



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE TRIETIL CITRATO Y TRIBUTIL CITRATO A PARTIR DE LA ESTERIFICACIÓN ÁCIDA DEL ÁCIDO CÍTRICO CON ETANOL Y 1-BUTANOL**

**OSCAR MAURICIO OSORIO PASCUAS**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
FACULTA DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL  
BOGOTÁ D.C., COLOMBIA**

**2019**



# **EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE TRIETIL CITRATO Y TRIBUTIL CITRATO A PARTIR DE LA ESTERIFICACIÓN ÁCIDA DEL ÁCIDO CÍTRICO CON ETANOL Y 1-BUTANOL**

**OSCAR MAURICIO OSORIO PASCUAS**

**Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:  
Magister en Ingeniería – Ingeniería Química**

**Director:**

**ALVARO ORJUELA LONDOÑO**

**Línea de Investigación:**

**PROCESOS QUÍMICOS Y CATALÍTICOS**

**Grupo de Investigación:**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS QUÍMICOS Y BIOQUÍMICOS - UN**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**

**FACULTA DE INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL**

**BOGOTÁ D.C., COLOMBIA**

**2019**



*Nunca dejes de insistir en alcanzar tus sueños...  
Cualquier hombre o mujer que no tenga sueños por cumplir  
perderá su esencia, su existir.*

*Y nunca olvides que cuentas con el apoyo de los tuyos,  
aquellos que siempre muestran ante ti y comparten tu felicidad,  
aquellos que callan en su seriedad, pero lloran con orgullo.  
Cuando al final te das cuenta de ello,  
te encontrarás con la verdad: este no es solo tu sueño, es el sueño de muchos,  
la razón de ser y estar, de amar y sonreír...*

*Dedicado con mucho amor  
a mi mamá y a mi papá*



## Agradecimientos

Doy mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que, de alguna manera, me colaboraron para el buen desarrollo de este trabajo. De manera especial quiero agradecer a:

A la Universidad Nacional de Colombia, por aportar en mi formación personal y profesional desde el pregrado.

Al Ingeniero Alvaro Orjuela Londoño, director de la tesis, por la oportunidad de trabajar con él en el proyecto y por su continuo apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Al Ingeniero Gerardo Rodríguez Niño, por invitarme a participar en el grupo de investigación y por su incondicional respaldo en el Laboratorio de Instrumental.

A los Ingenieros Carlos Arturo Martínez e Iván Darío Gil, por sus asesorías en la programación de los modelos en Matlab.

A los Ingenieros Juan Carlos Serrato y Juan Pablo Ortiz, por su colaboración y disposición en el análisis cromatográfico.

Al Ingeniero, y mi gran amigo, César Augusto Sánchez por sus consejos y apoyo durante los arduos días en el laboratorio. Así mismo a los Ingenieros Andrés Felipe Rivera, Nervado Bello y Mario Noriega, por los valiosos comentarios y por su “pisca” de alegría en el laboratorio.

A Ricardo Cortez y al demás personal de los Laboratorios de Ingeniería Química por su colaboración en diferentes etapas del desarrollo experimental.

Y no pueden faltar, todos mis compañeros del Grupo de Investigación de Procesos Químicos y Bioquímicos, en especial a Yuly Andrea Poveda, por su apoyo incondicional en el desarrollo de diversas actividades del proyecto.

Finalmente, un agradecimiento a Colciencias, Sucroal S.A. y a la Universidad Nacional de Colombia – sede Bogotá, que financiaron el desarrollo de esta tesis enmarcada en el proyecto titulado: “Producción de plastificantes a partir de ácido usando procesos híbridos de reacción y separación simultánea”.



## Resumen

En este documento se presenta el estudio cinético para la producción de citrato de trietilo y citrato de tri-1-butilo por esterificación del ácido cítrico. Inicialmente, se describe el uso actual y potencial que tienen estos citratos en diversas aplicaciones industriales, especialmente en la industria del PVC. Posteriormente, se realizó un estudio cinético de la reacción de esterificación del ácido cítrico con etanol y 1-butanol, catalizado con ácido metanosulfónico y la resina de intercambio iónico Amberlyst 70®. En este estudio, se tomaron como variables del proceso la temperatura, la relación molar de alimentación ácido/alcohol y la concentración del catalizador en la mezcla reactiva. Con base en los datos experimentales se determinaron los parámetros cinéticos de un modelo pseudohomogéneo que describe adecuadamente los perfiles cinéticos, y su dependencia con las variables del proceso. Por último, se desarrolló un modelo reactor *batch* para la producción de citrato de tri-1-butilo por lotes, y se validó con datos de la escala industrial.

**Palabras claves:** Citrato de Trietilo, Citrato de Tributilo, Esterificación, Modelo Cinético, Resina Amberlyst 70, Ácido Metanosulfónico.

## Abstract

This document presents the kinetic study in the production of triethyl citrate and tri-1-butyl citrate production via esterification of citric acid. Initially, it is described the current and potential use of these citrates in several industrial applications, particularly in the PVC industry. Afterwards, a kinetic study of the esterification reaction of citric acid with ethanol and 1-butanol using methanesulfonic acid and ion exchange Amberlyst 70™ as catalyst was developed. In this study, the temperature, the feed molar ratio of acid/alcohol and the catalyst concentration in the reactive mixture were used as process variables. Based upon experimental results, a set of parameters for a pseudo-homogeneous model were regressed, and the model agrees well with experiments. Finally, a batch reactor model for production of tri-1-butyl citrate was developed and validated with industry scale data.

**Keywords: Triethyl Citrate, Tributyl Citrate, Esterification, Kinetic Model, Amberlyst 70 Resin, Methanesulfonic Acid.**

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>X</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1. GENERALIDADES</b> .....	<b>7</b>
1.1 Agentes Plastificantes .....	7
1.2 Ácido Cítrico.....	7
1.3 Esterificación.....	9
1.3.1 Esterificación del ácido cítrico.....	9
1.3.2 Mecanismo de reacción.....	10
1.3.3 Reacciones colaterales.....	12
1.4 Catalizadores .....	13
1.5 Velocidad de Reacción.....	13
<b>2. ESTUDIO CINÉTICO DE LA PRODUCCIÓN DEL CITRATO DE TRIETILO</b> .....	<b>17</b>
Resumen .....	17
2.1 Introducción.....	18
2.2 Desarrollo experimental.....	19
2.2.1 Materiales Primas e Insumos.....	19
2.2.2 Análisis .....	20
2.2.3 Análisis Preliminar del Catalizador Heterogéneo .....	22
2.2.4 Experimentos cinéticos.....	25
2.3 Descripción del Modelo Cinético .....	26
2.4 Resultados y Discusiones .....	30
2.4.1 Efecto de la carga de catalizador.....	31
2.4.2 Determinación de los Parámetros Cinéticos .....	32
2.5 Conclusiones.....	36
<b>3. ESTUDIO CINÉTICO DE LA PRODUCCIÓN DEL CITRATO DE TRIBUTILO</b> .....	<b>37</b>
Resumen .....	37
3.1 Introducción.....	38
3.2 Desarrollo experimental.....	40
3.2.1 Materiales Primas e Insumos.....	40
3.2.2 Análisis .....	41
3.2.3 Análisis Preliminar del Catalizador Heterogéneo .....	43
3.2.4 Experimentos cinéticos.....	45

3.2.5	Experimentos de Equilibrio Químico.....	46
3.3	Resultados y Discusiones .....	48
3.3.1	Efecto de la carga de catalizador .....	50
3.3.2	Efecto de Autocatálisis .....	51
3.3.3	Modelo Cinético.....	52
3.3.4	Determinación de los Parámetros Cinéticos .....	53
3.4	Conclusiones .....	58
<b>4. MODELAMIENTO DE UN REACTOR A ESCALA INDUSTRIAL PARA LA PRODUCCIÓN DE TBC .....</b>		<b>59</b>
	Resumen.....	59
4.1	Introducción .....	59
4.2	Descripción de Equipos .....	60
4.3	Seguimiento del Proceso .....	62
4.4	Modelamiento del Reactor de Esterificación .....	62
4.5	Resultados y Discusiones .....	66
4.6	Estudio de Sensibilización de la Etapa de Dilución y de Esterificación.....	68
4.6.1	Caso Base.....	68
4.6.2	Análisis para la etapa de dilución .....	71
4.6.3	Análisis para la etapa de esterificación.....	74
4.7	CONCLUSIONES .....	77
<b>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>		<b>79</b>
5.1	Conclusiones .....	79
5.2	Recomendaciones .....	80
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>		<b>82</b>

## Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.1. Estructura molecular del ácido cítrico	8
Figura 1.2. Protonación del ácido cítrico	10
Figura 1.3. Hibridación del grupo carbonilo del ácido	11
Figura 1.4. Migración del hidrogenión al dipolo más negativo	11
Figura 1.5. Liberación del agua en la producción de un éster	11
Figura 1.6. Liberación del protón	11
Figura 2.1. Cromatograma del sistema reactivo ácido cítrico – etanol. Identificación de picos para las especies cítricas	21
Figura 2.2. Conversión de etanol a diferentes velocidades de agitación para el sistema reactivo ácido cítrico (CA) – etanol (EtOH)	23
Figura 2.3. Cambio de concentración del AC y del TEC con respecto tiempo en la esterificación de ácido cítrico con etanol, utilizando diferentes tamaños de partícula (dp) de catalizador Amberlyst 70.	24
Figura 2.4. Diagrama esquemático del equipo utilizado para el desarrollo de los ensayos cinéticos	25
Figura 2.5. Esterificación del ácido cítrico y el etanol	27
Figura 2.6. Velocidad inicial de reacción del CA con EtOH para diferentes concentraciones de catalizador.	31
Figura 2.7. Pareto del conjunto de datos cinéticos experimentales respecto de los calculados con el modelo regresado, en la esterificación del ácido cítrico y etanol catalizado con ácido metanosulfónico	34
Figura 2.8. Pareto del conjunto de datos cinéticos experimentales respecto de los calculados con el modelo regresado, la esterificación del ácido cítrico y etanol catalizado con Amberlyst 70	34
Figura 2.9. Esterificación del ácido cítrico con etanol utilizando AMS como catalizador.	35
Figura 2.10. Esterificación del ácido cítrico con etanol utilizando Amberlyst 70 como catalizador.	35
Figura 3.1. Esterificación del ácido cítrico y butanol	39
Figura 3.2. Cromatograma del sistema reactivo ácido cítrico – butanol. Identificación de picos para las especies cítricas	43
Figura 3.3. Conversión de butanol a diferentes velocidades de agitación para el sistema reactivo ácido cítrico (CA) – butanol (BtOH)	44
Figura 3.4. Cambio de concentración del AC y del TBC con respecto tiempo en la esterificación de ácido cítrico con butanol, utilizando diferentes tamaños de partícula (dp) de catalizador Amberlyst 70.	45
Figura 3.5. Esquema de equipo usado para los experimentos de equilibrio químico	47

---

Figura 3.6. Constante de equilibrio químico en fracciones molares ( $K_{EQ}$ ) para cada uno de los pasos de esterificación en la producción de <i>TBC</i> a diferentes temperaturas	48
Figura 3.7. Resultados de solubilidad del ácido cítrico en 1-butanol	49
Figura 3.8. Velocidad inicial de reacción del <i>CA</i> con <i>BtOH</i> para diferentes concentraciones de catalizador.	50
Figura 3.9. Esterificación autocatalítica del <i>CA</i> y <i>BtOH</i>	51
Figura 3.10. Pareto del conjunto de datos cinéticos experimentales respecto de los calculados con el modelo regresado, en la esterificación del ácido cítrico y 1-butanol catalizado con ácido metanosulfónico	56
Figura 3.11. Pareto del conjunto de datos cinéticos experimentales respecto de los calculados con el modelo regresado, la esterificación del ácido cítrico y 1-butanol catalizado con Amberlyst 70	56
Figura 3.12. Esterificación catalítica del <i>CA</i> y <i>BtOH</i>	57
Figura 4.1. Diagrama esquemático de equipos utilizados para la esterificación del ácido cítrico y butanol en la escala industrial.	61
Figura 4.2. Algoritmo para la determinación del volumen de agua extraída ( <i>Mx</i> ) durante la reacción de esterificación del ácido cítrico y butanol en el proceso a escala industrial	64
Figura 4.3. Perfil de temperatura (—) y curva de volumen de agua extraído (—) en la reacción para un lote de producción de <i>TBC</i> en la escala industrial	65
Figura 4.4. Perfil de composiciones de las especies reaccionantes del sistema <i>AC-BtOH</i> y perfil de acidez cítrica %m/v	67
Figura 4.5. Perfiles de composición y de acidez cítrica para la reacción de esterificación del ácido cítrico y butanol, empleando como catalizador el <i>AMS</i> para el estudio de sensibilidad	70
Figura 4.6. Pureza del <i>TBC</i> a las 22 horas de reacción del ácido cítrico con butanol, variando la masa de catalizador adicionado a la mezcla	72
Figura 4.7. Pureza de <i>TBC</i> en la reacción de esterificación del ácido cítrico con butanol, empleando 40 kg de catalizador a diferentes tiempos de adición	74
Figura 4.8. Pureza del <i>TBC</i> en la reacción de esterificación del ácido cítrico con butanol, empleando diferentes adiciones de butanol al inicio de la etapa de esterificación	75
Figura 4.9. Pureza del <i>TBC</i> en la reacción de esterificación del ácido cítrico con butanol, adicionando 2000 L de butanol en diferentes tiempos durante la etapa de esterificación	76

## Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2.1. Programación del gradiente para la fase móvil en el análisis por HPLC	20
Tabla 2.2. Parámetros de interacción binaria para par de componentes en la forma $\tau_{ij}=\exp(A_{ij}+B_{ij}/T)$	28
Tabla 2.3. Parámetros cinéticos ajustados para las reacciones Autocatalíticas del sistema <i>CA-EtOH</i>	29
Tabla 2.4. Parámetros cinéticos ajustados para las reacciones de los Sistemas Homogéneo y Heterogéneo	33
Tabla 3.1. Programación del gradiente para la fase móvil en el análisis por cromatografía HPLC extendida a 30 minutos	41
Tabla 3.2. Condiciones para el estudio de los equilibrios químicos para la reacción de esterificación del <i>CA</i> y <i>BtOH</i>	47
Tabla 3.3. Parámetros cinéticos ajustados para las reacciones Autocatalíticas del sistema <i>CA-BtOH</i>	54
Tabla 3.4. Parámetros cinéticos ajustados para las reacciones de los Sistemas Homogéneo y Heterogéneo	55
Tabla 4.1. Condiciones de operación de la etapa de dilución para el estudio de sensibilidad	68
Tabla 4.2. Condiciones de operación de la etapa de esterificación para el estudio de sensibilidad	69
Tabla 4.3. Variables manipuladas en el tanque de dilución para el análisis de sensibilidad	71
Tabla 4.4. Resultados de las principales variables de seguimiento al final de la etapa de esterificación (t = 22 horas), variando la masa de catalizador adicionado	73
Tabla 4.5. Resultados de las principales variables de seguimiento al final de la etapa de esterificación (t=22 horas), variando el tiempo de adición del catalizador	73
Tabla 4.6. Variables manipuladas en el reactor de esterificación para el análisis de sensibilidad	74
Tabla 4.7. Resultados de las principales variables de seguimiento al final de la etapa de esterificación (t=22 horas), variando el volumen de butanol al inicio de la etapa de esterificación	75
Tabla 4.8. Resultados de las principales variables de seguimiento al final de la etapa de esterificación (t=22 horas), variando el tiempo de adición de 2000 L de butanol en diferentes tiempos durante la etapa de esterificación	76

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
$a$	Actividad química	
$A_{ij}$	Parámetro de interacción binaria i-j	
$B_{ij}$	Parámetro de interacción binaria i-j	K
$C$	Concentración	Mol/L
$dt$	Paso de integración, delta de tiempo	min
$E_a$	Energía de Activación	J/mol
$F_{min}$	Función de minimización	
$K$	Constante de Equilibrio de adsorción química	
$k_{Auto}$	Factor de Velocidad autocatalítica	1/s
$k_{cat}$	Factor de Velocidad catalítica	1/(%p/p cat).s
$k_{o,Auto}$	Coeficiente pre-exponencial del factor de velocidad autocatalítica	1/s
$k_{o,cat}$	Coeficiente pre-exponencial del factor de velocidad catalítica	1/(%p/p cat).s
$k_d$	Factor de velocidad de devuelta	Mol/L.s
$K_{EQ}$	Constante de Equilibrio químico	
$k_f$	Factor de Velocidad de formación	Mol/L.s
$k_{fo}$	Factor preexponencial de la velocidad de formación	Mol/L.s
$Ma$	Volumen de agua en la mezcla	L
$m_{cat}$	Masa de catalizador	kg
$Mx$	Masa de agua extraída	kg



<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>	<b>Unidad SI</b>
$N_T$	Moles totales de mezcla reactiva	Mol
$N_x$	Moles de agua extraída	Mol
$r$	Velocidad de reacción	1/min
$r_o$	Velocidad inicial de reacción	1/min
$r^*$	Velocidad de reacción	Mol/L.s
$R$	Constante de los gases ideales (8,314)	J/mol.K
®	Marca Registrada (en inglés, ™)	
$t$	Tiempo	s, min, h
$t_{adB}$	Tiempo de adición de 2000 L de butanol	h
$t_{cat}$	Tiempo de adición del catalizador	h
$t_f$	Tiempo final	min
$t_o$	Tiempo inicial	min
$T$	Temperatura	K (o °C)
$V$	Volumen	mL (o L)
$V_{adB}$	Volumen adicional de butanol a $t=0$	L
$V_d$	Velocidad de devuelta	Mol/L.s
$V_f$	Velocidad de formación	Mol/L.s
$w_{Cat}$	Carga de catalizador	kg catalizador / kg mezcla reactiva
$x$	Composición fracción molar	Mol/mol
$x_{acid}$	Concentración de grupos ácidos	Mol/mol

## Símbolos con letras griegas

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>	<b>Unidad SI</b>
$\tau_{i\varphi}$	Parámetro de interacción binaria modelo UNIFAC	

## Subíndices y Superíndices

**Subíndice    Término**

---

Auto	Autocatalítico
CAo	Concentración inicial de ácido cítrico
Cat	Catalítico o catalizador
calc	Calculado
exp	Experimento o experimental
$m_j$	Exponente de la concentración molar de la especie j

**Abreviaturas****Abreviatura    Término**

---

AMS	Ácido Metanosulfónico
APTS	Ácido para-Toluensulfónico
ATBC	<i>Acetyl Tri-1-butyl citrate</i> (Citrato de Tributilo Acetilado)
BtOH	Butanol
CA	<i>Citric Acid</i> (Ácido Cítrico)
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
C2	Cadena de 2 Carbones

**Abreviatura Término**

---

C3	Cadena de 3 Carbones
C13	Cadena de 13 Carbones
C18	Cadena de 18 Carbones
DAD	Detector por Arreglo de Diodos
DBC	<i>Dibutyl Citrate</i> (Citrato de dibutilo)
DEC	<i>Diethyl Citrate</i> (Citrato de dietilo)
DOA	<i>Di-isoctyl Adipate</i> (adipato de diisocilo)
DOTP	<i>Di-isoctyl Terephthalate</i> (tereftalato de dioctilo)
EtOH	Etanol
GRAS	<i>Generally Recognized As Safe</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografía Líquida de Alta precisión)
H <sub>2</sub> O	Agua
MBC	<i>Monobutyl Citrate</i> (Citrato de monobutilo)
MEC	<i>Monoethyl Citrate</i> (Citrato de monoetilo)
min	Minuto(s)
NC	Número de especies cítricas
pH	Potencial de hidrógeno
PVC	<i>Polyvinyl Chloride</i> (Cloruro de polivinilo)
rpm	Revoluciones por minuto
TBC	<i>Tri-1-butyl citrate</i> (Citrato de Tributilo)

**Abreviatura Término**

---

*TEC* *Triethyl citrate* (Citrato de Trietilo)

# Introducción

El citrato de trietilo y el citrato de tri-1-butilo (*TEC* y *TBC*, respectivamente según sus siglas en inglés) son compuestos químicos empleados como agentes plastificantes, los cuales al ser mezclados a un polímero, le otorgan mayor flexibilidad a este material [1,2]. El plastificante es un aditivo que se utiliza en mayor porcentaje en la composición de un plástico; por ejemplo en el caso del PVC flexible, el contenido de plastificante puede llegar hasta el 30% del peso total [3]. Esto hace que los plastificantes sean uno de los ingredientes más importantes en un polímero. En el mundo, el mercado de los plastificantes es diversificado y depende de su aplicación en los diferentes materiales poliméricos, en el que son destacados los ésteres del ácido ftálico. Según reportes en la literatura, el consumo de plastificantes fue de cerca de 7,45 millones de toneladas en el 2018 [4], donde el 65% le corresponde a los ésteres del ácido ftálico [5]. La razón del éxito de los ftalatos desde su aparición a principios del siglo XX radica en su buen desempeño en los productos fabricados a base de PVC, su bajo costo y su buen rendimiento por unidad de masa [6].

Los ftalatos son derivados de la industria petroquímica, pues son obtenidos en la esterificación del ácido o el anhídrido ftálico con alcoholes de diferente peso molecular (C3 hasta C13) [2]. A pesar del buen desempeño de los ftalatos, estos presentan un gran problema a causa de su toxicidad. Según estudios realizados, los investigadores han encontrado que los ésteres del ácido ftálico son agentes disruptores del sistema endocrino y tienen potencial para ser compuestos carcinogénicos [7–10]. Esto implica un grave riesgo a la salud pública, debido a que muchos de los plastificantes comerciales, son encontrados en productos de uso cotidiano (envolturas y recipientes de alimentos),

juguetes para niños, equipamiento médico, cosméticos y medicamentos [6,11]. A esto, se le añade el hecho que los agentes plastificantes solo interactúan de manera física con los polímeros. Esto quiere decir que pueden migrar desde los envases o contenedores plásticos hacia los líquidos que entran en contacto con el material, ya sea durante el uso o después de su disposición final en rellenos sanitarios. En este último caso, los ftalatos se pueden lixiviar hacia fuentes de agua [12], contribuyendo a la contaminación de recursos acuíferos.

