre, S. Ion-exchange membranes made of semi-interpenetrating polymer networks, used for pervaporation-assisted esterification and ion transport. *Mat. Res. Innovat.*, **2003**, 7, 212-219.

Niederberger, M.; Pinna, N. Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents. Springer. **2009**.

Ntzoufras, I. Bayesian Modeling Using WinBUGS. Wiley. **2009**.

O

Okamoto, K.; Yamamoto, M.; Noda, S.; Semoto, T.; Otoshi, Y.; Tanaka, K.; Kita, H. Vapor-permeation-aided esterification of oleic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 849-853.

Okashinski, M. J.; Doherty, M. F. Thermodynamic behaviour of reactive azeotropes. *AIChE J.*, **1997**, 43, 2227-2237.

Okashinski, M. J.; Doherty, M. F. Prediction of heterogeneous reactive azeotropes in esterification systems. *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 5263-5271.

Otera; J.; Nishikido, J. Esterification: Methods, Reactions and Applications. 2nd Edition. Wiley-VCH. **2010**.

Oudshoorn, A.; van der Berg, C.; Roelands, M.; Straathof, A.J.; van der Wielen, L.A.M. Short-cut calculations for integrated product recovery options in fermentative production of bio-bulk chemicals. *Process Biochem.*, **2010**, 45, 1605-1615.

P

Park, B.G. Pervaporation characteristics of polyetherimide/ γ -alumina composite membrane for a quaternary equilibrium mixture of acetic acid-ethanol-ethyl acetate-water. *Korean J. Chem. Eng.*, **2004**, 21, 882-889.

Pääkkönen, P.K.; Krause, A.O.I. Diffusion and chemical reaction in isoamylene etherification within a cation-exchange resin. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 245, 289-301.

Peters, T. A.; Fontalvo, J.; Vorstman, M. A. G.; Keurentjes, J. T. F. Design directions for composite catalytic hollow fibre membranes for condensation reactions. *Trans IChemE, Part A: Chemical Engineering Research and Design*, **2004**, 82(A2), 220-228.

Peters, T.A.; Benes, N.E.; Keurentjes, J.T.F. Zeolite-coated ceramic pervaporation membranes; pervaporation-esterification coupling and reactor evaluation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 9490-9496.

Peters, T.A.; Benes, N.E.; Keurentjes, J.T.F. Preparation of Amberlyst-coated pervaporation membranes and their application in the esterification of acetic acid and butanol. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, 317, 113-119.

Peters, T.A.; Fontalvo, J.; Vorstman, M.A.G.; Benes, N.E.; van Dam, R.A.; Vroon, Z.A.E.P.; van Soest-Vercammen, E.L.J.; Keurentjes, J.T.F. Hollow fibre microporous silica membranes for gas separation and pervaporation: synthesis, performance and stability. *J. Mem. Sci.*, **2005b**, 248, 73-80.

Piha, P.; Peltonen, R.J.; Kitunen, M. System amyl alcohol (from fusel oil)-Acetic Acid-Water at 20°C. *J. Appl. Chem.*, **1958**, 8, 576-580.

Pizzio, L.R.; Blanco, M.N. Isoamyl acetate production catalyzed by H3PW12O40 on their partially substituted Cs or K salts. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2003**, 255, 265-277.

Poling, B. E., J. M. Prausnitz; J. P. O'Connell. The Properties of Gases and Liquids. Fifth Edition. McGraw Hill. **2004**.

Pöpken, T.; Götze, L.; Gmehling, J. Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate hydrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 2601-2611.

Q

Qi, Z.; Kolah, A.; Sundmacher, K. Residue curve maps for reactive distillation systems with liquid-phase splitting. *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57, 163-178.

Qi, Z.; Sundmacher, K. Bifurcation analysis of reactive distillation systems with liquid-phase splitting. *Comp. Chem. Eng.*, **2002**, 26, 1459-1471.

Qian S.S.; Stow, C.; Borsuk, M.E. On Monte Carlo methods for Bayesian inference. *Ecol. Model.*, **2003**, 159, 269-277.

Quinta, R.M.; Rodrigues, A.E.. Diffusion and catalytic zero-order reaction in a macroreticular ion exchange resin. *Chem. Eng. Sci.*, **1993**, 48, 2927-2950.

R

Renewable Fuels Association (RFA). Ethanol Industry Outlook, **2013**.

Renon, H.; Prausnitz, J.M. Local compositions in thermodynamic excess function for liquid mixtures. *AIChE J.*, **1968**, 14, 135-144.