Debido a los impactos negativos de los ftalatos, en los últimos años ha comenzado a buscar alternativas. Esto es evidenciado en el aumento de la demanda de los plastificantes no-ftálicos, la cual ha aumentado continuamente desde el año 2010, y se espera que siga creciendo hasta el 2022 [13]. Entre las diferentes opciones, se ha encontrado que los esterres del ácido cítrico son plastificantes con potencial para reemplazar a los ftalatos, debido a que son seguros biodegradables, biocompatibles y ambientalmente amigables. Los citratos son compuestos obtenidos por la esterificación del ácido cítrico con alcoholes de diferente tamaño (desde C2 hasta C18) [14]. La producción de los citratos es realizada con catalizadores ácidos y con exceso de alcohol por encima de la relación mínima de 3:1, teniendo en cuenta los tres grupos acilo del ácido cítrico. Este exceso es requerido para solubilizar los cristales del ácido sólido y para superar las limitaciones del equilibrio químico. Debido a que el grupo hidroxilo remanente después de la esterificación de la matriz cítrica es inestable con la temperatura, y tiende a interactuar con el agua, en la mayoría de plastificantes comerciales es necesario la esterificación de este grupo. Esta última etapa se hace por acetilación con anhídrido acético o butírico [15], obteniendo los citratos de uso más común, a decir: acetil citrato de tri-n-butilo (e.g Citroflex A-4), acetil citrato de tri-n-hexilo (Citraflex A-6) y n-butil citrato de tri-n-hexilo (Citraflex B-6)<sup>1</sup>. Estos citratos son excelentes agentes de plastificación para el PVC y los acetatos de celulosa, son de alta eficiencia, biodegradables y, debido a que son seguros, pueden ser utilizados en aplicaciones médicas, farmacéuticas, de alimentos, de bebidas y cosméticos [1,6,11,16]. También, los citratos presentan aplicaciones en resinas acrílicas, polímeros celulósicos, acetatos de vinilo, nitrocelulosa y en co-polímeros del PVC [15]. Si bien son

---

<sup>1</sup> La nomenclatura A y B en los productos citroflex indica el grupo acilo que ha sustituido el grupo *hidroxilo* (-OH) del ácido cítrico. A: acetilo o acetil, B: n-butanoilo o n-butil. El número seguido de la letra indica el número de carbonos de los alcoholes que han esterificado al ácido cítrico.

similares en desempeño a los ftalatos, en general, los citratos tienen menor permanencia en los polímeros, son más volátiles y más sensibles al agua y el costo de su producción es más elevado que el DOP<sup>2</sup> [1,11,15].

En Colombia, las materias primas empleadas para producir el *TEC* y *TBC*, son obtenidas o se pueden obtener de la cadena agroindustrial de la caña de azúcar. Por una parte, el ácido cítrico es producido por la empresa Sucroal S.A., a partir de la fermentación de azúcar, mientras que el etanol es fabricado por diferentes empresas a través de la fermentación de jugos de caña o melazas. Si bien el butanol es derivado petroquímico, su producción por métodos biológicos a partir de azúcar está ampliamente documentada. De esta manera, la producción de citratos aporta a la consolidación de la cadena productiva del cultivo de caña de azúcar en el país. Además, la generación de productos de mayor valor agregado permite proteger la producción local del ácido cítrico. Este producto está amenazado por las importaciones del mercado de China, quien para el 2016 contaba con el 67% del mercado [17]. La posición dominante de China le ha permitido utilizar prácticas de “dumping”, lo que ha conllevado al cierre de varias plantas de producción del ácido cítrico alrededor del mundo en los últimos años [18]. Aunque algunos países productores han contemplado diversas estrategias para proteger su producción de ácido cítrico, (por ejemplo, aranceles *antidumping*), la sostenibilidad de esta industria en el largo plazo solo se garantiza con la generación de productos de mayor valor agregado [19], tal como lo son los citratos plastificantes.

Los procesos convencionales de producción de citratos, implican el uso de reactores de tanque agitado en operación por lotes o continua, empleando catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos [16]. El uso de los catalizadores homogéneos permite lograr mayores conversiones en menores de tiempo de operación, sin embargo, es necesario que los equipos sean resistentes a la corrosión (ejemplo: superficies vidriadas) y deben ser neutralizados durante la separación de los ésteres. Entre los catalizadores homogéneos normalmente empleados para las reacciones de esterificación se pueden mencionar los ácidos minerales (como el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico) y los ácidos orgánicos fuertes (el AMS: ácido metanosulfónico y el APTS: ácido p-toluensulfónico) [20].

---

<sup>2</sup> Ftalato de Dioctilo, producto estrella de los ftalatos plastificantes

Alternativamente, el proceso puede utilizar catalizadores heterogéneos (como las resinas de intercambio catiónico, carbón o zirconia sulfonada, heteropoliácidos, etc.), pero estos presentan una menor actividad respecto a los catalizadores homogéneos. La ventaja principal de los catalizadores heterogéneos en este caso es su menor corrosividad y la fácil separación del sistema reactivo por filtración o decantación [16].

A pesar de que la producción de citratos es llevada a cabo a escala industrial hace décadas, hay muy poca información disponible en la literatura abierta para adelantar el diseño conceptual del proceso. En general, la información disponible es enfocada en describir las condiciones de operación típicas y en evaluar catalizadores no convencionales [12]. Debido a esto, es necesario realizar el estudio cinético de la reacción, de los equilibrios de fase y de las propiedades termodinámicas y de transporte en el sistema de reacción. Esta información es fundamental para realizar la tarea de diseño y optimización de procesos en la producción de citratos. En esta dirección, este trabajo se enfoca en el estudio de la cinética de esterificación en la producción de citratos plastificantes. En particular, el trabajo estudia las reacciones de producción de trietil citrato y tri-1-butil citrato, empleando dos catalizadores diferentes en cada caso: ácido metanosulfónico (AMS) y la resina de intercambio iónico Amberlyst 70®.

El estudio del AMS como catalizador es considerado en el presente estudio debido a que este es actualmente utilizado en la producción de *TEC* y *TBC* por parte de la empresa Sucroal S.A.<sup>3</sup>. Esto permitirá realizar un modelamiento del proceso actual, para su mejoramiento y posible optimización. Dicha cinética no había sido reportada en la literatura abierta hasta la realización de este trabajo. El estudio cinético con la resina Amberlyst 70® es realizado teniendo en cuenta que es estable a mayores temperaturas que las resinas tradicionales (> 120 °C), tiene acidez fuerte y ha demostrado su eficiencia como catalizador en diversas reacciones de esterificación [20–24]. Según el fabricante, la resina Amberlyst 70® es estable a temperaturas hasta de 190°C [24], lo que permite explorar un amplio rango de temperaturas de operación en la esterificación del ácido cítrico. El único estudio cinético

---

<sup>3</sup> Empresa nacional ubicada en el municipio de Palmira – Valle de Cauca. Es una de las principales productoras de los citratos plastificantes en el país.



en la producción de citratos con resinas de intercambio se reportó para la producción del *TEC*, empleando Amberlyst 15® como catalizador [16,25].

El estudio cinético de las reacciones se realizó en la escala de laboratorio, utilizando reactores enchaquetados, con control de velocidad de agitación y ajuste de temperatura por medio recirculación de aceite térmico. El seguimiento de la reacción se realizó tomando muestras de la mezcla reactiva a intervalos de tiempo definidos por un total de ocho horas de operación. Las muestras fueron analizadas por cromatografía líquida para lo cual fue necesario desarrollar y estandarizar una técnica previamente estandarizada. Los datos experimentales fueron, posteriormente, utilizados para regresar los modelos cinéticos de reacción en la producción de *TEC* y *TBC*. Finalmente, se realizó la validación del modelo cinético comparando con los datos recolectados del proceso de producción de *TBC* en la planta de producción de Plastificantes de Sucroal S.A. Una vez verificado el adecuado ajuste del modelo, se plantean alternativas de proceso para mejorar su desempeño. Dichas alternativas tienen como propósito mejorar las etapas de disolución de ácido y de esterificación, reducir los tiempos de operación, maximizar el uso de las materias primas y reducir los costos de producción.



# 1. GENERALIDADES

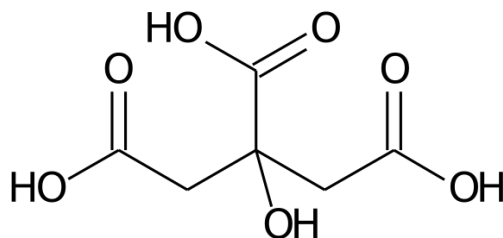
## 1.1 Agentes Plastificantes

Los plastificantes son compuestos químicos orgánicos (principalmente ésteres) con baja presión de vapor y químicamente inertes, aplicados como aditivos a materiales poliméricos para incrementar su flexibilidad, manejo y plasticidad [2, 3]. Además, la adición de plastificantes genera algunos cambios del tipo físico-químico a los polímeros tales como la disminución de la viscosidad del polímero fundido, decrecimiento de la temperatura de transición del polímero, y la modificación del módulo de elasticidad del producto [11].

En el mercado actual, es posible encontrar más de 300 tipos de agentes plastificantes los cuales pueden ser usados en diferentes tipos de polímeros. Entre estos, alrededor de 100 compuestos son los de mayor uso comercial [2]. Los plastificantes más conocidos son los del tipo ftalato (como el DOTP), los adipatos (como el DOA), los trimelitados, los maleatos, sebacatos, benzoatos, aceites vegetales epoxidados, sulfonamidas, fosfatos orgánicos, poliéteres, los citratos y acetyl citratos. En particular este trabajo se enfoca en la producción de ésteres de ácido cítrico.

## 1.2 Ácido Cítrico

El ácido cítrico,  $C_6H_8O_7$ , es un ácido tricarboxílico hidroxilado cuyo peso molecular es 192,13 g/mol y nomenclatura IUPAC es ácido 2-hidroxipropano 1,2,3-tricarboxílico. Su estructura molecular es:



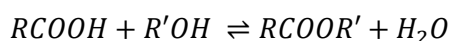
**Figura 1.1. Estructura molecular del ácido cítrico**

El ácido cítrico fue aislado y cristalizado por primera vez en 1784 por Sheele, quien lo precipitó como citrato de calcio por adición de hidróxido de calcio al jugo de limón. Sin embargo, la presencia de tres grupos carboxílicos y un grupo hidroxilo fueron solo reconocidos por Liebig en 1838. En la escala industrial, el ácido cítrico fue inicialmente producido a partir del jugo de lima por precipitación en forma de citrato de calcio, alrededor de 1860 en el Reino Unido. Posteriormente este mismo método fue implementado en Francia, Alemania y Estados Unidos alrededor de 1880. Solo fue hasta 1923 que el ácido cítrico se pudo producir satisfactoriamente por medio de la fermentación de carbohidratos empleando el hongo *Aspergillus niger*. A partir de este momento se implementó la producción fermentativa utilizando diferentes sustratos y microorganismos [26].

El ácido cítrico es un sólido incoloro, inodoro y con un agradable y fuerte sabor ácido, y comercialmente se encuentra en la forma monohidrato o anhídrido (puro). El ácido cítrico anhídrido presenta un punto de fusión de 153°C y una densidad relativa al agua de 1,665. A 175°C el ácido cítrico se descompone en ácido aconítico, anhídrido itacónico, ácido itacónico, y anhídrido citracónico, en un proceso de descarboxilación que libera agua y dióxido de carbono. Es altamente soluble en agua y en etanol, y ligeramente soluble en otros solventes [26]. Industrialmente, el ácido cítrico es usado principalmente como acidulante en bebidas y alimentos, ya sea de manera pura o como una sal de sodio o de potasio. Otros usos importantes son como agente antioxidante en la producción de aceites vegetales, y como preservante para frutas y vegetales frescos congelados. También es usado como aditivo en detergentes y como materia prima para producir ésteres [26].

## 1.3 Esterificación

La esterificación es el proceso de reacción de un ácido carboxílico (RCOOH) con un alcohol (R'OH), en el que se produce un compuesto principal denominado éster (RCOOR') y como subproducto se genera agua. La esterificación es una reacción reversible, por lo que, dependiendo de la concentración de los reactivos y productos, la reacción puede ir dirigida hacia a la derecha o hacia la izquierda, como se muestra en la siguiente expresión:



Una vez las velocidades de esterificación (directa) y de hidrólisis (inversa) se igualan, la reacción llega el Equilibrio Químico, como se describe en la Ec. 1.1.

$$V_f = V_d = k_f[RCOOR'][H_2O] = k_d[RCOOH][R'OH] \quad (1.1)$$

La relación de las constantes cinéticas permite calcular la constante de equilibrio  $K_{EQ}$ , como se describe en la Ec. 1.2.

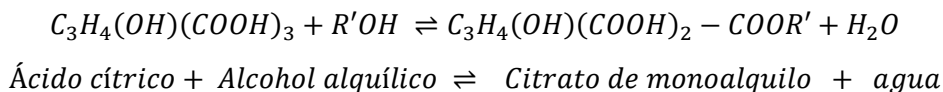
$$K_{EQ} = \frac{[RCOOR'][H_2O]}{[RCOOH][R'OH]} = \frac{k_d}{k_f} \quad (1.2)$$

La constante de equilibrio es dependiente de la temperatura y esta depende del calor de reacción como se describe en la ecuación de *Van't Hoff*. Por lo general, las reacciones de esterificación son ligeramente endotérmicas, por lo que se favorece a mayores temperaturas.

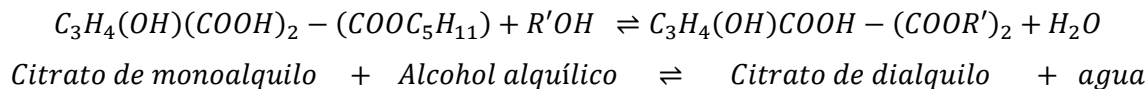
### 1.3.1 Esterificación del ácido cítrico

Según la estequiometría de la reacción, para lograr una esterificación completa son necesarios 3 moles de alcohol por mol de ácido. De esta manera, la esterificación ocurre por sustituciones sucesivas de los tres grupos acilo; en primera instancia es producido el citrato de monoalquilo, para luego dar lugar a la formación del citrato de dialquilo, y este a su vez es esterificado para formar el citrato de trialquilo. Los pasos sucesivos de la reacción son presentados a continuación:

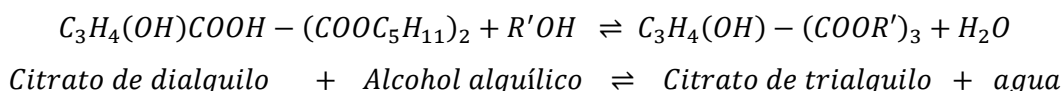
PASO 1:



PASO 2:



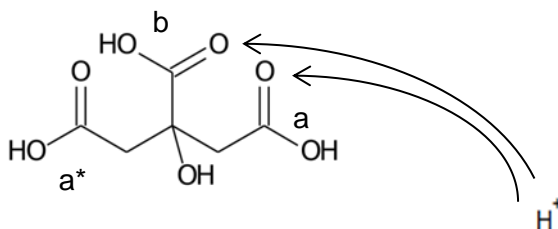
PASO 3:



Cada una de las etapas de la reacción es promovida por un catalizador ácido y el mecanismo de cada una se describe a continuación

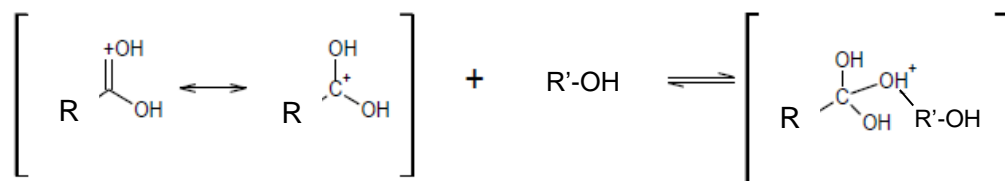
### 1.3.2 Mecanismo de reacción

- 1) Protonación de un grupo ácido. Este paso se da en los acilos adjuntos a los carbonos secundarios, o en el grupo acilo central (grupo ácido "b"):



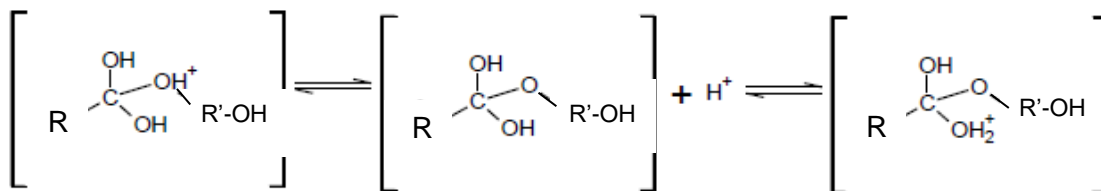
**Figura 1.2. Protonación del ácido cítrico**

- 2) Cambio de la hibridación del grupo carbonilo (C=O) protonado de sp<sup>2</sup> a sp<sup>3</sup>, por medio del ataque nucleófilo del alcohol:



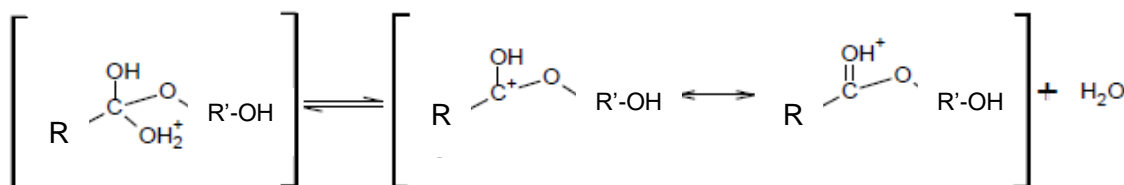
**Figura 1.3. Hibridación del grupo carbonilo del ácido**

3) Migración del protón inestable a un sitio más electronegativo:



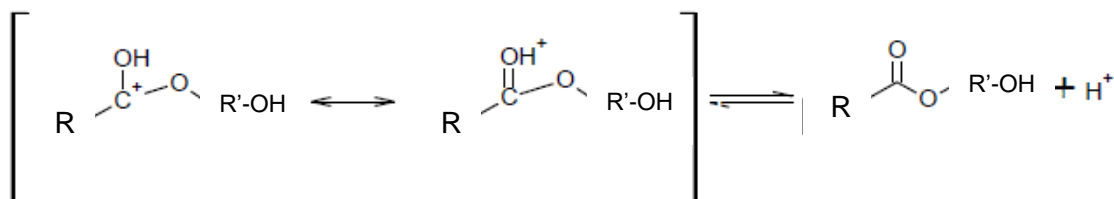
**Figura 1.4. Migración del hidrogenión al dipolo más negativo**

4) Liberación de una molécula de agua:



**Figura 1.5. Liberación del agua en la producción de un éster**

5) Liberación del Protón, finalización del mecanismo de reacción. El protón liberado está disponible para iniciar la protonación de otra molécula de ácido:



**Figura 1.6. Liberación del protón**

- 6) Protonación del segundo grupo ácido, inicio de esterificación del mono-éster. Se repiten los pasos del 1-5.
- 7) Protonación del último grupo ácido. Esterificación del di-éster; se repiten los pasos del 1-5.

### 1.3.3 Reacciones colaterales

Entre los productos colaterales del sistema reactivo son destacados los éteres producidos por deshidratación del alcohol en medio ácido, la forma polimérica del ácido cítrico, y la descarboxilación térmica de los grupos acilo. La formación de dietil éter se ha reportado en la producción de citrato de trietilo, y esto ocurre principalmente a altas temperaturas [16]. La polimerización es debida por efecto de la presencia de un grupo hidroxilo en la estructura del ácido, el cual puede dar lugar a la formación de un poliéster; esto es posible a altas temperaturas. La descarboxilación ocurre a temperaturas por encima de 140 °C, donde es generado productos coloreados que dañan las propiedades sensoriales del plastificante.

En este caso es de esperar que las reacciones colaterales no se den teniendo en cuenta que:

- 1) Para que se favorezca la deshidratación se requieren altos contenidos de catalizador ácido, y en la formación de citratos el catalizador se mantiene a bajas concentraciones.
- 2) Para que se dé la formación de poliéster se requiere que la actividad química del hidroxilo presente en el ácido del cítrico sea mayor que la del alcohol en exceso. Este no es el caso pues el alcohol tiene más movilidad, se encuentra en mayor proporción.



## 1.4 Catalizadores

En las reacciones de esterificación se emplean tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos, de carácter ácido. En general, los ácidos fuertes tipo Bronsted son mejores catalizadores para la reacción.

### Ácidos minerales

Los más empleados son el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácidos polifosfóricos y los ácidos mezclados. La desventaja de emplear ácidos minerales como catalizadores es que promueven las reacciones de deshidratación, isomerización o polimerización, al mismo tiempo que la reacción de interés. Igualmente, estos catalizadores generan oscurecimiento del producto debido a reacciones de oxidación y descarboxilación. Los ácidos orgánicos sulfonados, tales como el ácido p-toluensulfónico (APTS) o el ácido metanosulfónico (AMS), son ampliamente usados a una escala mayor gracias a su menor carácter corrosivo [20,27].

### Resinas de Intercambio Iónico

Estos son catalizadores heterogéneos conformados por estructuras entrecruzadas y sulfonadas de estireno-divinil benceno. La matriz polimérica es generalmente macroporosa, y resisten temperaturas hasta 130 °C. Aunque su costo es elevado en comparación a los ácidos minerales, tienen la facilidad de poder ser recuperadas, y regeneradas, por lo que tienen una elevada vida útil en operación [27,28].

## 1.5 Velocidad de Reacción

El diseño de los equipos de proceso, específicamente de los reactores, requiere de modelos que describan la cinética de la reacción química y su dependencia con las variables de operación (i.e. temperatura, concentración, carga de catalizador, presión, etc.). El conocimiento de la cinética permite definir el tamaño del reactor y las condiciones de operación que maximicen la productividad del sistema. Igualmente, estos modelos permiten estimar el tiempo de operación requerido para una conversión específica, bajo

condiciones de operación por lotes. El modelo cinético es una expresión matemática empírica que describe la productividad del producto de interés con el tiempo. Esta expresión involucra parámetros (como la constante específica de reacción, orden de reacción, constante de equilibrio, constantes de adsorción, etc.) que determinan la dependencia con la temperatura, la concentración de catalizador, y la proporción de alimentación de los reactantes (Jiménez R., 2011).

Generalmente la ecuación de velocidad de reacción de esterificación es directamente proporcional a la concentración de iones hidrógenos o grupos ácidos del catalizador, así como la concentración del ácido y el alcohol. El efecto no lineal de la temperatura es descrito a través de expresiones del tipo Arrhenius. Teniendo presente lo anterior, existen diversos modelos para describir la cinética de esterificación. Entre estos son mencionados:

#### 1) *Ley de potencias*

Es el modelo cinético más simple, y es representado como la productoria de las concentraciones de los reactantes elevadas a un exponente ( $m_j$ ). Este corresponde al orden de la reacción con respecto a la especie  $j$ :

$$r^* = k_{fo} e^{\frac{-E_a}{RT}} \prod_{j=1}^n C_j^{m_j} \quad (1.3)$$

Donde:  $k_{fo}$  es el factor de frecuencia y  $E_a$  es la energía de activación. Este modelo cinético supone que  $k_{fo}$  y  $E_a$ , son solo funciones del catalizador y el sistema reaccionante. Aunque esta expresión es una de las más usadas, con frecuencia no es capaz de describir adecuadamente las reacciones promovidas por catalizadores heterogéneos [29].

#### 2) *Modelo Pseudohomogéneo*

El modelo pseudohomogéneo de solución ideal, tiene la forma de los modelos de ley de potencias y es expresado en términos de la concentración de los componentes. En este caso, es asumido que el volumen de la reacción es completamente homogéneo, así haya presencia de catalizador sólido. En el modelo pseudohomogéneo con solución no-ideal, la

cinética se expresa en términos de la actividad de las sustancias involucradas, con lo que se logra un mejor ajuste para sistemas altamente no ideales.

$$r^* = k_{fo} e^{\frac{-Ea}{RT}} \left[ C_{\text{ácido}} C_{\text{alcohol}} - \frac{C_{\text{éster}} C_{\text{agua}}}{K_{eq}} \right] \quad (1.4)$$

### 3) Modelo LHHW

El modelo de Lagmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), es basado en la descripción del mecanismo de la reacción catalítica heterogénea a través de una secuencia de pasos (es decir, adsorción de todos los reactantes, reacción superficial, desorción). En general, la expresión cinética representa el paso controlante de dicha secuencia de etapas. En el caso de las reacciones de esterificación, la reacción superficial entre las moléculas adsorbidas es considerado el paso limitante [30].

$$r = \frac{k_{fo} e^{\frac{-Ea}{RT}} \left[ a_{\text{ácido}} a_{\text{alcohol}}^3 - \frac{a_{\text{éster}} a_{\text{agua}}^3}{K_{eq}} \right]}{(1 + K_{\text{ácido}} a_{\text{ácido}} + K_{\text{alcohol}} a_{\text{alcohol}} + K_{\text{agua}} a_{\text{agua}} + K_{\text{éster}} a_{\text{éster}})^n} \quad (1.5)$$

### 4) Modelo de Eley-Rideal

El modelo tipo Eley-Rideal supone como paso controlante en la expresión de velocidad es la reacción superficial entre una especie adsorbida y un reactante no adsorbido de la fase líquida.

$$r = \frac{k_{fo} e^{\frac{-Ea}{RT}} \left[ a_{\text{ácido}} a_{\text{alcohol}}^3 - \frac{a_{\text{éster}} a_{\text{agua}}^3}{K_{eq}} \right]}{(1 + K_{\text{ácido}} a_{\text{ácido}} + K_{\text{alcohol}} a_{\text{alcohol}} + K_{\text{agua}} a_{\text{agua}})^n} \quad (1.6)$$



## 2. ESTUDIO CINÉTICO DE LA PRODUCCIÓN DEL CITRATO DE TRIETILO

NOTA: Este capítulo corresponde al resumen y traducción del artículo: *Production of triethyl citrate via reactive distillation, and prediction of homogeneous and heterogeneous kinetic parameters*, Osorio, O., Bohórquez, W., Santaella, M., Orjuela, A. 2019. Dicho documento se encuentra en evaluación para publicación.

### Resumen

En este capítulo se presenta la cinética de reacción del ácido cítrico con el alcohol etílico para la producción de citrato de monoetilo, dietilo y trietilo. La reacción fue estudiada en un sistema batch isotérmico, realizando experimentos a temperaturas entre 345 K y 393 K, diferentes relaciones iniciales de alimentación de reactantes y varias concentraciones de catalizador. Para el estudio se evaluó el uso de un catalizador homogéneo (ácido metanosulfónico) y de uno heterogéneo (resina Amberlyst 70®). Los datos experimentales fueron medidos con cromatografía líquida *HPLC*, y fueron ajustados a un modelo cinético pseudohomogéneo basado en actividad química. Los coeficientes de actividad química fueron determinados a partir del modelo termodinámico *UNIFAC*. Los parámetros cinéticos encontrados permitieron un buen ajuste de los datos experimentales para los dos tipos de catalizadores evaluados, permitiendo su uso en la simulación y análisis de procesos de producción del citrato de trietilo.

## 2.1 Introducción

El citrato de trietilo (o *TEC* en sus siglas en inglés) es un agente plastificante que puede ser producido completamente a partir de materias primas biobasadas (ácido cítrico y etanol). Este es considerado con un producto “químico verde” debido a su origen renovable, a su baja toxicidad y a su biocompatibilidad [1]. Lo anterior permite que sea empleado como aditivo en materiales usados en la industria farmacéutica y en productos para el cuidado personal [31]. Este producto es considerado un plastificante sustituto potencial para los de origen petroquímico, tales como los ftalatos y adipatos. Estos últimos generan impactos asociados al consumo de recursos fósiles en su fabricación, y a la generación de emisiones de sustancias tóxicas durante su uso y/o tras disposición final [6,32].

En general, la producción a escala industrial del *TEC* es realizado por medio de procesos batch, en reactores de tanque agitado. En estos, el ácido cítrico y el etanol se mezclan y reaccionan a la temperatura de ebullición de la mezcla, con remoción de vapores y adición de etanol. El proceso usa ácidos minerales fuertes (como el sulfúrico, el clorhídrico) como catalizador, no obstante, el uso de este tipo de catalizadores genera problemas de corrosión, reacciones colaterales y además son difíciles de remover de la mezcla reactiva. Por lo anterior, comercialmente se prefieren opciones menos corrosivas como el ácido metanosulfónico (AMS en sus siglas en inglés) o el ácido p-toluensulfónico, los cuales también presentan la dificultad de la separación del producto final. Otra alternativa es el uso de catalizadores heterogéneos, como las resinas de intercambio catiónico, las cuales pueden ser retenidas o separadas fácilmente de la mezcla reactiva. Este tipo de catalizadores ha sido ampliamente reportado para promover reacciones de esterificación en sistemas continuos [16].

Específicamente, Kolah et al [28] y Santaella et al [33] describen el uso de la resina Amberlyst 15 como catalizador para la producción de *TEC* en sistemas de destilación

reactiva. Si bien el uso de la resina Amberlyst 15® en la producción de citratos permite una fácil separación y reutilización del catalizador, su actividad es menor y su resistencia térmica es limitada. Por esta razón resulta atractivo evaluar el desempeño de catalizadores heterogéneos con mayor resistencia térmica en las columnas de destilación reactiva, como por ejemplo la resina Amberlyst 70® [24]. Esta resina es fuertemente ácida y soporta temperaturas de hasta 190 °C. Para estimar el posible desempeño de esta resina como catalizador en un sistema de destilación reactiva es necesario determinar el modelo cinético de la reacción. En la literatura no se encuentra información referente al uso de este catalizador en la producción de *TEC*. Por lo anterior, este trabajo desarrolló un estudio cinético de la reacción en la producción de *TEC* usando la resina Amberlyst 70. A modo de comparación, la cinética también se evaluó con AMS que es el catalizador actualmente utilizado en el proceso industrial. El estudio tiene en cuenta el efecto del proceso autocatalítico promovido por la acidez de los grupos acilo del ácido cítrico.

## 2.2 Desarrollo experimental

### 2.2.1 Materiales Primas e Insumos

Para los experimentos fue empleado ácido cítrico anhidro grado alimenticio (99,9%) proveído por Sucroal S.A. (Colombia) y etanol anhidro (99,5% para análisis) comprado a *Panreac* (España). Las purezas de estos compuestos químicos fueron verificadas por cromatografía HPLC y de Gases. El ácido metanosulfónico (98%) fue obtenido de *Alfa Aesar* (Alemania) y la resina de intercambio catiónico Amberlyst 70 fue suministrada por la compañía *DOW Chemical* (EE.UU.). Para los análisis de cromatografía HPLC fueron usados como estándares de cromatografía el citrato de trietilo (98%) y ácido cítrico al 99,9% de la marca *Sigma-Aldrich* (EE.UU.). Como fase móvil para la cromatografía fue usado acetonitrilo Grado HPLC (99,9%, *Panreac* de España) y agua desionizada desgasificada y microfiltrada.

## 2.2.2 Análisis

La cuantificación de los productos de reacción se llevó a cabo por análisis de cromatografía *HPLC* [16], permitiendo la determinación y cuantificación de las especies: ácido cítrico (*CA*), citrato de monoetilo (*MEC*), citrato de dietilo (*DEC*) y citrato de trietilo (*TEC*). Para la técnica de análisis se empleó un equipo *HPLC Dionex-Ultimate 3000*, usando una columna *C-18 fase reversa (Acclaim 120, 3x150 mm, 3µm)*. La temperatura para el análisis fue ajustada a 313 K, y se manejó a 1 mL/min usando un gradiente programado de acetonitrilo /agua (pH de 2,1), como se presenta en la Tabla 2.1. Para la detección fue empleado un Detector por Arreglo de Diodos (*DAD*) en la zona ultravioleta a una longitud de onda de 210 nm.

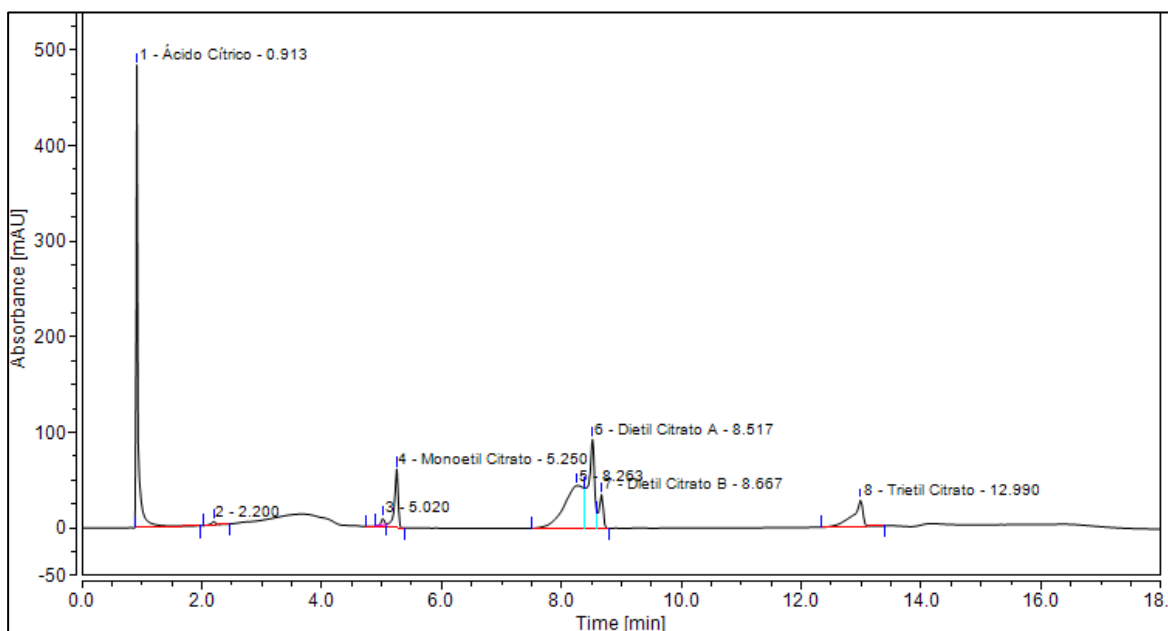
**Tabla 2.1. Programación del gradiente para la fase móvil en el análisis por HPLC**

Tiempo (min)	Acetonitrilo (%v/v)	Agua pH 2,1 (%v/v)
0	0	100
15	45	55
17	0	100
18	0	100

Para la determinación de la curva de calibración se utilizaron patrones de concentración conocida de *CA* y *TEC* diluidos en acetonitrilo. Las muestras fueron inyectadas por triplicado para un factor de respuesta lineal, permitiendo obtener un error relativo máximo en el análisis de +/-0,5%. Para las especies *MEC* y *DEC* no se encontraron disponibles estándares comerciales. Sin embargo, en análisis previos de muestras de mezcla reactiva, permitieron evidenciar la presencia de cuatro picos intermedios entre los tiempos de retención del *CA* y del *TEC*. Los dos picos posteriores al *CA* con tiempos de retención menor a 30 segundos entre ellos correspondían a la presencia de especies isoméricas del *MEC* (Ver Figura 2.1). Por su parte, el otro par de picos cercanos al *TEC*, con una diferencia de tiempo de retención de 1 minuto entre sí, correspondían a los isómeros de *DEC* (Ver Figura 2.1). Para fines de la cuantificación, se consideraron cada par de picos como de un solo componente. Adicionalmente, se analizó que los factores de respuesta para el *CA* y



el *TEC* eran similares, por lo que se ajustaron los factores de respuesta de las especies intermedias. Esto se realizó por interpolación entre el factor de respuesta obtenido con los patrones del *CA* y *TEC*, respecto del peso molecular de las especies cítricas. Esta suposición fue verificada a partir del balance molar de especies cítricas totales, obteniendo un valor constante a lo largo de cada experimento.



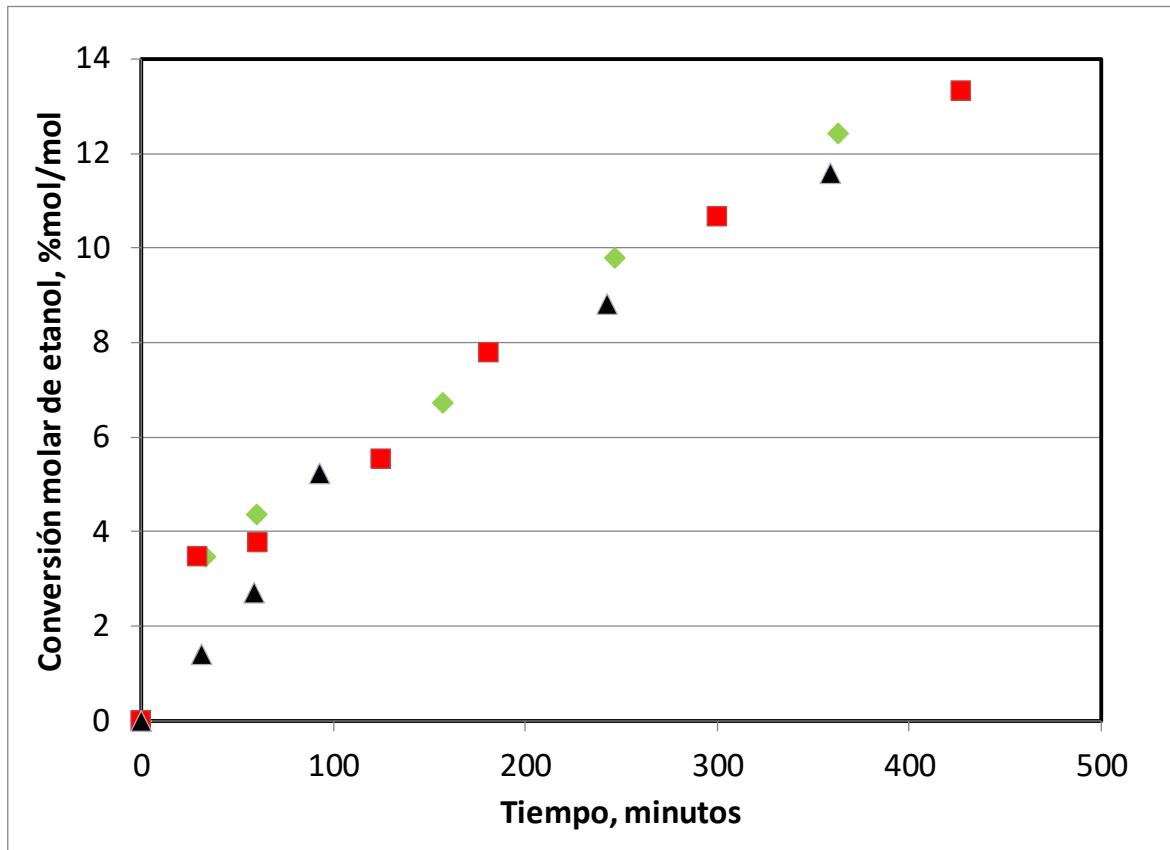
**Figura 2.1. Cromatograma del sistema reactivo ácido cítrico – etanol. Identificación de picos para las especies cítricas**

La determinación de la concentración del etanol (EtOH) y del agua (H<sub>2</sub>O) fue calculada a partir de la estequiometría de la reacción y las moles iniciales (balance). Usando las anteriores consideraciones se logró obtener un error relativo máximo de +/- 5%. Este error relativo fue asumido aceptable debido a la suposición del factor de respuestas de las especies cítricas intermedias.

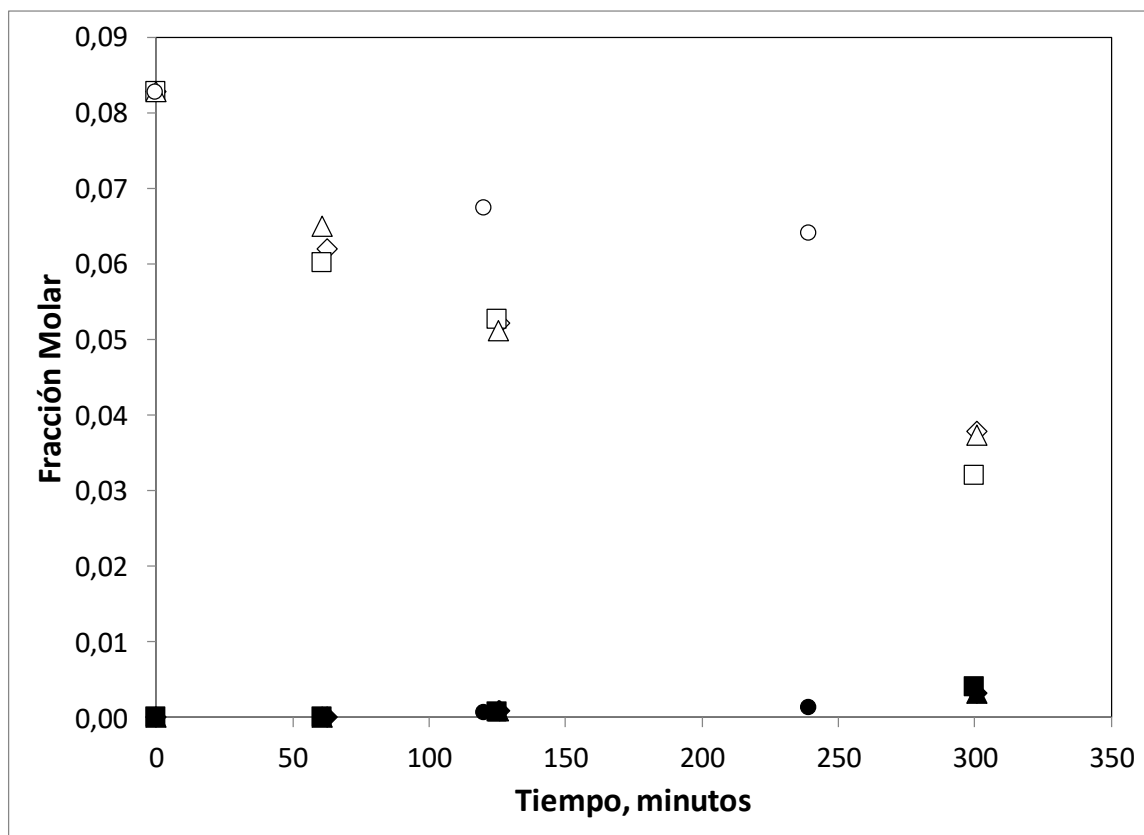
### **2.2.3 Análisis Preliminar del Catalizador Heterogéneo**

Para el uso de la resina de intercambio catiónico Amberlyst 70, esta fue lavada por triplicado usando relaciones volumétricas 1:4 (resina:solvente). Esto se realizó con el objetivo de retirar suciedad proveniente del almacenamiento y el manejo previo. Para el caso de este estudio los solventes utilizados en el lavado fueron agua desmineralizada y alcohol anhidro. Una vez finalizado el lavado, la resina se secó al vacío hasta peso constante, y posteriormente se almacenó en recipientes herméticos dentro del horno a vacío para evitar el contacto con la humedad del ambiente. El detalle del procedimiento de preparación del catalizador se puede consultar en el Anexo A.

Una vez efectuado el procedimiento de alistamiento de la resina, se realizaron diferentes ensayos preliminares para garantizar que la cinética no estaba afectada por fenómenos de transferencia de masa. Inicialmente se determinó la velocidad de agitación requerida para minimizar la resistencia de transferencia de masa externa al catalizador heterogéneo. También, se evaluó el efecto del tamaño de partícula (resina) en la velocidad inicial de reacción, para definir a que condición se puede desprestigiar el efecto de la transferencia de masa interna dentro de las partículas. Los resultados encontrados de estas evaluaciones se pueden observar en las Figuras 2.2 y 2.3.



**Figura 2.2. Conversión de etanol a diferentes velocidades de agitación para el sistema reactivo ácido cítrico (CA) – etanol (EtOH) a 353 K, relación molar de alimentación 1:11 (CA:EtOH) y 2,9% p/p de resina Amberlyst 70 como catalizador (◆, 700 rpm; ■, 898 rpm; ▲, 1200 rpm)**



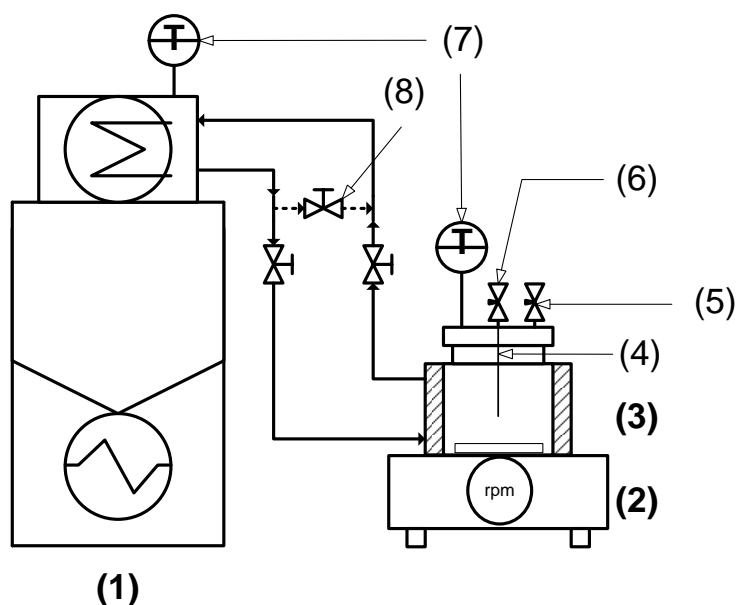
**Figura 2.3. Cambio de concentración del AC y del TEC con respecto tiempo en la esterificación de ácido cítrico con etanol, utilizando diferentes tamaños de partícula (dp) de catalizador Amberlyst 70.**

Ensayo a 353 K, relación molar de alimentación 1:11 (CA:EtOH) y 2,9% p/p de catalizador. (Δ, AC dp = 150 μm; ▲, TEC dp = 150 μm; □, AC dp = 180 μm; ■, TEC dp = 180 μm; ◇, AC dp = 250 μm; ◆, TEC dp = 250 μm; ○, AC dp = 300 μm; ●, TEC dp = 300 μm).