Rezai, S.A.S.; Traa, Y. Equilibrium shift in membrane reactors: a thermodynamic analysis of the dehydrogenative conversion of alkanes. *J. Mem. Sci.*, **2008**, 319, 279-285.

Rodríguez Niño, G. Caracterización de aceites de fusel. Comunicación personal. UN. Bogotá. **2010**.

Rodríguez Schmidt, E. I.; García Cárdenas, J. A.; Fontalvo, J.; Gómez García, M. Á. Modelos termodinámicos para el análisis del proceso de producción de n-amil acetato. Congreso Colombiano de ingeniería Química. Cali, Septiembre. **2007**.

Rohm and Haas Company. AMBERLITE™ IR120 H. Industrial Grade Strong Acid Cation Exchanger. **2008**.

S

Saha, B.; Teo, H.T.R.; Alqahtani, A. Iso-amyl acetate synthesis by catalytic distillation. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2005a**, 3, A11.

Saha, B.; Alqahtani, A.; Teo, H.T.R. Production of iso-amyl acetate: heterogeneous kinetics and techno-feasibility evaluation for catalytic distillation. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2005b**, 3, A30.

Sainio, T.; Laatikainen, M.; Paatero, E. Phase equilibria in solvent mixture -ion exchange resin catalyst systems. *Fluid Phase Equilibr.*, **2004**, 218, 269-283.

Sánchez Correa, C. A. Tesis de maestría: Obtención de n-amil acetato mediante un proceso de destilación reactiva. Universidad Nacional de Colombia. **2012**.

Sanchez, O.; Vidriales, G.; Morales, E.; Ortiz, E. Reactive residue curve maps: a new study case. *Chem. Eng. J.*, **2006**, 117, 123-129.

Sánchez Marcano, J. G.; Tsotsis, Th. T. Catalytic Membranes and Membrane Reactors. WILEY-VCH. **2002**.

Sánchez, F.J.; Rodríguez, G.; Esterificación. *Ingeniería e Investigación*, **1996**, 33, 87-94.

Sanz, M.T.; Murga, R.; Beltrán, S.; Cabezas, J.L.; Coca, J. Autocatalyzed and ion-exchange-resin-catalyzed esterification kinetics of Lactic Acid with Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 512-517.

Sanz, M.T.; Gmehling, J. Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation Part I: Kinetics and pervaporation studies. *Chem. Eng. J.*, **2006a**, 123, 1-8.

Sanz, M.T.; Gmehling, J. Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation Part II: Study of a pervaporation reactor. *Chem. Eng. J.*, **2006b**, 123, 9-14.

Schefflan, R. Teach Yourself the Basics of Aspen Plus. Wiley. **2011**.

- Schick Tanz, S.T.; Etienne, A.D.; Steele, W.I. Analysis of fusel oil by azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Analytical edition*, **1939**, 11, 8.
- Seader, J. D.; Henley, E. J. Separation Process Principles. John Wiley & Sons. **2006**.
- Seader, J.D.; Henley, E.J.; Roper, D.K. Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations. Third edition. John Wiley & Sons. **2010**.
- Sekulić, J.; Luiten, M.W.J.; ten Elshof, J.E.; Benes, N.E.; Keizer, K. Microporous silica and doped silica membrane for alcohol dehydration by pervaporation. *Desalination*, **2002**, 148, 19-23.
- Seong, Y. L.; Byunggi, P.; Hunga, F.; Sahimia, M.; & Tsotsis, T. T. Design issues of pervaporation membrane reactors for esterification. *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57, 4933-4946.
- Shao, P.; Huang, R.Y.M. Polymeric membrane pervaporation. *J. Mem. Sci.*, **2007**, 287, 162-179.
- Smith, R. Chemical Process Design and Integration. John Wiley & Sons. **2005**.
- Smitha, B.; Suhanya, D.; Sridhar, S.; Ramakrishna, M. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation: a review. *J. Mem. Sci.*, **2004**, 241, 1-21.
- Sóbol, I.M. Método de Montecarlo. Editorial MIR. **1983**.
- Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and charts (Second edition). Wiley. **1994**.
- Song, W.; Huss, R. S.; Doherty, M. F.; Malone, M. F. Discovery of a reactive azeotrope. *Nature*, **1997**, 388, 561-563.
- Song, W.; Venimadhavan, G.; Manning, J.M.; Malone, M.F.; Doherty, M.F. Measurement of residue curve maps and heterogeneous kinetics in methyl acetate synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 1917-1928.
- Stankiewicz, A. Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chem. Eng. Process.*, **2003**, 42, 137-144.
- Stankiewicz, A. Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chem. Eng. Process.*, **2003**, 42, 137-144.
- Stankiewicz, A.; Moulijn, J. (Eds). Re-Engineering the Chemical Processing Plant: Process Intensification. Marcel Dekker. **2004**.