En la Figura 2.2 se puede observar que no hay diferencia apreciable del avance de la reacción a velocidades de agitación por encima de 700 rpm. Por lo anterior, los ensayos cinéticos con catalizador heterogéneo se realizaron con velocidades de agitación de mínimo 800 rpm. Por otro lado, observado el cambio de concentración de CA y TEC para reacciones evaluadas con catalizador heterogéneo, utilizando diferentes diámetros de partícula de resina (Ver Figura 2.3), se verifica que la cinética de reacción no varía para tamaños de partícula entre 150 a 250 μm. Por esta razón, se decidió utilizar para los ensayos cinéticos, diámetros de partícula del catalizador inferiores a 300 μm.

## 2.2.4 Experimentos cinéticos

Los experimentos fueron desarrollados en reactores enchaquetados construidos en acero inoxidable, con capacidad de 100 mL, y en operación batch. El reactor fue equipado con una base para la agitación magnética y con un sistema de circulación de aceite térmico para el control de temperatura (ver Figura 2.4). En la tapa del reactor se contó con un termopozo para la conexión de una sonda de temperatura, y un puerto con válvula para la toma de muestras. A la tubería del toma-muestra se le instaló un microfiltro de acero inoxidable en el extremo sumergido dentro del reactor, para evitar la remoción de resina durante la toma de muestras en la operación.



**Figura 2.4. Diagrama esquemático del equipo utilizado para el desarrollo de los ensayos cinéticos**  
**(1) Baño termostático, (2) Plancha de agitación magnética, (3) Reactor enchaquetado, (4) Puerto para toma de muestras, (5) Venteo, (6) Punto de conexión para jeringa, (7) Sensor de temperatura, (8) *by-pass* línea de circulación de aceite térmico.**

Para los ensayos de reacción con catalizador homogéneo y sin catalizador, cantidades definidas de CA y de EtOH eran adicionadas en el reactor. Posteriormente se cerraba el reactor, y el sistema de agitación magnética era ajustado a 500 rpm por 10 minutos para disolver el ácido en el alcohol a temperatura ambiente. Luego de cumplido el tiempo de

disolución de las materias primas, se hacía recircular aceite térmico por la chaqueta del reactor desde un baño termostático que se encontraba 8 a 10 K por encima de la temperatura definido para el ensayo. La velocidad de agitación fue ajustada a 700 rpm. Una vez la temperatura de la mezcla lograba estar 5 K por debajo de la temperatura deseada para el ensayo, se adicionó el catalizador homogéneo (AMS) (catálisis homogénea) a través del puerto de muestreo del reactor, utilizando una jeringa. En este punto se iniciaba el registro del tiempo para el experimento. El tiempo total de calentamiento de la mezcla reactiva estuvo entre los 10 y 15 minutos.

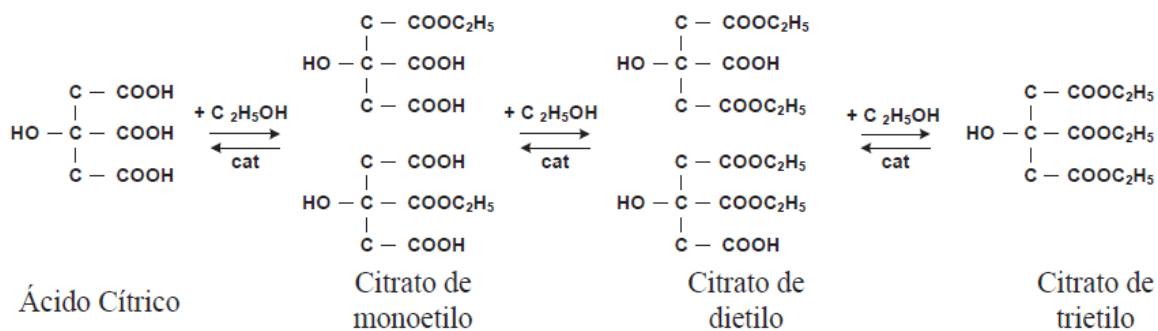
Para los experimentos con catalizador heterogéneo, la resina Amberlyst 70 y los reactantes eran adicionados al mismo tiempo. Una vez era cerrado el reactor, la velocidad de agitación fue ajustada a 700 rpm por 10 minutos para homogenizar el ácido en el alcohol. Posterior a la etapa de calentamiento de la mezcla, y una vez la temperatura alcanzara el valor deseado, la velocidad de agitación era ajustada a 1100 rpm. En este punto se daba inicio al registro del tiempo del experimento.

Para todos los ensayos evaluados, se tomaban muestras de reacción de 0,2 y 0,3 mL, a diferentes intervalos de tiempo. Las muestras tomadas eran almacenadas bajo refrigeración hasta el momento de ser analizadas.

## 2.3 Descripción del Modelo Cinético

Para producir el *TEC* a partir de la esterificación entre el ácido cítrico y etanol, el proceso involucra tres reacciones consecutivas. Tal como se muestra en la Figura 2.5, inicialmente se forma el *MEC*, que se esterifica para producir el *DEC*, el cual nuevamente reacciona con un mol de etanol para generar el *TEC*. Debido a que el ácido cítrico es tricarbóxico, se presentan dos isómeros, tanto para el *MEC* como para el *DEC*. Esto se verifica en el análisis por cromatografía donde se observan un par de picos para cada intermedio de la esterificación (ver Figura 2.1). En la literatura se encuentra que es posible que ocurra la deshidratación térmica del etanol para la producción de dietil éter. Sin embargo, durante el

desarrollo del experimento no se observó su formación debido a que se operó a bajas temperaturas.



**Figura 2.5. Esterificación del ácido cítrico y el etanol**

El sistema reactivo evaluado es altamente no-ideal; se presenta insolubilidad del ácido, inmiscibilidad del éster y el agua, y la azeotropía entre el etanol y el agua. Kolah et al [16] sugieren el uso de un modelo termodinámico que describa esta no idealidad utilizando un modelo de UNIQUAC. Los parámetros de interacción binaria de las especies químicas involucradas se presentan en la Tabla 2.2. Para fines de este desarrollo, se asumió que la fase vapor se comporta como gas ideal. Debido a que el *CA*, *MEC*, *DEC* y *TEC* no se encontró información sobre la curva de presión de vapor, fue necesario estimar los puntos de ebullición a partir del método de estimación de Gani, esto permitió la estimación posterior de los parámetros de la ecuación de la presión de vapor (como la ecuación de Antoine). El conjunto de parámetros de las ecuaciones de Antoine para los componentes involucrados en el sistema reactivo se presenta en el Anexo B.

**Tabla 2.2. Parámetros de interacción binaria para par de componentes en la forma  $\tau_{ij}=\exp(A_{ij}+B_{ij}/T)$**

Par de componentes	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij}$ (K)	$B_{ji}$ (K)
<i>EtOH-H<sub>2</sub>O</i>	2,0046	-2,4936	-728,971	756,948
<i>EtOH-TEC</i>			70,5	-301,6
<i>TEC- H<sub>2</sub>O</i>			-501,8	82,56
<i>CA-EtOH</i>			-139,839	54,177
<i>CA-TEC</i>			90,604	-172,585
<i>CA- H<sub>2</sub>O</i>			92,644	53,676
<i>CA-MEC</i>			28,751	-33,13
<i>CA-DEC</i>			-19,605	-0,897
<i>EtOH-MEC</i>			-79,836	17,574
<i>EtOH-DEC</i>			-135,446	60,371
<i>TEC-MEC</i>			-154,776	107,843
<i>TEC-DEC</i>			-95,921	77,814
<i>H<sub>2</sub>O-MEC</i>			-447,773	263,187
<i>H<sub>2</sub>O-DEC</i>			-336,304	178,184
<i>MEC-DEC</i>			28,784	-34,376

Para el modelamiento de la cinética de esterificación se empleó el modelo pseudohomogéneo, considerando orden igual a uno para cada especie química, y una dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius (Ec. 2.4 y 2.5). Para fines de este estudio se utilizó un término que describe la dependencia lineal respecto de la concentración de catalizador (homogéneo o heterogéneo). Este efecto lineal también se consideró para la autocatálisis, en términos de la concentración de grupos ácidos de las especies cítricas (Ec. 2.6). En el caso del aporte catalítico, la concentración del catalizador permaneció constante en el tiempo de reacción, mientras que la concentración de grupos ácidos de las especies cítricas variaba en el tiempo. De esta manera en las ecuaciones Ec.2.1 a Ec. 2.3 se presentan los modelos cinéticos para la esterificación del *CA* y *EtOH*. Las constantes de equilibrio  $K_{EQi}$  fueron tomadas de la literatura [16]. Los valores de las constantes de equilibrio para las reacciones 1, 2 y 3 (Ec. 2.1-2.3) son 6,35, 2,72 y 3,78, respectivamente.



$$r_1 = (x_{acid}k_{Auto,1} + w_{Cat}k_{Cat,1})(a_{CA}a_{EtOH} - a_{MEC}a_{H_2O}/K_{EQ1}) \quad (2.1)$$

$$r_2 = (x_{acid}k_{Auto,2} + w_{Cat}k_{Cat,2})(a_{MEC}a_{EtOH} - a_{DEC}a_{H_2O}/K_{EQ2}) \quad (2.2)$$

$$r_3 = (x_{acid}k_{Auto,3} + w_{Cat}k_{Cat,3})(a_{DEC}a_{EtOH} - a_{TEC}a_{H_2O}/K_{EQ3}) \quad (2.3)$$

Donde para cada velocidad de reacción (j):

$$k_{Cat j} = k_{o,Cat j} \exp[-Ea_{Cat,j}/(RT)] \quad (2.4)$$

$$k_{Auto j} = k_{o,Auto j} \exp[-Ea_{Auto,j}/(RT)] \quad (2.5)$$

$$x_{acid} = 3x_{CA} + 2x_{MEC} + x_{DEC} \quad (2.6)$$

Aquí,  $k_{o,j}$  es el factor pre-exponencial,  $Ea_j$  es la energía de activación.  $R$  es la constante global de gas ideal y  $T$  es la temperatura en Kelvin.  $w_{Cat}$  Es la carga de catalizador (kg de catalizador/ kg de mezcla reactiva). Los parámetros cinéticos de la esterificación autocatalítica fueron tomados de la literatura [16] y se resumen en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3. Parámetros cinéticos ajustados para las reacciones Autocatalíticas del sistema CA-EtOH**

Parámetro	Unidades	Valores
$k_{o,Auto 1}$	1/s	$8,37 \times 10^6$
$k_{o,Auto 2}$	1/s	$9,82 \times 10^6$
$k_{o,Auto 3}$	1/s	$5,00 \times 10^6$
$Ea_{Auto,1}$	J/mol	70800
$Ea_{Auto,2}$	J/mol	72000
$Ea_{Auto,3}$	J/mol	72400

## 2.4 Resultados y Discusiones

Para el desarrollo del experimento cinético se aplicó un diseño compuesto de tipo Box Behnken para reducir el número de ensayos a realizar. Según la metodología sugerida por el diseño de experimentos se establecieron tres niveles por cada variable a evaluar. Las variables que fueron consideradas para el estudio son la temperatura (353,15 K, 373,15 K y 393,15 K), la relación molar de alimentación  $CA:EtOH$  (1:7, 1:11, 1:15) y la carga o concentración de catalizador p/p (para AMS: 0,5%, 1,0% y 1,5%; Amberlyst 70: 1,5%, 3,0% y 4,5%). Algunos ensayos adicionales se llevaron a cabo para evaluar el efecto de la temperatura, la carga de catalizador y el efecto de la autocatálisis. El conjunto de condiciones establecidas para los ensayos se encuentra reportado en el Anexo C y los resultados obtenidos se muestran en el Anexo D.

El rango de temperatura a evaluar (entre 353 K y 393 K) se definió con base en la necesidad de tomar como referencia el punto de ebullición del alcohol (para el valor inferior) y por la limitación de la presión de operación del reactor que fue utilizado (para el valor superior). En el caso de la relación molar de alimentación, se tomó como base que a 333,2 K, la solubilidad molar del  $CA$  en  $EtOH$  es de 0,125 [34], lo que es equivalente a la relación molar 1:7. Al trabajar por encima de esta relación molar a 353,15 K, la mezcla reactiva se homogeniza más fácilmente beneficiando el desarrollo de los ensayos. La cota superior de la relación de alimentación (1:15), se definió tomando en consideración las condiciones de operación reportadas en la producción de  $TEC$  por destilación reactiva. Por otro lado, la carga de catalizador para el AMS se definió a partir de valores normalmente encontrados en la literatura. Para el caso de la resina Amberlyst 70, la carga se calculó con base en los equivalentes ácidos respecto a la de la carga de AMS en los experimentos de catálisis homogénea. La capacidad de intercambio catiónico establecida para Amberlyst 70 correspondió a 4,02 +/- 0,12 eq/ kg seco.

### 2.4.1 Efecto de la carga de catalizador

La evaluación del efecto de la carga de catalizador (AMS y Amberlyst 70) se realizó comparando la velocidad inicial de reacción ( $r_0$ ) para diferentes concentraciones de catalizador. Para ello se consideró la velocidad de consumo de CA a tiempo cero, y los resultados se muestran en la Figura 2.6. Para fines de comparar el efecto de los dos catalizadores, la concentración de resina empleada fue equivalente en acidez al porcentaje de carga de AMS. Como se observa, hay una dependencia lineal con la carga para ambos catalizadores, lo que indica la operación en régimen cinético. Esto verificó que la carga de catalizador es proporcional a la velocidad de reacción. Por otro lado, la pendiente de la línea de tendencia para el Amberlyst 70 es mucho menor en comparación a su contraparte. Esto nos evidencia que el catalizador homogéneo es más eficiente que el catalizador sólido, debido a la mejor movilidad del AMS en la fase reactiva. En este estudio, se evidenció un avance en la reacción sin catalizador, por lo que es importante la consideración de la reacción autocatalítica

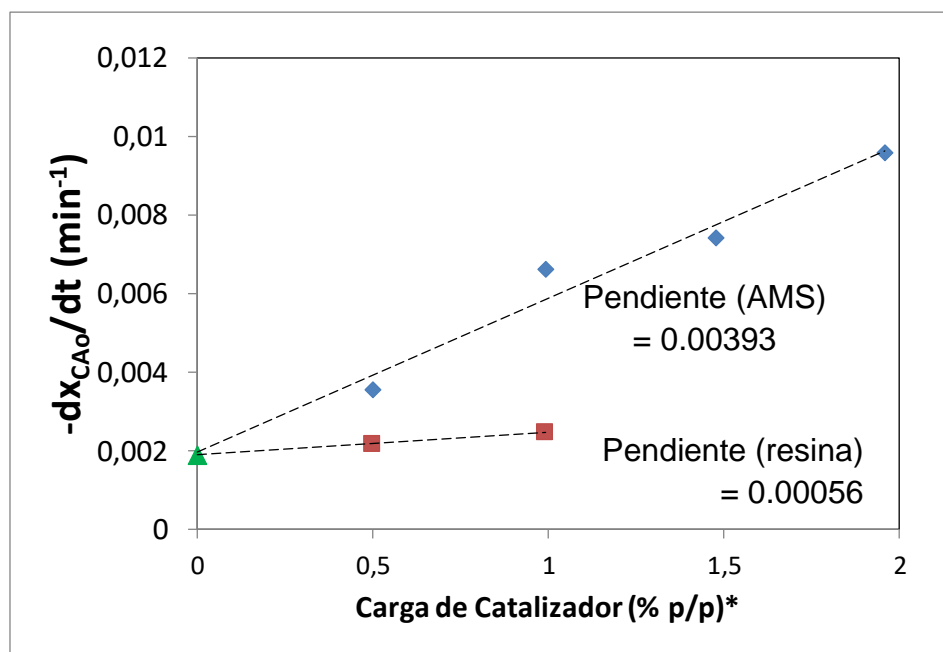


Figura 2.6. Velocidad inicial de reacción del CA con EtOH para diferentes concentraciones de catalizador.

(♦) AMS, (■) Resina Amberlyst 70, (▲) sin catalizador. Los experimentos fueron realizados con relación molar (CA:EtOH) 1:7, a 373,15 K. (\*) Concentración másica de catalizador en la mezcla corresponde a los equivalentes ácido de AMS.

## 2.4.2 Determinación de los Parámetros Cinéticos

Los parámetros cinéticos (factores pre-exponenciales y energías de activación) fueron calculados a partir de la integración numérica de las ecuaciones de velocidad de reacción. El modelo fue integrado usando un el Software comercial (MatLab) empleando la función ODE23 (Runge-Kutta de 4° orden), el cual fue inicializado con las concentraciones en fracción molar de los componentes iniciales (t=0) como punto de partida en la solución de las ecuaciones. Los perfiles de concentración de todas las especies químicas en el medio de reacción son descritos a partir de las ecuaciones del Ec. 2.7 al Ec. 2.12.

$$dx_{CA}/dt = -r_1 \quad (2.7)$$

$$dx_{MEC}/dt = r_1 - r_2 \quad (2.8)$$

$$dx_{DEC}/dt = r_2 - r_3 \quad (2.9)$$

$$dx_{TEC}/dt = r_3 \quad (2.10)$$

$$dx_{EtOH}/dt = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (2.11)$$

$$dx_{H_2O}/dt = r_1 + r_2 + r_3 \quad (2.12)$$

Para determinar los parámetros cinéticos se utilizó el método de mínimos cuadrados y se usó el algoritmo genético (MatLab) para la minimización de la función objetivo (Ec. 2.13).

$$F_{min} = \left[ \sum_{i=1}^{NC} (x_{i,exp} - x_{i,calc})^2 \right] / NC \quad (2.13)$$

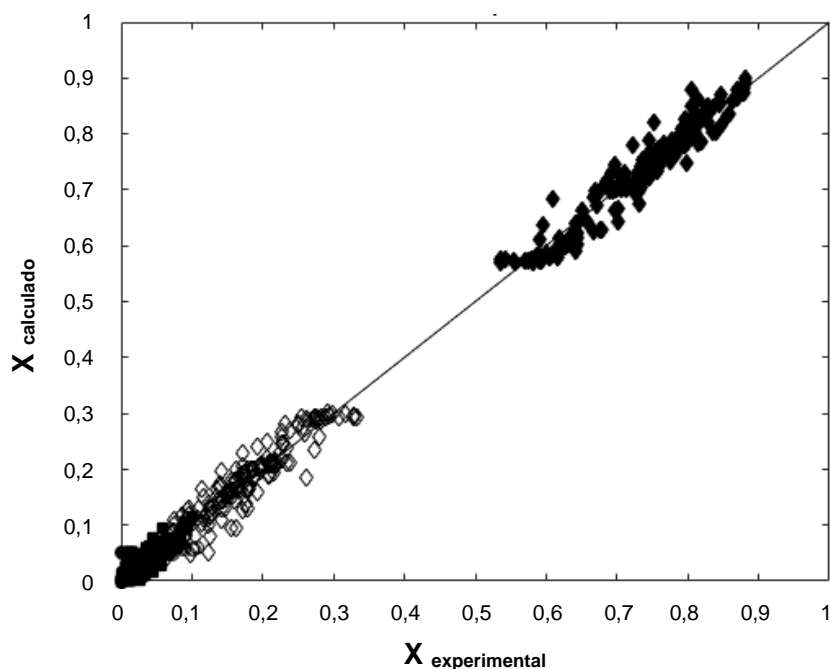
En esta ecuación,  $NC$  es el número de especies cítricas,  $x_{i,exp}$  y  $x_{i,calc}$  son las fracciones molares de componente experimental y calculada, respectivamente. Los resultados obtenidos para los sistemas catalíticos son presentados en la tabla 2.4.

**Tabla 2.4. Parámetros cinéticos ajustados para las reacciones de los Sistemas Homogéneo y Heterogéneo**

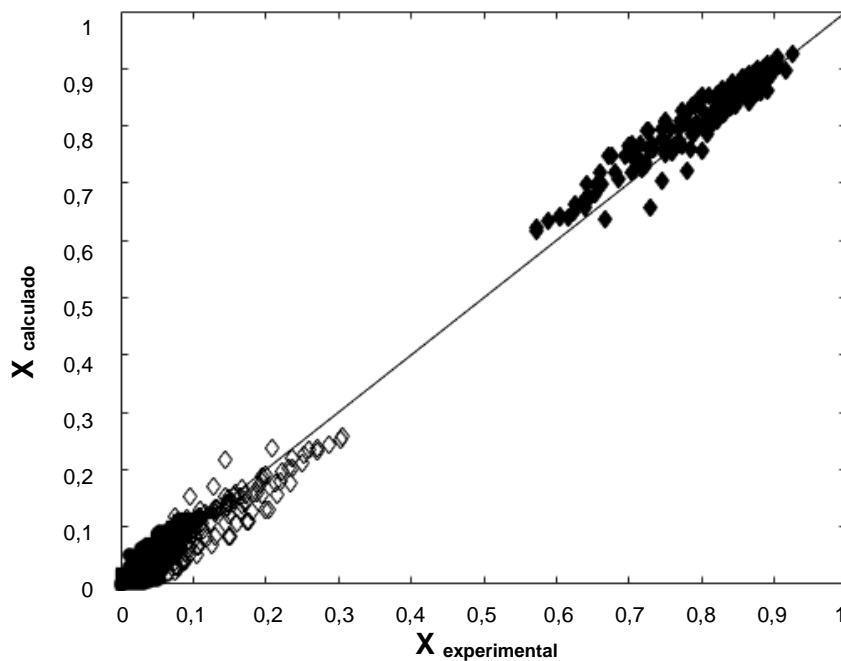
Parámetro	Unidades	AMS	Amberlyst 70
$k_{o,Cat\ 1}$	1/(%p/p cat).s	$2,597 \times 10^6$	$1,199 \times 10^8$
$k_{o,Cat\ 2}$	1/(%p/p cat).s	$6,358 \times 10^5$	$7,105 \times 10^9$
$k_{o,Cat\ 3}$	1/(%p/p cat).s	$9,563 \times 10^5$	$9,171 \times 10^8$
$Ea_{Cat,1}$	J/mol	54364	73324
$Ea_{Cat,2}$	J/mol	37776	75797
$Ea_{Cat,3}$	J/mol	54073	88784

Como se esperaba, las energías de activación para el catalizador AMS son más bajas en comparación a los presentados para la resina Amberlyst 70. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura [16,21].

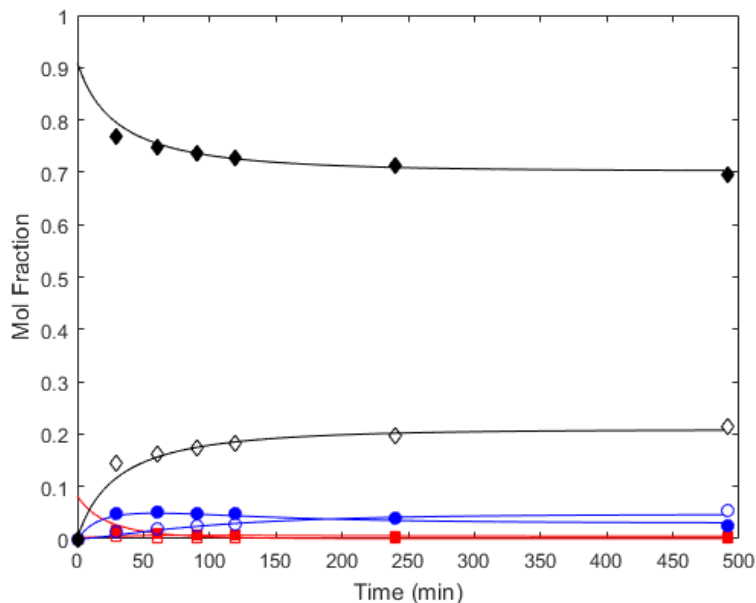
En las Figuras 2.7 y 2.8 se muestran las gráficas de Pareto de las concentraciones experimentales ( $x_{i,exp}$ ) y las calculadas ( $x_{i,calc}$ ) con los modelos cinéticos regresados, tanto para el sistema homogéneo, como para el heterogéneo. En estas figuras se puede verificar el buen ajuste del modelo cinético a los valores experimentales, por lo que pueden ser utilizados para el diseño de procesos y escalamiento. Adicionalmente, en las Figuras 2.9 y 2.10 se muestra el buen ajuste entre el perfil calculado y los datos experimentales para el AMS y el Amberlyst 70.



**Figura 2.7. Pareto del conjunto de datos cinéticos experimentales respecto de los calculados con el modelo regresado, en la esterificación del ácido cítrico y etanol catalizado con ácido metanosulfónico (■, CA; □, MEC; ●, DEC; ○, TEC; ◆, EtOH; ◇, H<sub>2</sub>O).**

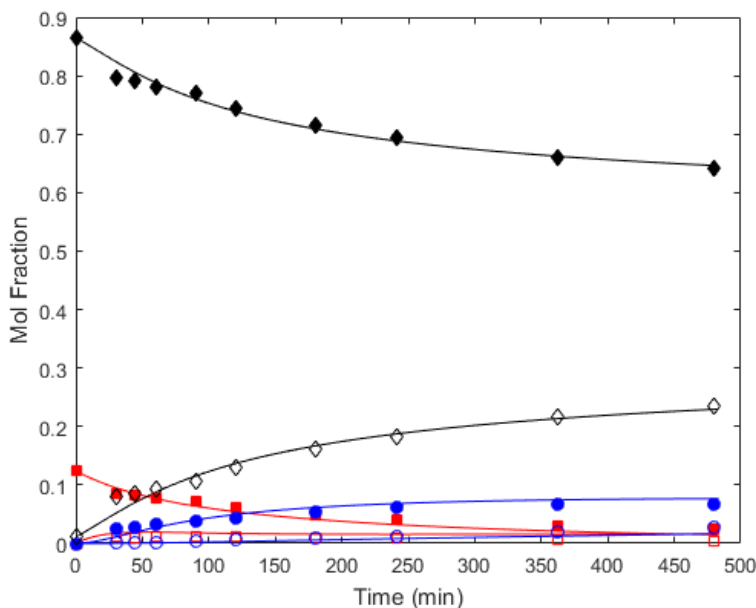


**Figura 2.8. Pareto del conjunto de datos cinéticos experimentales respecto de los calculados con el modelo regresado, la esterificación del ácido cítrico y etanol catalizado con Amberlyst 70 (■, CA; □, MEC; ●, DEC; ○, TEC; ◆, EtOH; ◇, H<sub>2</sub>O).**



**Figura 2.9. Esterificación del ácido cítrico con etanol utilizando AMS como catalizador.**

Las condiciones de la reacción son: Relación molar de alimentación, 1:11 (ácido:alcohol); temperatura, 373,15 K; carga de catalizador 1% p/p. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



**Figura 2.10. Esterificación del ácido cítrico con etanol utilizando Amberlyst 70 como catalizador.**

Las condiciones de la reacción son: Relación molar de alimentación, 1:15 (ácido:alcohol); temperatura, 373,15 K; carga de catalizador 0,5% p/p equivalente a AMS. (-■- CA; -□- MEC; -●-, DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).

## 2.5 Conclusiones

Se realizó un estudio cinético de la esterificación del ácido cítrico con el etanol usando como catalizadores, ácido metanosulfónico y la resina de intercambio catiónico Amberlyst 70®. Los ensayos se realizaron en el intervalo de temperaturas entre 345 K a 393 K, relación molar de alimentación (ácido:alcohol) entre 1:7 a 1:15, y carga de catalizador de 0 a 1,5%p/p (equivalente a AMS). El modelo cinético ha sido correlacionado con un modelo basado en actividad química para ambos catalizadores. Un análisis previo confirmó la presencia de autocatálisis para el sistema reactivo, el cual fue necesario incluir en la determinación de los parámetros cinéticos, para ambos catalizadores. Se verificó que los ensayos se realizaron en condiciones donde la cinética no está afectada por efectos de transferencia de masa. Como se esperaba, las energías de activación para el sistema homogéneo fueron menores en comparación al sistema heterogéneo, indicando que hay una mayor velocidad de reacción usando AMS como catalizador. Después de observar el buen ajuste entre los datos experimentales y los obtenidos en el modelo cinético, se puede indicar que el modelo se puede emplear para el diseño o escalado de procesos.



# 3. ESTUDIO CINÉTICO DE LA PRODUCCIÓN DEL CITRATO DE TRIBUTILO

NOTA: Este capítulo fue publicado anteriormente como artículo: *Esterification Kinetics of Tributyl Citrate Production Using Homogeneous and Heterogeneous Catalysts*. Osorio, O., Santaella, M., Rodriguez, G., Orjuela, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 12534–12542.

## Resumen

En este trabajo, se estudió la cinética de reacción entre ácido cítrico y el 1-butanol para la producción de citrato de tributilo. El estudio se llevó a cabo en un reactor batch isotérmico, en donde se evaluaron las velocidades de reacción a temperaturas entre 353 K y 393 K, relaciones iniciales de alimentación de reactantes entre 1:8 y 1:15, y concentraciones de catalizador de hasta 2% p/p. En los experimentos se evaluaron dos tipos de catalizadores: el ácido metanosulfónico (homogéneo) y la resina de intercambio catiónico Amberlyst 70® (heterogéneo). Para la programación de los experimentos se utilizó la metodología Box-Behnken para optimizar el número de ensayos en la obtención de un modelo cinético pseudohomogéneo. De manera independiente, se determinaron las constantes de equilibrio químico, con el objetivo de reducir el número de parámetros a calcular en la regresión matemática. El efecto de autocatálisis se evaluó en la cinética de reacción y fue incluido en el modelamiento de los parámetros cinéticos catalíticos. El modelo cinético obtenido representa de manera adecuada los datos observados, por lo tanto, pueden ser empleados para el análisis y diseño de procesos, como lo fue en el modelamiento de un reactor batch a escala industrial.

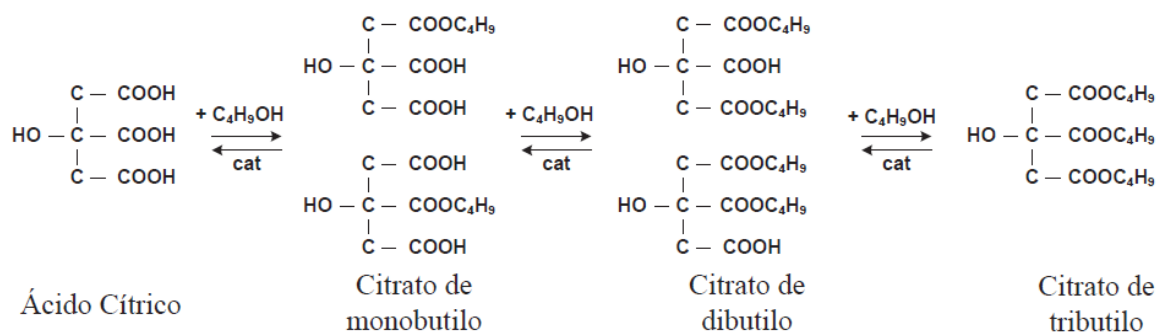
### 3.1 Introducción

La producción y consumo de productos químicos biobasados han ganado fuerza en los últimos años a nivel mundial, debido a la cada vez mayor conciencia en las afectaciones al medio ambiente y en la salud pública de los productos químicos obtenidos de fuentes petroquímicas. A diferencia de los productos petroquímicos, los químicos biobasados son caracterizados por ser renovables, biocompatibles y con una mayor capacidad de biodegradabilidad. Dentro de la variedad de productos petroquímicos comerciales a nivel mundial que se pueden sustituir por productos biobasados son destacados los agentes plastificantes. Estos compuestos son empleados como aditivos químicos en la formulación de polímeros flexibles. En el año 2012, el mercado mundial de plastificantes era de alrededor de 7 millones de toneladas al año, donde la mayor participación en el mercado se daba en los de tipo ftalato (87%) [35], debido a su capacidad de “plastificar” diferentes tipos de resina polimérica [5, 10]. Comparativamente, los productos no-ftálicos representaban un pequeño nicho que se prevé siga aumentando debido a las fuertes regulaciones que presentan plastificantes ftálicos.

La razón por la cual los ftalatos-plastificantes están siendo regulados es debido a que algunos estudios indican que pueden representar riesgos a la salud humana, y por su baja capacidad de biodegradación [7,9,36,37]. Adicionalmente, la principal ruta para la fabricación del ácido ftálico es basado en la oxidación catalítica de naftaleno o el o-xileno [11] (compuestos con anillos bencénicos). Debido a que en el producto pueden quedar trazas de compuestos aromáticos, estos pueden llegar a ser riesgosos por el contacto con humanos. Dentro de las alternativas que se han estudian e implementado para el uso de los ftalatos plastificantes, son encontrados los ésteres del ácido cítrico, principalmente en su forma acetilada, los cuales son utilizados como ingredientes en polímeros de PVC y PLA [10, 34–38]. Los citratos plastificantes, aunque no son de propósito general, son reconocidos como seguros (GRAS) por diferentes agencias regulatorias. Lo anterior les permite ser usados en diferentes productos de la industria farmacéutica, aplicaciones cosméticas, insumos médicos, empaques para comidas y en juguetes [1,6,11,15,16].

Uno de los citratos plastificantes más importantes es el Citrato de Tributilo (*TBC*), el cual es empleado como ingrediente en productos cosméticos [31] y es materia prima para la fabricación del Citrato de Tributilo Acetilado (*ATBC*). El *TBC* es producido por esterificación del ácido cítrico (*CA*) y el 1-butanol (*BtOH*) en presencia de un catalizador ácido. Este proceso involucra la producción de compuestos intermedios, producto de la sustitución del grupo butilo en cada grupo carboxílico del ácido (en total tres) de manera secuencial, tal y como es mostrado en la Figura 3.1. En la industria, este proceso es realizado en reactores batch o reactores continuos de tanque agitado usando catalizadores homogéneos [39, 40]. Sin embargo, también es posible utilizar catalizadores heterogéneos, para reducir la corrosión de los equipos y mejorar la remoción del catalizador en etapas posteriores a la reacción [25].

La reacción de esterificación entre *AC* y *BtOH* es limitada por el equilibrio químico, por lo que es usual que establezca la remoción continua de agua para beneficiar el avance de la reacción. También, se usa un exceso de *BtOH* para lograr una adecuada disolución del *AC* (sólido). Por lo anterior, es atractivo el estudio de otras estrategias de diseño de proceso (como los sistemas de intensificación de procesos), con el objetivo de reducir el consumo de materias primas, y reducir los costos de producción.



**Figura 3.1. Esterificación del ácido cítrico y butanol**

Un ejemplo de intensificación de proceso para la producción de citratos es el estudio de la aplicación de un sistema por destilación reactiva para el proceso de producción del citrato

de trietilo (*TEC*) [16,25]. En este proceso, se vale del uso de una columna de destilación para la recuperación del alcohol que es arrastrado con el agua de reacción, al tiempo que ocurre la reacción en los empaques catalíticos. Como catalizador fue empleada una resina de intercambio catiónico Amberlyst 15®, cuya temperatura máxima de operación estaba limitada a 393,15 K para evitar la degradación térmica de la resina. Sin embargo, para la producción de *TBC* no hay información respecto de la factibilidad para el uso de este tipo de operaciones. La evaluación de factibilidad de implementación de la producción de *TBC* por destilación reactiva requiere del conocimiento de la cinética y la termodinámica del sistema reactivo. Dicha información no está disponible en la literatura abierta, y es necesario determinarla para realizar estudios de diseño y optimización del proceso.

Con base en lo anterior, en este trabajo se evalúa el uso ácido metanosulfónico (*AMS*) y la resina Amberlyst 70 como catalizadores para la esterificación del *CA* y *BtOH*. El primero corresponde al catalizador tradicionalmente utilizado en la industria para la producción de *TBC*. Por otro lado, se plantea la resina Amberlyst 70 como catalizador heterogéneo aprovechando su alta resistencia térmica (hasta 463 K) [24]. En el desarrollo del estudio, es considerado el efecto de la temperatura, la relación molar de alimentación y la concentración de catalizador (para ambos sistemas catalíticos). Adicionalmente, es tenido en cuenta el efecto de autocatálisis en el sistema reactivo en el modelo cinético. Los resultados obtenidos son utilizados para modelar un equipo a escala industrial y plantear mejoras en su operación.

## 3.2 Desarrollo experimental

### 3.2.1 Materiales Primas e Insumos

En el presente estudio fue empleado ácido cítrico anhidro grado alimenticio (99,9%) proveído por Sucroal S.A. (Colombia) y 1-butanol (99,5% para análisis) comprado a *Panreac* (España). Las purzas de estos compuestos químicos fueron verificadas por cromatografía HPLC y de Gases. El ácido metanosulfónico (98%) fue obtenido de *Alfa*

*Aesar* (Alemania) y la resina de intercambio catiónico *Amberlyst 70* fue suministrada por la compañía *DOW Chemical* (EE.UU.). Para los análisis de cromatografía *HPLC* se utilizaron estándares de cromatografía de citrato de tributilo (98%) y ácido cítrico (99,9%) de la marca *Sigma-Aldrich* (EE.UU.). Como fase móvil para la cromatografía fue usado acetonitrilo Grado *HPLC* (99,9%, *Panreac* de España) y agua desionizada desgasificada y microfiltrada.

### 3.2.2 Análisis

La técnica de cromatografía *HPLC* fue basada en la información encontrada en la literatura para el análisis del sistema reactivo ácido cítrico - etanol [16]. Fue necesario realizar la validación del método para la determinación y cuantificación de las especies ácido cítrico (*CA*), citrato de monobutilo (*MBC*), citrato de dibutilo (*DBC*) y citrato de tributilo (*TBC*). Para la técnica de análisis fue empleado el equipo *HPLC Dionex-Ultimate 3000*, usando una columna *C-18* fase reversa (*Acclaim 120*, 3x150 mm, 3 $\mu$ m). La temperatura a controlar durante el análisis fue de 313 K y el flujo de fase móvil se estableció a 1 mL/min usando un gradiente programado de acetonitrilo /agua (pH de 2,1) como se muestra en la tabla 3.1. Para la detección de las especies cítricas fue empleado un UV a una longitud de onda de 210 nm.

**Tabla 3.1. Programación del gradiente para la fase móvil en el análisis por cromatografía HPLC extendida a 30 minutos**

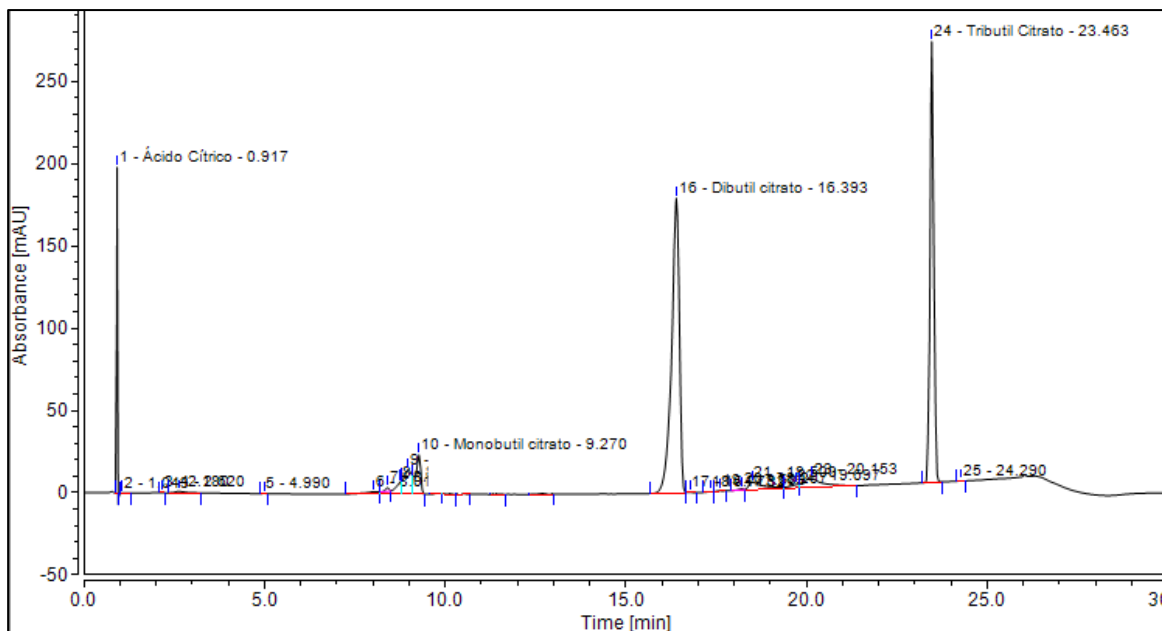
Tiempo (min)	Acetonitrilo (%v/v)	Agua pH 2,1 (%v/v)
0	0	100
20	60	40
25	90	10
28	0	100
30	0	100

Para la determinación de la curva de calibración se utilizaron patrones de concentración conocida de *CA* y *TBC*, diluidos en acetonitrilo. Las muestras fueron inyectadas por

triplicado para un factor de respuesta lineal, permitiendo obtener un error relativo máximo en el análisis de +/-0,5%.

En el caso de *MBC* y *DBC*, debido a que no fue posible encontrar estándares comerciales, se realizó el cálculo de los factores de respuesta, tal y como fue realizado para el sistema *TEC*. Fue tomada una muestra de reacción entre *CA* y *BtOH* para el análisis cromatográfico, y fueron analizados los picos para cada intermedio de reacción (ver Figura 3.2). Para este sistema, se encuentra la formación de dos picos a  $t=9$  min, los cuales fueron asociados a los isómeros de *MBC* (ver Figura 3.1.). Por otro lado, fue detectado un pico único para el *DBC*, lo que indica que los dos isómeros de este intermedio presentan el mismo tiempo de elusión. El anterior análisis fue validado con varios muestreos a diferentes tiempos de reacción, en el que a medida que avanzaba la reacción, la altura o el área bajo la curva para los picos identificados para el *MBC* y *DBC* presentaban el comportamiento esperado en la secuencia de reacción. Posteriormente a la identificación de los tiempos de retención de las especies cítricas y a la calibración para el *AC* y *TBC*, fue realizada la interpolación de los factores de respuesta para los patrones evaluados respecto de su peso molecular. Esto permitió estimar el factor de respuesta para el *MBC* y *DBC*. Esta suposición fue verificada a partir del balance molar de especies cítricas totales, obteniendo un valor constante del total de las especies cítricas a lo largo de cada experimento.

La determinación de la concentración del butanol (*BtOH*) y del agua ( $H_2O$ ) fue calculada a partir de la estequiometría de la reacción y las moles iniciales (balance). Usando las anteriores consideraciones se logró obtener un error relativo máximo de +/- 5%. Este error relativo fue considerado aceptable debido a la suposición del factor de respuestas de las especies cítricas intermedias.



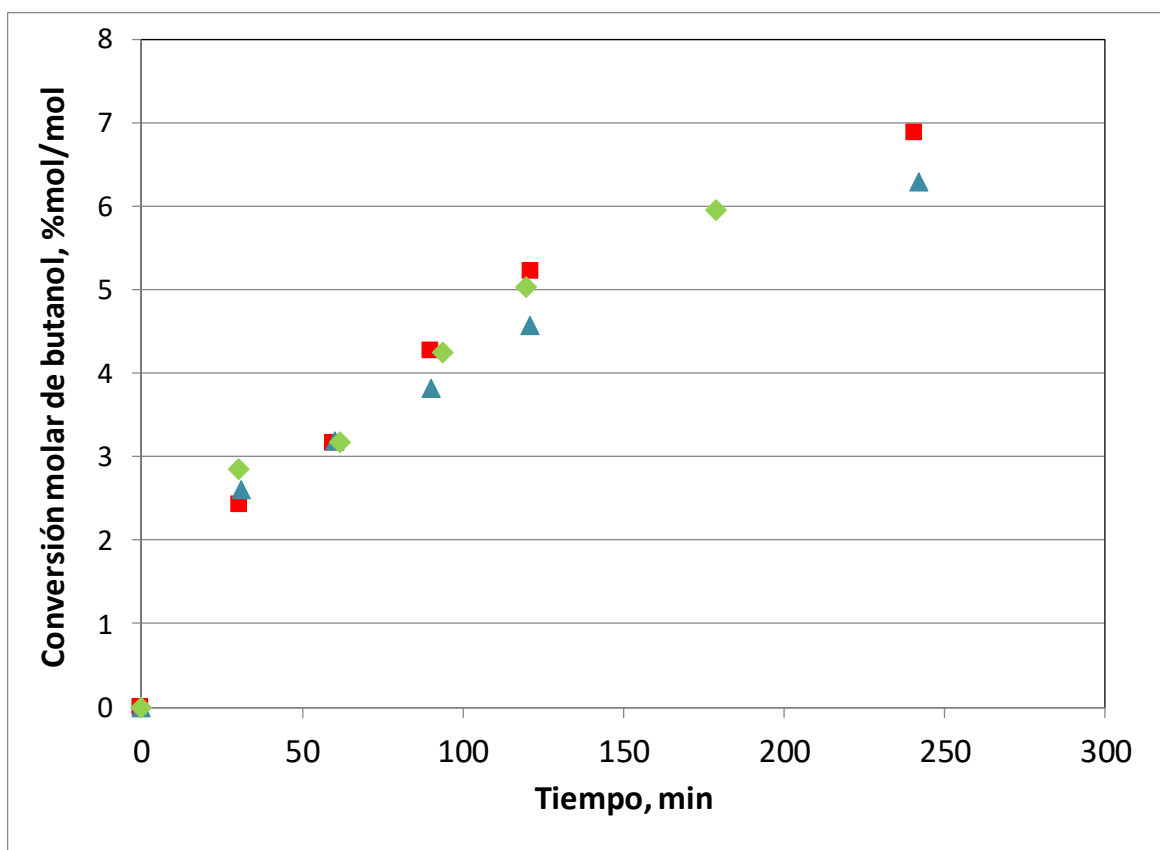
**Figura 3.2. Cromatograma del sistema reactivo ácido cítrico – butanol. Identificación de picos para las especies cítricas**

### 3.2.3 Análisis Preliminar del Catalizador Heterogéneo

Antes de usar la resina de intercambio catiónico Amberlyst 70, esta fue lavada por lo menos 3 veces usando relaciones volumétricas 1:4 (resina:solvente) con el objetivo de retirar suciedad proveniente del almacenamiento. Para el caso de este estudio, los solventes utilizados en el lavado fueron agua destilada, agua desmineralizada y butanol. Una vez finalizado el lavado, la resina fue secada secó al vacío y posteriormente se almacenó en recipientes herméticos para evitar el contacto con la humedad del ambiente. El detalle del procedimiento de preparación del catalizador puede ser consultado en el Anexo A.