Stragevitch, I.; d'Ávila, S.G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. *Braz. J. Chem. Eng.*, **1997**, 14, 1-10.

Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley. **2004**.

T

Takei, T. Infrared spectra of geminal and novel triple hydroxyl groups on silica surface. *Colloid Surface A*, **1999**, 150, 77-84.

Tan, S.P.; Radosz, M. Constructing binary and ternary phase diagrams on the basis of phase stability analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002a**, 41, 3722-3730.

Tan, S.P.; Radosz, M. Gibbs topological analysis for constructing phase diagrams of binary and ternary mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002b**, 41, 5848-5855.

Tanaka, K.; Yoshikawa, R.; Ying, C.; Kita, H.; Okamoto, K. Application of zeolite membranes to esterification reactions. *Catal. Today*, **2001**, 67, 121-125.

Tang, Y-T.; Chen, Y-W.; Huang, H-P.; Ching, C. Design of reactive distillations for acetic acid esterification. *AIChE J.*, **2005**, 51, 1683-1700.

Tarantola, A. *Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation*. SIAM. **2005**.

Taylor, R.; Krishna, R. *Multicomponent Mass Transfer*. John Wiley & Sons. **1993**.

Teo, H.T.R.; Saha, B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetics studies. *J. Catal.*, **2004**, 228, 174 - 182.

ten Elshof, J.E.; Abadal, C.R.; Sekulić, J.; Chowdhury, S.R.; Blank, D.H.A. Transport mechanisms of water and organic solvents through microporous silica in the pervaporation of binary liquids. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2003**, 65, 197-208.

Tischmeyer, M.; Arlt, W. Determination of binary vapour-liquid equilibria (VLE) of three fast reacting esterification systems. *Chem. Eng. Process.*, **2004**, 43, 357-367.

Turton, R.; Bailie, R.C.; Whiting, W.B.; Shaeiwitz, J.A.; Bhattacharyya, D. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. Fourth edition. Prentice Hall. **2012**.

U

Uhlhorn, R.J.R.; Veld, M.; Keizer, K.; Burggraaf, A.J. High permselectivities of microporous silica-modified gamma-alumina membranes. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1989**, 8, 1135-1138.

Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry. Capítulo IV. Weinheim VCH. **1994**.

Ung, S.; Doherty, M.F. Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions. *Chem. Eng. Sci.*, **1995a**, 50, 23-48.

Ung, S.; Doherty, M.F. Theory of phase equilibria in multireaction systems. *Chem. Eng. Sci.*, **1995b**, 50, 3201-3216.

Ung, S.; Doherty, M.F. Necessary and sufficient conditions for reactive azeotropes in multireaction mixtures. *AIChE J.*, **1995c**, 41, 2383-2392.

V

Vahteristo, K.; Laari, A.; Haario, H.; Solonen, A. Estimation of kinetic parameters in neopentyl glycol esterification with propionic acid. *Chem. Eng. Sci.*, **2008**, 63, 587-598.

Van Boekel, M.A.J.S. Kinetic Modeling of Reactions in Food. CRC Press. **2009**.

Van Dongen, D.B.; Doherty, M.F. Material stability of multicomponent mixtures and the multiplicity of solutions to phase-equilibrium equations. 1. Nonreacting mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1983**, 22, 472-485.

van Gemert, R.W.; Cuperus, F.P. Newly developed ceramic membranes for dehydration and separation of organic mixtures by pervaporation. *J. Mem. Sci.*, **1995**, 105, 287-291.

van Veen, H.M.; van Delft, Y.C.; Engelen, C.W.R.; Pex, P.P.A.C. Dewatering of organics by pervaporation with silica membranes. *Sep. Purif. Technol.*, **2001**, 22-23, 361-366.

Vauclair, C.; Tarjus, H.; Schaetzel, P. Permselective properties of PVA-PAA blended membrane used for dehydration of fusel oil by pervaporation. *J. Mem. Sci.*, **1997**, 125, 293-301.

Verkerk, A.W.; van Male, P.; Vorstman, M.A.G.; Keurentjes, J.T.F. Description of dehydration performance of amorphous silica pervaporation membranes. *J. Mem. Sci.*, **2001**, 193, 227-238.