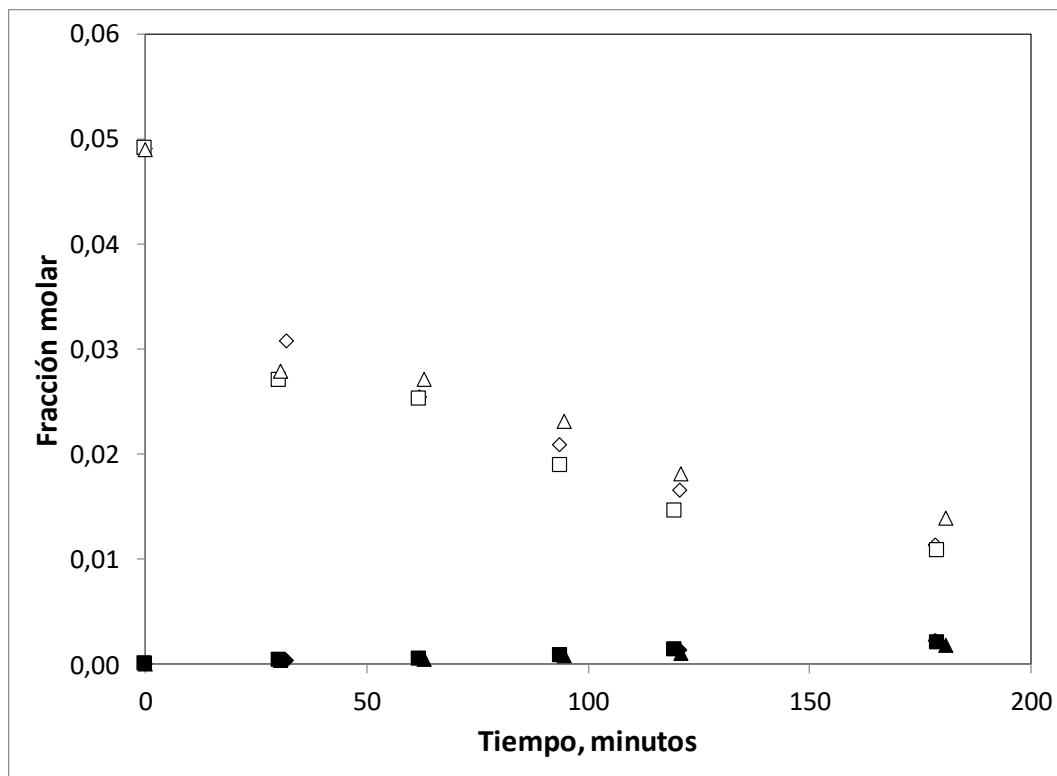
Posteriormente, fueron realizados diferentes ensayos preliminares para definir la velocidad de agitación y el diámetro de partícula de resina a utilizar en los experimentos cinéticos. Esto se hizo con el objetivo de reducir los efectos de transferencia de masa externa e interna, tal y como se realizó en el Capítulo 2 del presente documento.

Respecto de los resultados obtenidos para el estudio del efecto cinético de la velocidad de agitación (ver Figura 3.3), se encontró que no hay diferencia en la conversión de alcohol a velocidades de agitación por encima de 700 rpm. Por criterio de seguridad en la manipulación del equipo de agitación, fue determinado que todos los ensayos de reacción heterogénea fueran realizados a velocidades superiores a 800 rpm. De manera similar, en el caso del estudio de la velocidad de reacción respecto del diámetro de partícula de catalizador, los resultados no mostraron mayor diferencia para los tres tamaños de partícula evaluados (Ver Figura 3.4.). A partir de la experiencia obtenida en el sistema *TEC*, fue decidido el uso de diámetros de partícula de Amberlyst 70 entre 150 y 250  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.3. Conversión de butanol a diferentes velocidades de agitación para el sistema reactivo ácido cítrico (CA) – butanol (BtOH) a 363 K, relación molar de alimentación 1:12 (CA:BtOH) y 3,0% p/p de resina Amberlyst 70 como catalizador. (♦, 514 rpm; ■, 700 rpm; ▲, 1100 rpm)**





**Figura 3.4. Cambio de concentración del AC y del TBC con respecto tiempo en la esterificación de ácido cítrico con butanol, utilizando diferentes tamaños de partícula (dp) de catalizador Amberlyst 70.**

Ensayo a 363 K, relación molar de alimentación 1:12 (CA:EtOH) y 2,9% p/p de resina Amberlyst 70 como catalizador. (Δ, AC dp = 150 μm; ▲, TEC dp = 150 μm; □, AC dp = 180 μm; ■, TEC dp = 180 μm; ▽, AC dp = 250 μm; ◆, TEC dp = 250 μm).

### 3.2.4 Experimentos cinéticos

Los experimentos cinéticos fueron llevados a cabo en un reactor batch encaquetado con control de agitación con capacidad de 100 mL, construido en acero inoxidable. El reactor fue adaptado a un sistema de circulación de aceite térmico para el control de temperatura (ver Figura 2.4). El equipo contaba en su parte superior con una sonda para temperatura. Igualmente, cuenta con un puerto con válvula para la toma de muestras, con un microfiltro de acero inoxidable para evitar la remoción de resina durante el seguimiento.

Para los ensayos de reacción con catalizador homogéneo y sin catalizador, una cantidad definida de *CA* y de *BtOH* eran adicionados en el reactor. Posteriormente el reactor se cerraba y el sistema de agitación magnética se ajustaba a 500 rpm por 10 minutos para disolver el ácido en el alcohol. El sistema de circulación de aceite térmico permitía el flujo de aceite por la chaqueta del reactor a una temperatura de 10 a 12 K por encima del valor de temperatura definido para el ensayo. Luego de cumplido el tiempo de disolución de las materias primas, se abría el paso de aceite térmico a través de la chaqueta del reactor y la velocidad de agitación fue ajustada a 700 rpm. Una vez la temperatura de la mezcla llegaba a 5 K por debajo de la temperatura deseada para el ensayo, el catalizador homogéneo (AMS) (catálisis homogénea) era adicionado a través del puerto de muestreo del reactor utilizando una jeringa. Una vez se alcanzaba la temperatura requerida para el ensayo se iniciaba el registro del tiempo para el experimento. El tiempo total gastado en el calentamiento de la mezcla reactiva estuvo entre los 10 y 15 minutos.

Para los experimentos con catalizador heterogéneo, la resina Amberlyst 70 y los reactantes eran adicionados al mismo tiempo. Una vez era cerrado el reactor, la velocidad de agitación era ajustada a 700 rpm por 10 minutos para homogenizar el ácido en el alcohol. Posterior, cuando se llegaba a la temperatura deseada, la velocidad de agitación era ajustada a 1100 rpm e iniciaba al registro del tiempo del experimento.

Para todos los ensayos evaluados, el volumen de muestra tomado fue entre 0,2 y 0,3 mL a intervalos de tiempos específicos. Las muestras tomadas eran puestas en recipientes herméticos y almacenadas en una nevera con hielo hasta su momento de ser analizadas.

### **3.2.5 Experimentos de Equilibrio Químico**

Los ensayos de esterificación para el equilibrio químico fueron realizados en tubos de vidrio sellados con capacidad de 10 mL. Estos eran anclados a un eje de rotación horizontal dentro de un horno (Ver Figura 3.5), en el cual fue controlada una temperatura constante

para cada uno de los ensayos ( $\pm 0,1$  K). Los reactantes (en cantidades definidas) era adicionados junto con el AMS antes de montar los tubos en el eje de agitación. La velocidad del eje se ajustó entre 90 y 100 rpm, y el ensayó se realizó por un término de 28 a 72 horas. Al final del ensayo, la concentración de especies cítricas era analizada por *HPLC*. En la tabla 3.2 son presentadas las condiciones tenidas en cuenta para la realización de los ensayos para la determinación del equilibrio químico. Los resultados obtenidos son presentados en la figura 3.6.

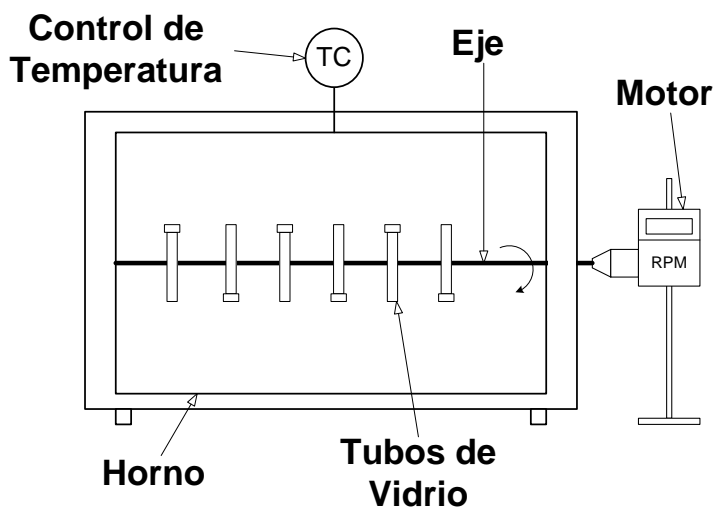
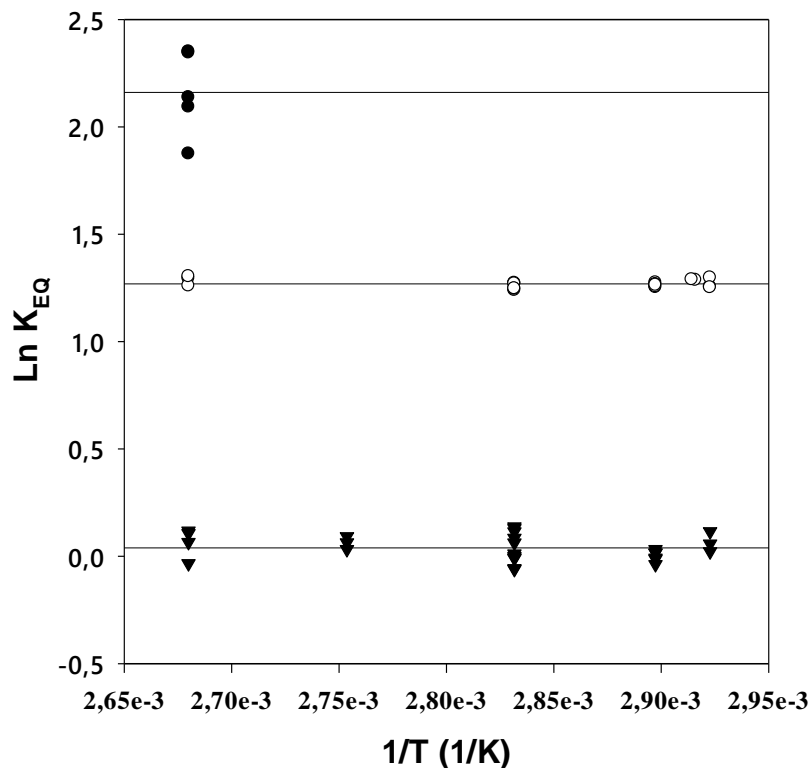


Figura 3.5. Esquema de equipo usado para los experimentos de equilibrio químico

Tabla 3.2. Condiciones para el estudio de los equilibrios químicos para la reacción de esterificación del CA y BtOH

Variables	Unidades	Valor inferior	Valor superior
Temperatura	°C	69	100
Relación AC:BtOH	Mol:Mol	1:8	1:16
Carga de catalizador	g AMS / g mezcla	1%	1%

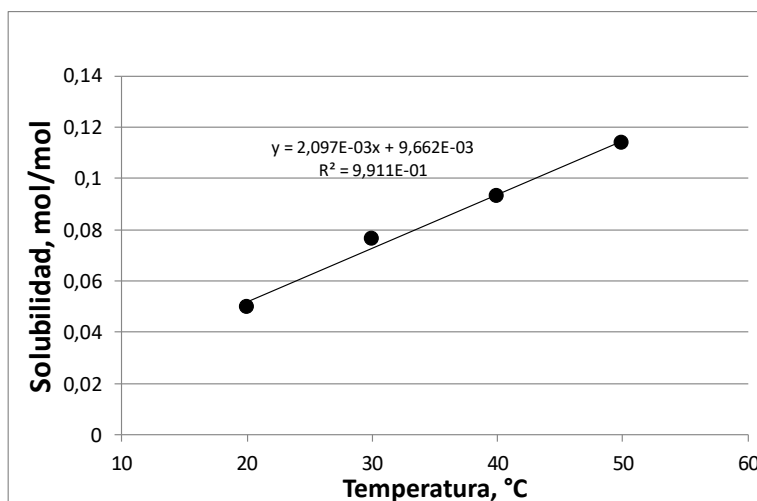


**Figura 3.6. Constante de equilibrio químico en fracciones molares ( $K_{EQ}$ ) para cada uno de los pasos de esterificación en la producción de *TBC* a diferentes temperaturas**  
 (-●-,  $K_{EQ1}$ ; -○-,  $K_{EQ2}$ ; -▼-,  $K_{EQ3}$ )

### 3.3 Resultados y Discusiones

Se implementó un diseño de experimentos bajo la metodología Box Behnken con el propósito de optimizar el número de ensayos requerido para ajustar un modelo cinético. Las variables incluidas en el diseño de experimentos fueron: temperatura (363,15 K - 393,15 K), relación molar de alimentación *CA:EtOH* (1:8 - 1:16) y carga o concentración de catalizador p/p (para AMS: 0,5% - 1,5%; Amberlyst 70: 1,3% - 4,0%). Se realizaron ensayos adicionales para poder evaluar el efecto de la temperatura, la carga de catalizador y el efecto de la autocatálisis. El conjunto de condiciones establecidas para los ensayos y los resultados obtenidos son presentados en el Anexo E y en el Anexo F, respectivamente.

Los rangos de temperatura fueron definidos con base en las condiciones de operación del proceso batch industrial, y las condiciones esperadas en un sistema de destilación reactiva. Para la definición del rango de estudio de la relación molar de alimentación, fue necesario realizar un ensayo de solubilidad, aplicando la metodología descrita en la literatura [34]. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.7.



**Figura 3.7. Resultados de solubilidad del ácido cítrico en 1-butanol**

Según los resultados, a una temperatura de 323 K, la solubilidad del *CA* en *BtOH* es de 0,114 mol/mol, lo que equivale a una relación molar de 1:7,8 (*CA*:*BtOH*). Por lo anterior, el rango inferior de estudio de esta variable fue establecida en 1:8, con el propósito de asegurar disolución completa. El valor superior fue elegido respecto de lo reportado para sistemas de Destilación Reactiva en la producción de *TEC* [25]. Por último, la carga de catalizador para el AMS fue definido a partir de valores reportados en la literatura. Para el caso de la resina Amberlyst 70 fue calculada la concentración requerida con base en la acidez equivalente a la carga de AMS utilizada en los experimentos homogéneos y en la capacidad de intercambio catiónico (CIC = 4,02 +/- 0,12 eq/ kg seco)

### 3.3.1 Efecto de la carga de catalizador

La evaluación del efecto de la carga de catalizador (AMS y Resina) fue realizada comparando la velocidad inicial de consumo de ácido cítrico para diferentes concentraciones de catalizador. Los resultados se muestran en la Figura 3.8 para fines de comparar el efecto de los dos catalizadores, la concentración de resina empleada corresponde a la acidez equivalente de la carga utilizada de AMS. Los resultados presentan una tendencia lineal para cada conjunto de datos, lo que indica la ausencia de fenómenos de transferencia de masa, y la proporcionalidad directa de la cinética respecto de la carga de catalizador. Estos perfiles también permiten verificar que el catalizador homogéneo es un catalizador más efectivo que la resina de intercambio. De manera similar al sistema *CA-EtOH*, se evidencia un avance en la reacción sin emplear catalizador, por lo que es importante considerar en el modelo cinético el efecto de autocatálisis.

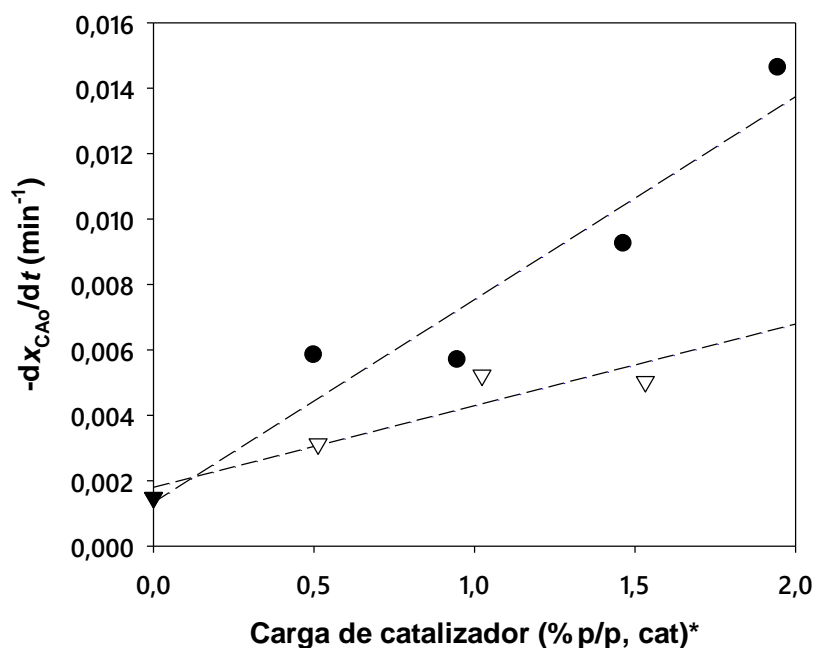


Figura 3.8. Velocidad inicial de reacción del *CA* con *BtOH* para diferentes concentraciones de catalizador.

(●) AMS, (▽) Resina Amberlyst 70, (▼) sin catalizador. Los experimentos fueron realizados a relación molar (*CA:BtOH*) 1:8 y a 378,15 K de temperatura. (\*) Concentración másica de catalizador en la mezcla corresponde a los equivalentes ácido de AMS

### 3.3.2 Efecto de Autocatálisis

Los experimentos auto-catalíticos fueron desarrollados de acuerdo con las condiciones reportadas en el Anexo E. Los valores de temperatura y de relación de alimentación fueron los mismos a los utilizados en los ensayos con catalizadores. En la Figura 3.9 se presenta uno de los resultados de los ensayos; en este se observa que aun sin la presencia de catalizadores se da la formación de *MBC*, *DBC* y algo de *TBC*, promovidas por efecto de la acidez propia de las especies cítricas. Todas las gráficas de los perfiles de los experimentos sin catalizador están disponibles en el Anexo F.

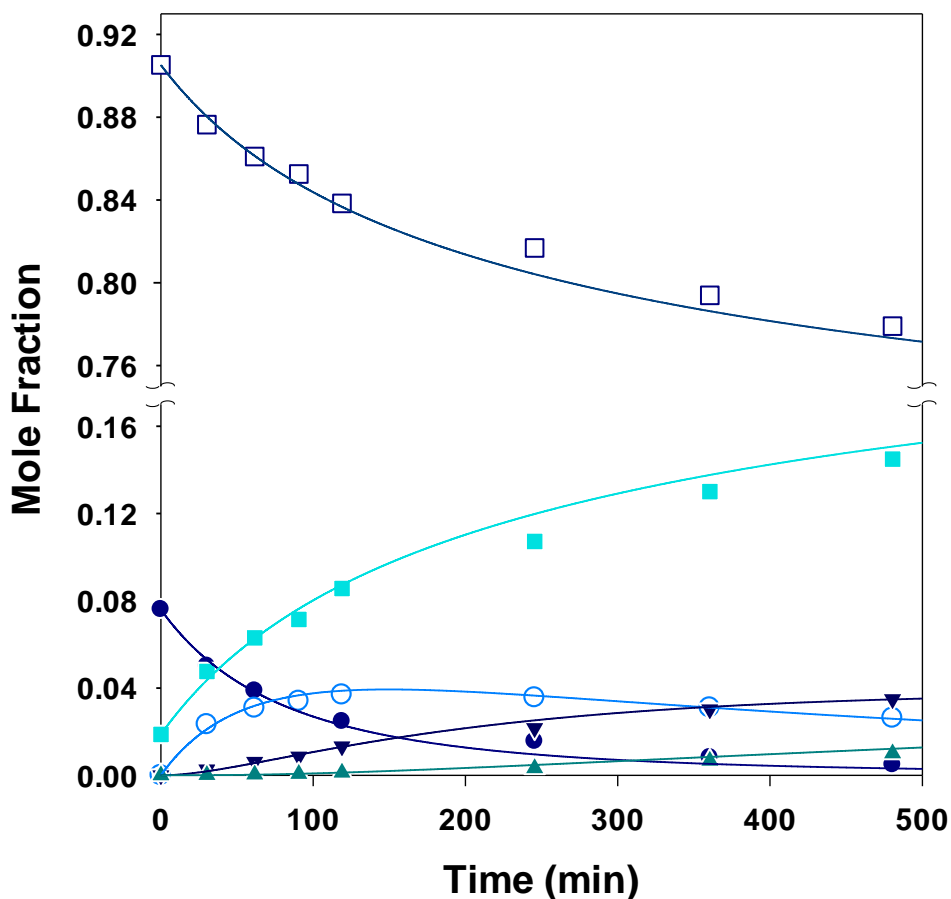


Figura 3.9. Esterificación autocatalítica del CA y BtOH  
 Condiciones de la reacción son: relación molar de alimentación 1:12  
 (ácido:alcohol) y 393,15 K. (-●-, CA; -○-, MBC; -▼-, DBC; -▲-, TBC; -□-, BtOH; -■-,  
 H<sub>2</sub>O).