Verkerk, A. W. Tesis: Application of silica membranes in separations and hybrid reactor systems. Holanda. **2003**.

Vonk, P. Tesis Doctoral: Diffusion of large molecules in porous structures. Holanda. **1994**.

W

Waldburger, R.M.; and Fritz Widmer, F. Membrane reactors in chemical production processes and the application to the pervaporation-assisted esterification. *Chem. Eng. Technol.*, **1996**, 19, 117- 126.

Wasewar, K.L.; Patidar, S.; Agarwal, V.K.; Rathod, A.; Sonawane, S.S.; Agarwal, R.V.; Uslu, H.; Inci, I. Performance study of pervaporation reactor (PVR) for esterification of Acetic Acid with Ethanol. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2010**, 8, A57.

Wasewar, K.L.; Patidar, S.; Agarwal, V.K. Pervaporation reactor for esterification of acetic acid with n-butanol: modeling and simulation. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2008**, 6, A93.

Wasykiewicz, S.K.; Sridhar, L.N.; Doherty, M.F.; Malone, M.F. Global stability analysis and calculation of liquid-liquid equilibrium in multicomponent mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 1395-1408.

Wasykiewicz, S.K. Design of heterogeneous distillation columns for separation of azeotropic non-reactive and reactive mixtures. *Comp. Chem. Eng. Supp.*, **1999**, S125-S128.

Wasykiewicz, S.K.; Ung, S. Global phase stability analysis for heterogeneous reactive mixtures and calculation of reactive liquid-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilib.*, **2000**, 175, 253-272.

Wasykiewicz, S.K. Transformed molar Gibbs free energy of mixing in multireaction systems. *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 5177-5182.

Webb, A.D.; Ingraham, J.L. Fusel Oil. *Adv. Appl. Microbiol.*, **1963**, 5, 317-353.

Weidlich, U.; Gmehling, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ . *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, 26, 1372-1381.

Wesslein, M.; Heintz, A.; Lichtenthaler, R.N. Pervaporation of liquid mixtures through poly(vinyl alcohol) (pva) membranes. I. study of water containing binary systems with complete and partial miscibility. *J. Mem. Sci.*, **1990**, 51, 169-179.

Wojciechowski, B.W.; Rice, N. Experimental Methods in Kinetic Studies. Elsevier Science Ltd, **2003**.

Wyczesany, A. Chemical equilibrium constants in esterification of Acetic Acid with C1-C5 Alcohols in the liquid phase. *Chem. Process Eng.*, **2009**, 30, 243-265.

Wynn, N. Pervaporation comes of age. *Chem. Eng. Prog.*, **2001**, October, 66-72.

X

Xiao, S. Tesis Doctoral: Synthesis and Modification of Polymer Membranes for Pervaporation and Gas Separation. Canada: University of Waterloo. **2007**.

Xuehui, L.; Lefu, W. Kinetic model for an esterification process coupled by pervaporation. *J. Mem. Sci.*, **2001**, 186, 19-24.

Y

Yilmaztekin, M.; Erten, H.; Cabaroglu, T. Enhanced production of isoamyl acetate from beet molasses with addition of fusel oil by *Williopsis saturnus* var. *saturnus*. *Food Chem.*, **2009**, 112, 290-294.

Yeom, C.K.; Kim, B.S.; Lee, J.M. Precise on-line measurements of permeation transients through dense polymeric membranes using a new permeation apparatus. *J. Mem. Sci.*, **1999**, 161, 55-66.

Z

Zaman, J.; Chakma, A. Inorganic membrane reactors. *J. Mem. Sci.*, **1994**, 92, 1-28.

Zagrodni, A.A. Ion Exchange Materials: Properties and Applications. Elsevier. **2006**.

Zou, Y.; Tong, Z.; Liu, K.; Feng, X. Modeling of esterification in a batch reactor coupled with pervaporation for production of n-butyl acetate. *Chin. J. Catal.*, **2010**, 31, 999-1005.

Zharov, V. T. Non-local relations in vapor-liquid equilibrium diagrams for multicomponent systems. *Russ. J. Phys. Chem.*, **1969**, 43, 1563-1567.

Zhu, Y.; Minet, R.G.; Tsotsis, T.T. A continuous pervaporation membrane reactor for the study of esterification reactions using a composite polymeric/ceramic membrane. *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, 51, 4103-4113.

Zhu, Y.; Chen, H. Pervaporation separation and pervaporation-esterification coupling using crosslinked PVA composite catalytic membranes on porous ceramic plate. *J. Mem. Sci.*, **1998**, 138, 123-134.