### 3.3.3 Modelo Cinético

Para el presente estudio fue empleado el modelo pseudohomogéneo de primer orden respecto de las fracciones molares de cada especie. (Ec. 3.1 – 3.3). El modelo considera la dependencia lineal de la carga de catalizador y el factor de Arrhenius para describir la dependencia con la temperatura (Ec 3.4 y 3.5). El modelo incluye el efecto autocatalítico, el cual depende de la concentración de grupos ácidos que aporta cada especie cítrica (ver Ec. 3.6).

$$r_1 = (x_{acid}k_{Auto,1} + w_{Cat}k_{Cat,1})(x_{CA}x_{BtOH} - x_{MBC}x_{H2O}/K_{EQ1}) \quad (3.1)$$

$$r_2 = (x_{acid}k_{Auto,2} + w_{Cat}k_{Cat,2})(x_{MBC}x_{BtOH} - x_{DBC}x_{H2O}/K_{EQ2}) \quad (3.2)$$

$$r_3 = (x_{acid}k_{Auto,3} + w_{Cat}k_{Cat,3})(x_{DBC}x_{BtOH} - x_{TBC}x_{H2O}/K_{EQ3}) \quad (3.3)$$

Donde para cada velocidad de reacción (j):

$$k_{Cat j} = k_{o,Cat j} \exp[-Ea_{Cat,j}/(RT)] \quad (3.4)$$

$$k_{Auto j} = k_{o,Auto j} \exp[-Ea_{Auto,j}/(RT)] \quad (3.5)$$

$$x_{acid} = 3x_{CA} + 2x_{MBC} + x_{DBC} \quad (3.6)$$

Aquí,  $k_{o,j}$  es el factor pre-exponencial,  $Ea_j$  es la energía de activación.  $R$  es la constante global de gas ideal y  $T$  es la temperatura en Kelvin.  $w_{Cat}$  es la carga de catalizador (kg de catalizador/ kg de mezcla reactiva). Y  $K_{EQ}$  es la constante de equilibrio químico.



### 3.3.4 Determinación de los Parámetros Cinéticos

Los parámetros cinéticos (factores pre-exponenciales y energías de activación) fueron calculadas a partir de la integración numérica de las ecuaciones de velocidad de reacción. El modelo fue integrado usando el software comercial MatLab empleando la función ODE23 (Runge-Kutta de 4° orden). Las concentraciones iniciales en fracción molar de los componentes ( $t = 0$ ) se usaron como punto de partida en la solución de las ecuaciones. Los balances para cada una de las especies químicas en el medio de reacción son descritas en las ecuaciones 3.7 a Ec. 3.12.

$$dx_{CA}/dt = -r_1 \quad (3.7)$$

$$dx_{MBC}/dt = r_1 - r_2 \quad (3.8)$$

$$dx_{DBC}/dt = r_2 - r_3 \quad (3.9)$$

$$dx_{TBC}/dt = r_3 \quad (3.10)$$

$$dx_{BtOH}/dt = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (3.11)$$

$$dx_{H_2O}/dt = r_1 + r_2 + r_3 \quad (3.12)$$

Los parámetros cinéticos se regresaron a través de la minimización de la función objetivo (diferencia de cuadrados, Ec. 3.13) usado el algoritmo genético de la librería de MatLab. En la Ec. 3.13,  $NC$  es el número de especies cítricas, y  $x_{i,exp}$  y  $x_{i,calc}$  son las fracciones molares de los componentes medidos experimental y calculados por el modelo, respectivamente.

$$F_{min} = \left[ \sum_{i=1}^{NC} (x_{i,exp} - x_{i,calc})^2 \right] / NC \quad (3.13)$$

Inicialmente, se obtuvieron los parámetros cinéticos de la reacción autocatalítica conforme a las ecuaciones Ec. 3.14 – 3.16. Los resultados de este ajuste de parámetros son presentados en la tabla 3.3.

$$r_{1,Auto} = x_{acid}k_{Auto,1}(x_{CA}x_{BtOH} - x_{MBC}x_{H2O}/K_{EQ1}) \quad (3.14)$$

$$r_{2,Auto} = x_{acid}k_{Auto,2}(x_{MBC}x_{BtOH} - x_{DBC}x_{H2O}/K_{EQ2}) \quad (3.15)$$

$$r_{3,Auto} = x_{acid}k_{Auto,3}(x_{DBC}x_{BtOH} - x_{TBC}x_{H2O}/K_{EQ3}) \quad (3.16)$$

**Tabla 3.3. Parámetros cinéticos ajustados para las reacciones Autocatalíticas del sistema CA-BtOH**

Parámetro	Unidades	Valores	Intervalo de confianza
$k_{o,Auto 1}$	1/s	$3,207 \times 10^6$	+/- $1,183 \times 10^5$
$k_{o,Auto 2}$	1/s	$8,873 \times 10^6$	+/- $4,517 \times 10^5$
$k_{o,Auto 3}$	1/s	$1,166 \times 10^7$	+/- $1,776 \times 10^6$
$Ea_{Auto,1}$	J/mol	71433	+/- 237
$Ea_{Auto,2}$	J/mol	77346	+/- 1099
$Ea_{Auto,3}$	J/mol	80894	+/- 3693
$K_{EQ1}$		8,68	
$K_{EQ2}$		3,56	
$K_{EQ3}$		1,04	

Posteriormente fueron determinaron los parámetros cinéticos del sistema catalítico, incluyendo los parámetros de la cinética autocatalítica previamente calculados. Los resultados obtenidos para los sistemas catalíticos son presentados en la tabla 3.4.

**Tabla 3.4. Parámetros cinéticos ajustados para las reacciones de los Sistemas Homogéneo y Heterogéneo**

Parámetro	Unidades	AMS	Intervalo de confianza	Amberlyst 70	Intervalo de confianza
$k_{o,Cat\ 1}$	1/(%p/p cat).s	$2,678 \times 10^5$	+/- $4,877 \times 10^4$	$1,543 \times 10^5$	+/- $8,573 \times 10^3$
$k_{o,Cat\ 2}$	1/(%p/p cat).s	$3,103 \times 10^5$	+/- $3,333 \times 10^4$	$1.275 \times 10^5$	+/- $6,755 \times 10^3$
$k_{o,Cat\ 3}$	1/(%p/p cat).s	$4,247 \times 10^5$	+/- $2,342 \times 10^4$	$8,255 \times 10^4$	+/- $6,037 \times 10^3$
$Ea_{Cat,1}$	J/mol	57917	+/- 1850	65582	+/- 872
$Ea_{Cat,2}$	J/mol	60065	+/- 1114	67529	+/- 263
$Ea_{Cat,3}$	J/mol	66406	+/- 585	70561	+/- 1140
$K_{EQ1}$		8,68		8,68	
$K_{EQ2}$		3,56		3,56	
$K_{EQ3}$		1,04		1,04	

Como se esperaba, las energías de activación para el catalizador AMS son más bajas en comparación a las obtenidas para la resina Amberlyst 70. Estos resultados son similares a los encontrados en la literatura para la producción de TEC [16]. En las Figuras 3.10 y 3.11 se muestran los resultados del ajuste del modelo cinético tanto para el sistema homogéneo como heterogéneo, respectivamente. En estas figuras se puede observar el buen ajuste del modelo cinético, lo que indica que pueden ser utilizados para el diseño de procesos y su posterior escalamiento. Adicionalmente, En la Figura 3.12, presenta el buen ajuste del perfil de composición calculado con respecto a los datos experimentales para los dos catalizadores evaluados. Todos los resultados obtenidos pueden ser consultados en el Anexo F.

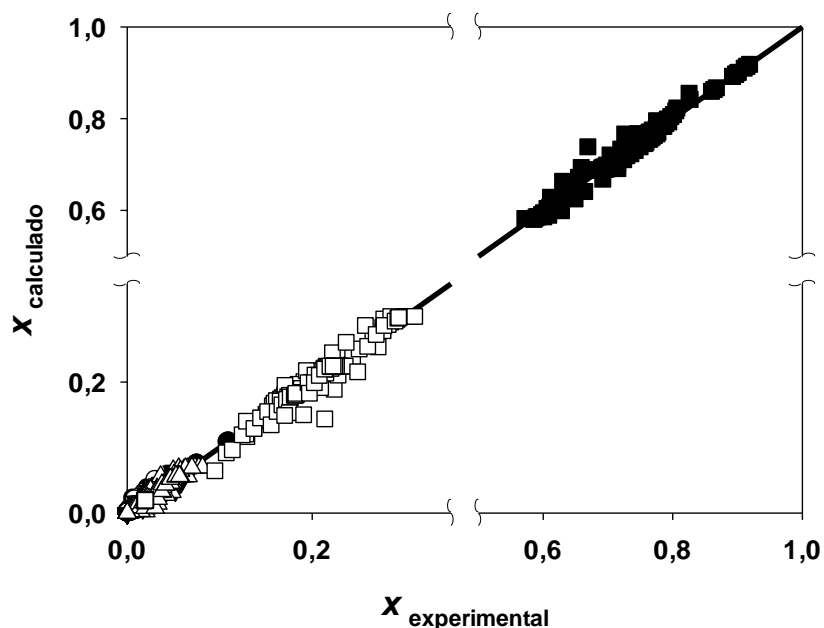


Figura 3.10. Pareto del conjunto de datos cinéticos experimentales respecto de los calculados con el modelo regresado, en la esterificación del ácido cítrico y 1-butanol catalizado con ácido metanosulfónico (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; △, TBC; ■, BtOH; □, H<sub>2</sub>O).

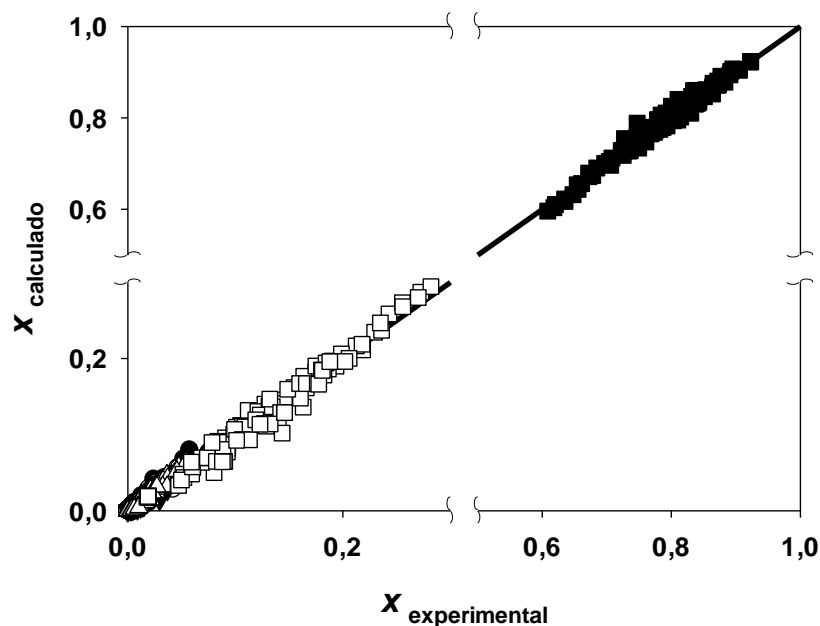


Figura 3.11. Pareto del conjunto de datos cinéticos experimentales respecto de los calculados con el modelo regresado, la esterificación del ácido cítrico y 1-butanol catalizado con Amberlyst 70 (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; △, TBC; ■, BtOH; □, H<sub>2</sub>O)

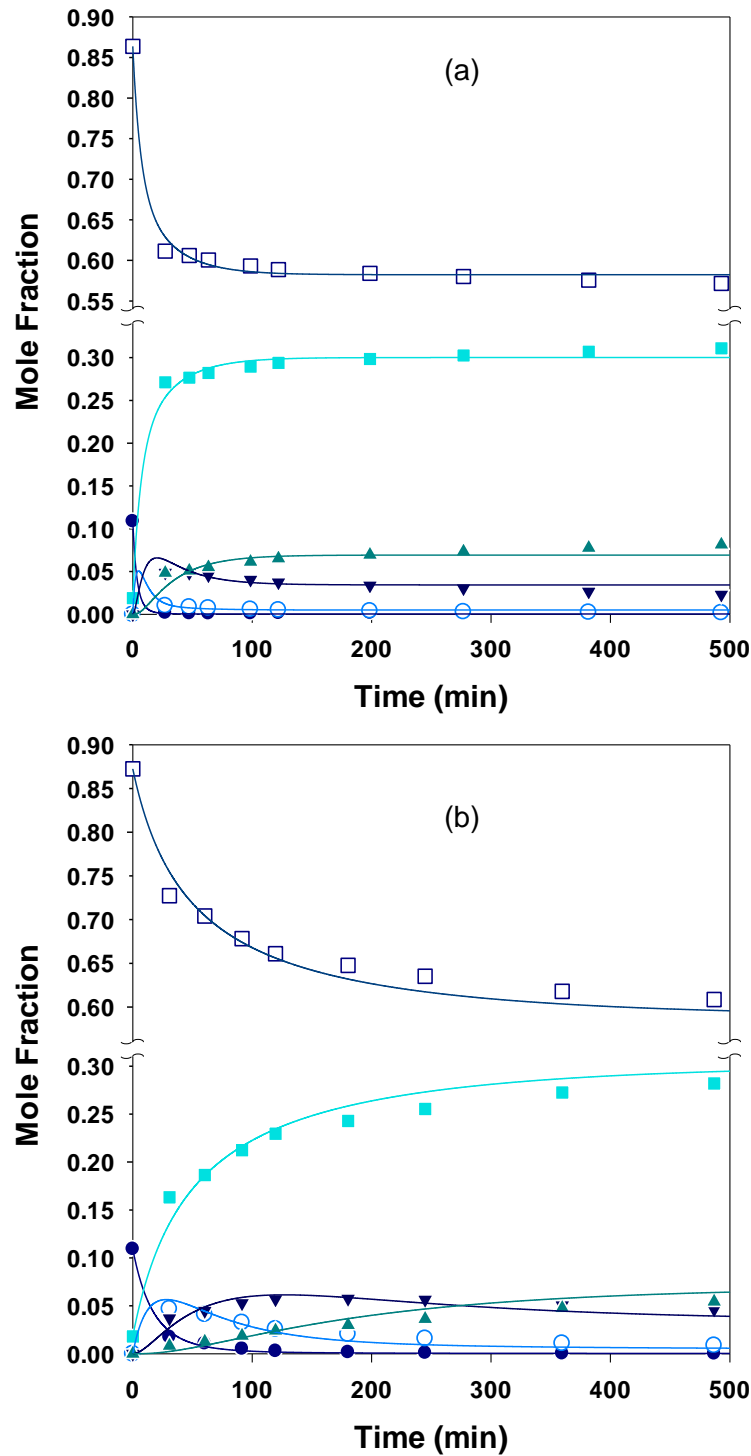


Figura 3.12. Esterificación catalítica del CA y BtOH  
 Relación molar 1:8 (ácido:alcohol), 393 K and 1% p/p de catalizador. (a) AMS, (b)  
 Amberlyst 70. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).

### 3.4 Conclusiones

Se desarrolló un estudio cinético de la esterificación del ácido cítrico con el butanol usando como catalizadores el ácido metanosulfónico y la resina de intercambio catiónico Amberlyst 70 fue realizado. Los ensayos fueron llevados a cabo en el rango de temperatura entre 363 K a 393 K, relación molar de alimentación (ácido:alcohol) entre 1:8 a 1:16 y carga de catalizador de 0 a 1,5%p/p (equivalente a AMS). El modelo cinético se correlacionó con un modelo basado en composiciones en fracción molar para ambos sistemas catalíticos. Un análisis previo confirmó la presencia de autocatálisis para el sistema reactivo, el cual fue incluido en la determinación de los parámetros cinéticos. Se encontró que las energías de activación para el sistema homogéneo fueron menores en comparación al sistema heterogéneo, indicando que hay una mayor velocidad de reacción usando AMS como catalizador.

# 4. MODELAMIENTO DE UN REACTOR A ESCALA INDUSTRIAL PARA LA PRODUCCIÓN DE TBC

## Resumen

En este capítulo se presenta el modelamiento realizado del reactor en escala industrial ubicado en la Planta de Plastificantes de Sucroal S.A., con capacidad de 26 m<sup>3</sup>, y utilizado para la producción de Citrato de Tributilo. Para esto fue aplicado el modelo cinético determinado en el Capítulo 3. Una vez fue validado el modelo cinético para el proceso con la información del seguimiento en la operación, fueron analizados diferentes escenarios potenciales de interés para la compañía con el objetivo de reducir costos y tiempos de procesamiento. Los resultados obtenidos fueron acordes a pruebas posteriormente realizadas, lo que demostró la validez del modelo cinético.

## 4.1 Introducción

Sucroal S.A. es una compañía colombiana del sector químico ubicada en el municipio de Palmira, en el departamento del Valle del Cauca. La empresa cuenta con diferentes líneas de productos destinadas al sector industrial y de alimentos, dentro de los cuales se destacan los citratos plastificantes [31]. Para la producción de plastificantes, la compañía cuenta con un reactor de 12,5 m<sup>3</sup> de capacidad para la producción de *TEC* y otro reactor con capacidad de producción de 26 m<sup>3</sup> para la producción de *TBC* y *ATBC*. El proceso de esterificación se hace por lotes; en una primera etapa el ácido cítrico (*CA*) es disuelto en exceso de alcohol y, posteriormente, el ácido metanosulfónico (catalizador) es adicionado.

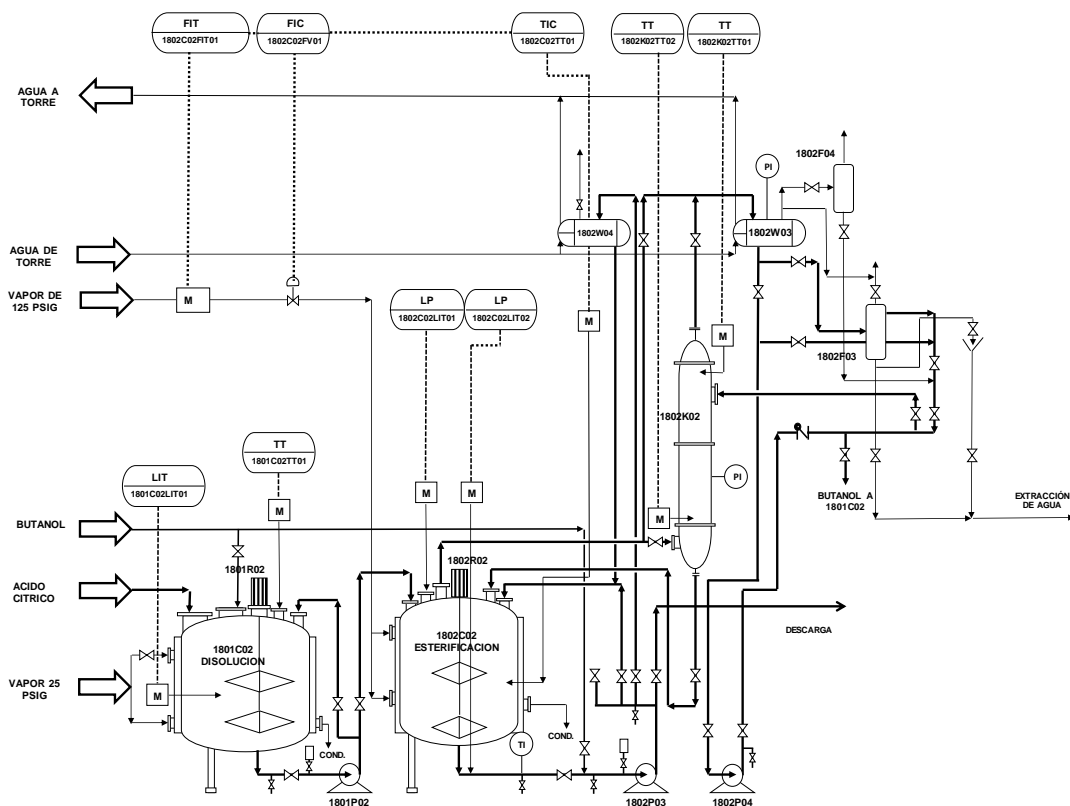
Una vez el CA está completamente disuelto, el producto pasa al reactor de esterificación. Durante la etapa de esterificación en la producción de TBC, el agua es constantemente retirada del sistema por evaporación, propiciando el avance de la reacción. El seguimiento del proceso se hace por medio de la medición de la acidez cítrica (% g de CA/mL de mezcla). Una vez se logra obtener una acidez residual correspondiente a la aportada por el catalizador (AMS), el exceso de butanol es retirado por extracción a vacío, y el TBC producido pasa a las etapas de purificación. Sin embargo, las instalaciones actuales no se encuentran optimizadas, y podrían permitir una mayor productividad.

En esta dirección, se recopiló información de la operación en la producción de TBC para construir y validar un modelo útil en la optimización del sistema. El modelo incluyó las etapas de dilución del ácido y de esterificación, utilizando la ecuación cinética homogénea determinada en el capítulo anterior. Con base en los modelos validados, se realizaron análisis de sensibilidad para evaluar la factibilidad de reducción de consumo de materias primas y del tiempo de operación.

## 4.2 Descripción de Equipos

Para la producción de TBC, Sucroal S.A. cuenta con un reactor en acero inoxidable 316 de dilución para CA de 23,7 m<sup>3</sup> de capacidad. Este cuenta con un agitador de aspas de 5 HP, una chaqueta para el paso de vapor saturado a 25 psig (para el calentamiento de la mezcla), y una bomba de 15 HP para el recirculado o para descargar la mezcla. En la parte superior del reactor, se tiene una boca de 20" de diámetro por donde se adiciona el CA y el AMS. Además, este equipo cuenta con una línea independiente para la entrada de butanol desde los tanques de materia prima. Para la etapa de esterificación, el proceso cuenta con un reactor enchaquetado en acero inoxidable 316 de 26 m<sup>3</sup> de capacidad (Ver Figura 4.1).





**Figura 4.1. Diagrama esquemático de equipos utilizados para la esterificación del ácido cítrico y butanol en la escala industrial.**

El reactor se encuentra acoplado a una columna de 8 platos perforados construida en SS316 en donde los vapores de agua-butanol se rectifican. En la salida superior de la columna, se encuentra un condensador de tubos y coraza de 30 m<sup>2</sup> de área de transferencia, el cual cuenta con agua a 28°C como fluido de enfriamiento. El condensado se envía a un decantador de 0,5 m<sup>3</sup> donde la mezcla agua-butanol se separa en dos fases inmiscibles, y se extrae la fase acuosa del sistema. Sumado a lo anterior, el equipo para la esterificación cuenta con un agitador de aspas de 1,5 HP y una bomba de 15 HP conectada al fondo del equipo, la cual es empleada para la descarga del producto. El equipo cuenta instrumentación para control de nivel, presión y temperatura, y cuenta con un punto para la toma de muestras.

### 4.3 Seguimiento del Proceso

Para el seguimiento de las condiciones de operación de esterificación, fueron tomados datos de temperatura, nivel de mezcla (volumen), y presiones utilizando la instrumentación instalada en los equipos. Para el seguimiento de la reacción, fueron tomados muestras de 10 mL de alícuota, las cuales se titularon con una solución estandarizada de soda caustica. La acidez cítrica de las muestras fue calculada por volumen de alícuota según la Ec. 4.1.

$$\text{Acidez} \left( \% \frac{\text{g CA}}{\text{mL}} \right) = \frac{C_{\text{soda}} * V_{\text{soda}} * 0,064}{\text{mL de muestra}} * 100 \quad (4.1)$$

Aquí,  $C_{\text{soda}}$  y  $V_{\text{soda}}$  es la concentración molar de la soda y el volumen de la soda gastada (mL), respectivamente. El múltiplo "0,064", es un factor de conversión de los milimoles de soda a gramos de ácido cítrico equivalentes.

### 4.4 Modelamiento del Reactor de Esterificación

Para el modelamiento del reactor de dilución y de esterificación para la esterificación del CA y Butanol, fue empleado el modelo cinético determinado en el Capítulo 3, el cual se muestra en las Ec. 4.2 a 4.4.

$$r_1 = (x_{\text{acid}} k_{o,\text{Auto}1} \exp[-Ea_{\text{Auto},1}/(RT)] + w_{\text{Cat}} k_{o,\text{Cat}1} \exp[-Ea_{\text{Cat},1}/(RT)]) (x_{\text{CA}} x_{\text{BtOH}} - x_{\text{MBC}} x_{\text{H}_2\text{O}} / K_{EQ1}) \quad (4.2)$$

$$r_2 = (x_{\text{acid}} k_{o,\text{Auto}2} \exp[-Ea_{\text{Auto},2}/(RT)] + w_{\text{Cat}} k_{o,\text{Cat}2} \exp[-Ea_{\text{Cat},2}/(RT)]) (x_{\text{MBC}} x_{\text{BtOH}} - x_{\text{DBC}} x_{\text{H}_2\text{O}} / K_{EQ2}) \quad (4.3)$$

$$r_3 = (x_{acid} k_{o,Auto3} \exp[-E_{a,Auto,3}/(RT)] + w_{Cat} k_{o,Cat3} \exp[-E_{a,Cat,3}/(RT)])(x_{DBC} x_{BtOH} - x_{TBC} x_{H_2O} / K_{EQ3}) \quad (4.4)$$

Para la determinación de los perfiles de composición de las especies químicas involucradas en la reacción (Ec. 3.7 – 3.12), fue realizada la integración numérica de un modelo de reactor batch, utilizando el método de Euler, con paso de integración de 1 s. La carga de materias primas y de catalizador  $w_{Cat}$  correspondió a la información reportada en la bitácora del proceso.

Para la determinación de la composición del agua, fue necesario realizar un ajuste al balance de materia. Esto se debe a que, una vez la mezcla reactiva alcanza la temperatura de punto de burbuja, cierta cantidad de agua (con trazas de butanol) se retira del medio de reacción por el decantador. Para fines prácticos del seguimiento se determinó una correlación empírica que permitía calcular la cantidad de agua retirada del sistema respecto de la temperatura del reactor. El algoritmo para el cálculo del volumen de agua extraído durante la reacción es descrito en la figura 4.2, y este fue validado con la medición de flujos de agua a la salida del decantador a ciertos tiempos durante la operación. En la figura 4.3, es mostrado el resultado obtenido para un lote de producción, aplicando el algoritmo de cálculo para la extracción de agua.

El valor dado para la temperatura de 103 °C en el segundo condicional del algoritmo de cálculo (Ver Figura 4.3), es debido a que, durante el calentamiento de la mezcla, a partir de este valor de temperatura comienza a subir la mezcla de vapores atraviesa todo el equipo hasta al decantador, donde fue visto que el nivel de agua sube aproximadamente 1 litro. Una vez el tiempo de la reacción avanza, se observa que la temperatura permanece entre 103 y 103,3 °C, momento en el cual el sistema comienza a generar el mayor flujo de vapor de agua-butanol y donde es extraída el agua. La correlación que mejor obtuvo resultado para describir el flujo de agua que salía del proceso entre los 103 y 103,3°C fue la de suponer que el flujo de agua extraída era de aproximadamente el 20% adicional de

agua retirada en el minuto anterior. Para luego de que la temperatura de la reacción sobrepasara los 103,3°C, el flujo de agua extraída se reducía; en esta etapa se supuso que la cantidad de agua que salía del sistema se acercaba al 20% del volumen de agua residual en la mezcla reactiva.

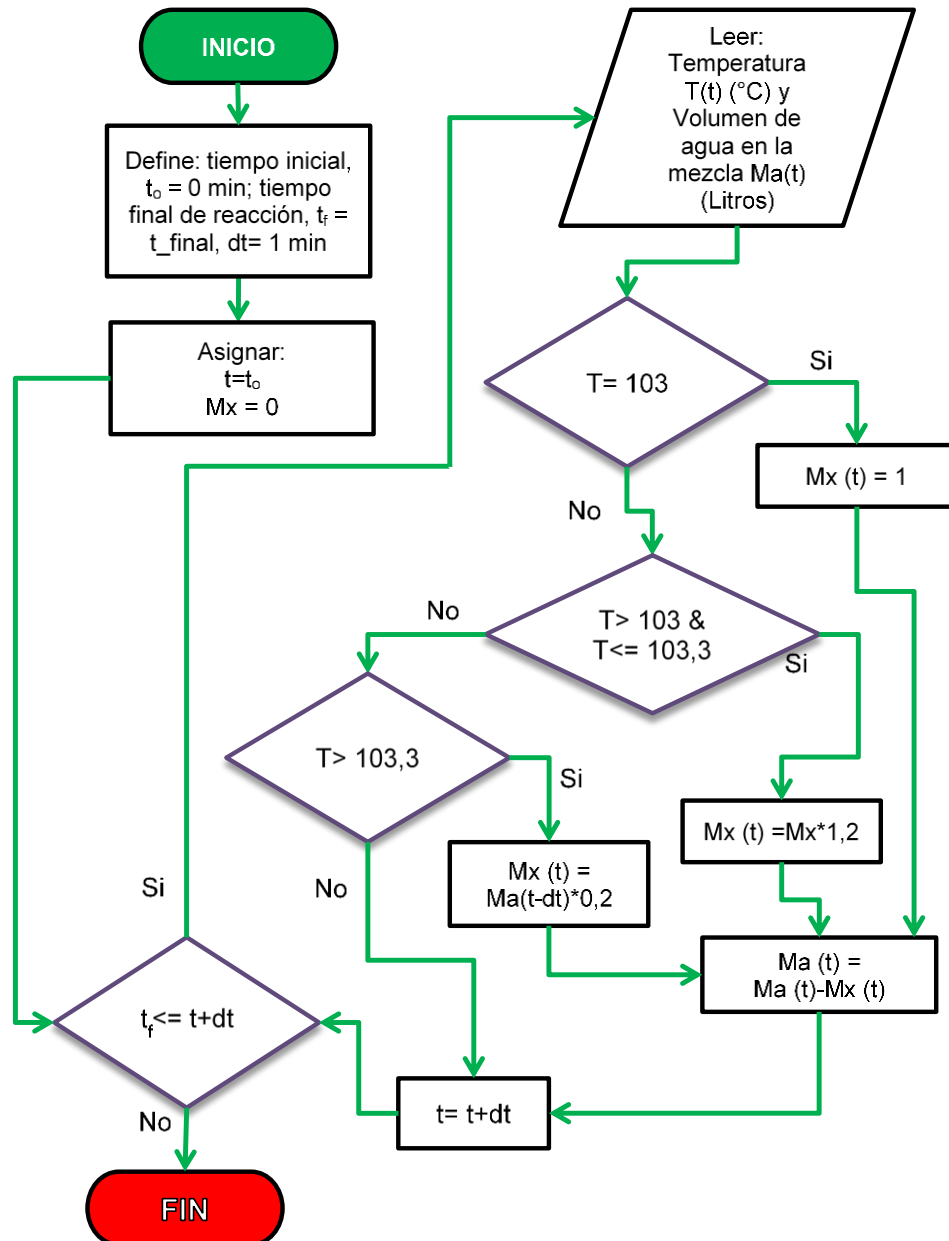


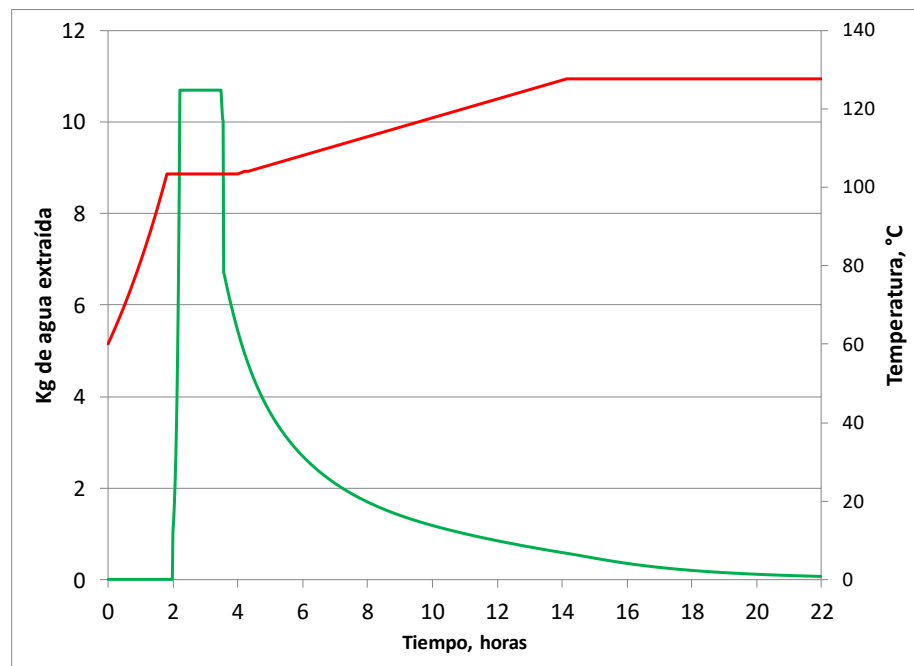
Figura 4.2. Algoritmo para la determinación del volumen de agua extraída (Mx) durante la reacción de esterificación del ácido cítrico y butanol en el proceso a escala industrial

Mx se inicializa en ceros como un vector de rango  $t_f/dt$ .

Una vez definido el volumen de extracción de agua, el balance de materia para este componente en el medio de reacción fue definido de la siguiente manera:

$$\frac{dx_{H_2O}}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 + \frac{d}{dt} \left( \frac{N_x}{N_T} \right) \quad (4.5)$$

Donde  $N_x$  son las moles extraídas de agua y  $N_T$  son las moles totales de mezcla reactiva. Debido a que en peso la cantidad producida de agua es mínima, y a que la solubilidad del butanol en la fase acuosa es baja, para el modelamiento se supuso que la cantidad de butanol removido en la fase acuosa en el decantador era despreciable.



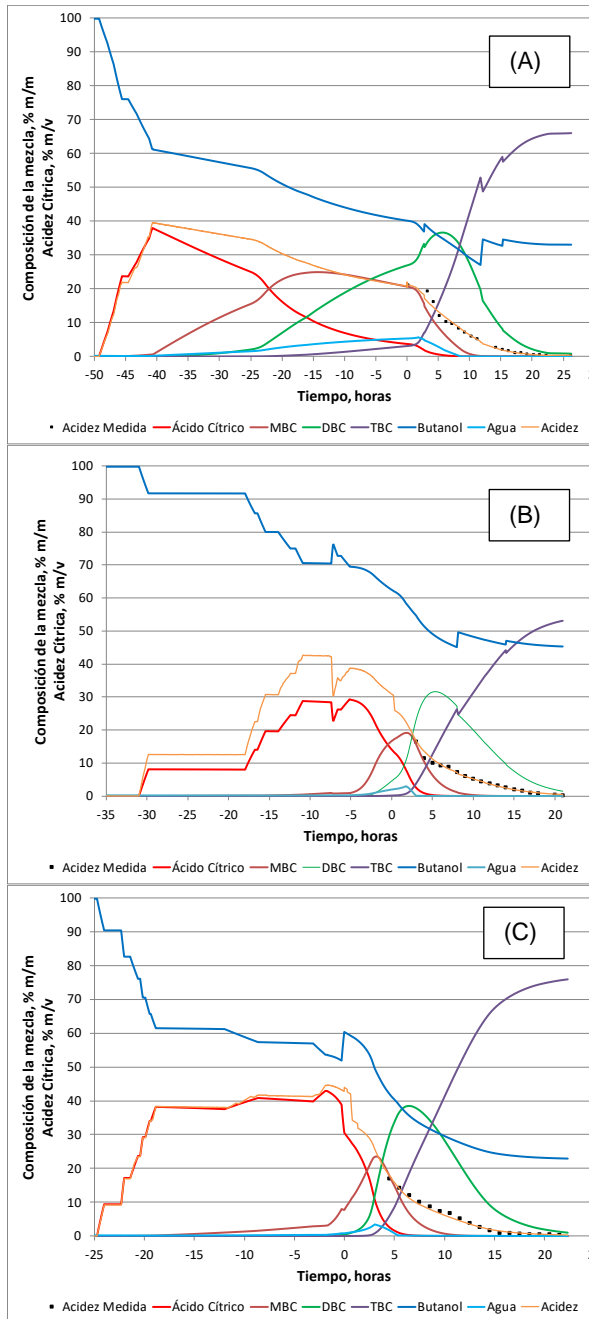
**Figura 4.3. Perfil de temperatura (—) y curva de volumen de agua extraído (—) en la reacción para un lote de producción de TBC en la escala industrial**

Como se puede observar en la Figura 4.3, una vez alcanzaba la temperatura de ebullición de la mezcla, esta permanece casi constante en el intervalo entre 2 y 4 horas de operación.

Esto corresponde al periodo de destilación de la mezcla agua-butanol, donde fue generada la mayor cantidad de agua durante la operación. A medida que el agua se retira, la temperatura sube a una tasa constante hasta lograr una temperatura de operación entre 130 -132°C. Esta es la condición límite de operación para evitar daño del producto por degradación térmica. La mezcla reactiva se mantiene a estas condiciones hasta que se completa la etapa de esterificación.

## 4.5 Resultados y Discusiones

Para la evaluación del modelo cinético del sistema *CA-BtOH* utilizando como catalizador el AMS, se realizó la validación en 3 lotes de producción de *TBC* en la escala industrial. Los resultados del modelamiento de las especies químicas de la reacción, así como la curva de acidez cítrica calculada, y la medida en el proceso industrial se presentan en la Figura 4.4. La producción de los lotes A, B y C se realizaron con la misma cantidad de *AC*, y como se observa, el modelo ajusta adecuadamente la curva de acidez medida en los tres lotes evaluados. Aquí también se verifica que hay avance en la reacción aún en la etapa de disolución, una vez se adiciona el catalizador. No obstante, el mayor beneficio para el avance de la reacción se da en la etapa de esterificación donde ocurre el calentamiento y la remoción del agua producida. Los perfiles de concentración permiten comprobar que, para el final de la etapa de esterificación, el *CA* y el *MBC* se encuentran casi completamente agotados. Esto indica que la acidez remanente en el producto es debido a la presencia del catalizador y del *DBC* remanente.



**Figura 4.4. Perfil de composiciones de las especies reaccionantes del sistema AC-BtOH y perfil de acidez cítrica %m/v**

A tiempo  $< 0$ , corresponde a la etapa de disolución de ácido. A  $t > 0$  corresponde a la etapa de esterificación.

**Lote A:** Adición de catalizador a -40 horas; adición de butanol de exceso a  $t=0$  h, más dos adiciones posteriores después de 12 horas de reacción.

**Lote B:** adición de catalizador a -5,2 horas; adición de butanol en dos tiempos durante la etapa de esterificación.

**Lote C:** adición de catalizador a -1,7 horas. Adición completa antes de comenzar la etapa de esterificación. Para todos los lotes, el calentamiento de la mezcla en la etapa de dilución ocurre faltando 1,5 horas antes de transferir la mezcla disuelta hacia la etapa de esterificación.

A partir de los resultados obtenidos y las diferencias en los tiempos de adición de catalizador y del butanol de exceso en la mezcla reactiva, se desarrolló un análisis del proceso a partir del modelo previamente validado.

## 4.6 Estudio de Sensibilización de la Etapa de Dilución y de Esterificación

### 4.6.1 Caso Base

El análisis de desempeño del sistema se realizó para las etapas de dilución y esterificación (sin incluir la extracción a vacío del butanol en exceso al final de la etapa). En las tablas 4.1 y 4.2 se resumen las condiciones de operación establecidas para el caso base.

**Tabla 4.1. Condiciones de operación de la etapa de dilución para el estudio de sensibilidad**

Variable	Valor	Unidad
Tiempo	14	Horas
Presión	1,0	Bar
Volumen total de butanol	16 000	Litros
<i>Volumen de butanol (inicial)</i>	6 000	Litros
<i>Volumen de butanol (t=6h)</i>	6 000	Litros
<i>Volumen de butanol (t=10h)</i>	4 000	Litros
<i>Caudal</i>	200	L/min
Masa total de ácido cítrico	8 000	kg
<i>Masa de ácido cítrico (t=1h)</i>	1 000	kg
<i>Masa de ácido cítrico (t=2h)</i>	1 000	kg
<i>Masa de ácido cítrico (t=3h)</i>	1 000	kg
<i>Masa de ácido cítrico (t=4h)</i>	1 000	kg
<i>Masa de ácido cítrico (t=5h)</i>	1 000	kg
<i>Masa de ácido cítrico (t=7h)</i>	1 000	kg
<i>Masa de ácido cítrico (t=8h)</i>	1 000	kg
<i>Masa de ácido cítrico (t=9h)</i>	1 000	kg
<i>Flujo másico</i>	25	kg/min
Masa de Catalizador	40	kg
<i>Flujo másico (t=10 horas)</i>	40	kg/min
<i>Pureza</i>	70	% m/m
<i>Humedad</i>	30	% m/m
Concentración		
<i>Ácido Cítrico</i>	100	% m/m
<i>Butanol</i>	99,8	% m/m
<i>Catalizador (AMS)</i>	70	% m/m
Temperatura		
<i>Rampa t=0 min, To=50°C</i>	1/60	°C/min
<i>t&gt;600 min</i>	60	°C

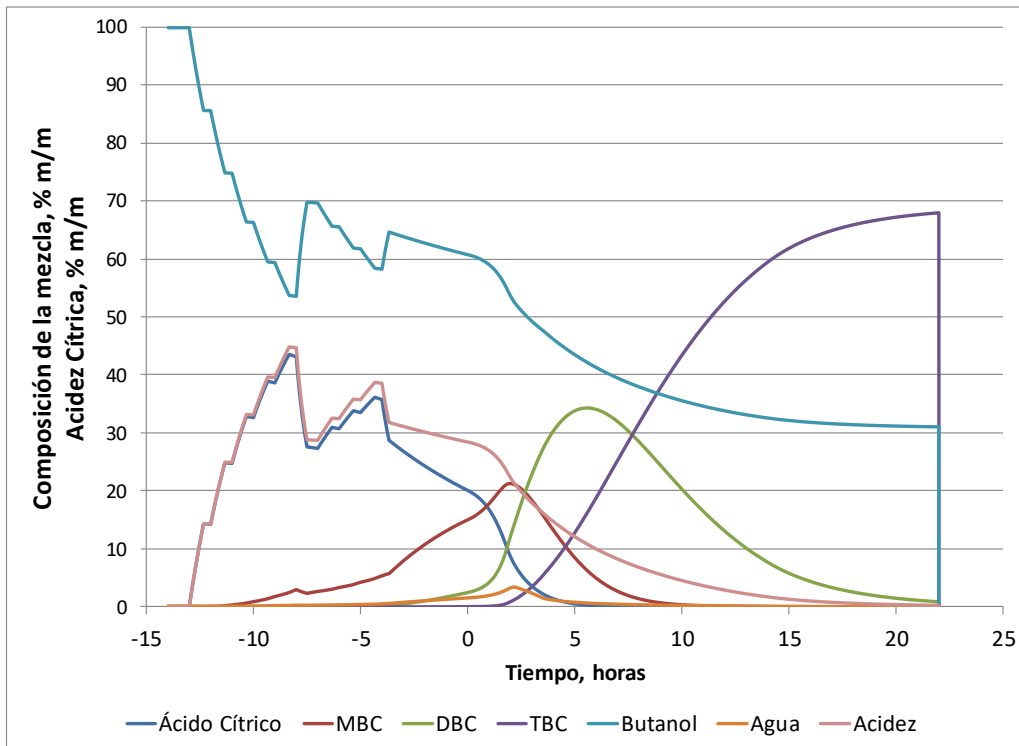


Con esta información se obtiene las condiciones de entrada de la mezcla reactiva hacia el reactor de esterificación.

**Tabla 4.2. Condiciones de operación de la etapa de esterificación para el estudio de sensibilidad**

Variable	Valor	Unidad
Tiempo	22	Horas
Presión	1,0	Bar
Masa total de mezcla inicial	24 034	kg
Volumen de Butanol adicionado	0	L
<b>Butanol</b>	99,8	% m/m
<b>Caudal</b>	200	L/min
Masa de Catalizador	0	kg
<b>Flujo másico</b>	40	kg/min
Concentración inicial		
<b>Ácido Cítrico</b>	20,06	% m/m
<b>Citrato de monobutilo</b>	15,03	% m/m
<b>Citrato de dibutilo</b>	2,45	% m/m
<b>Citrato de tributilo</b>	0,04	% m/m
<b>Butanol</b>	60,71	% m/m
<b>Agua</b>	1,55	% m/m
<b>Catalizador (AMS)</b>	0,12	% m/m
Acidez cítrica inicial	28,42	% kg AC/kg
Extracción de Agua	2 276	kg
<b>Concentración de Agua</b>	99,9	% m/m
<b>Concentración de Butanol</b>	0,1	% m/m

Para la etapa de esterificación, el perfil de temperatura y la curva de extracción de agua se toman de la figura 4.3. Los resultados del modelo matemático para el planteamiento del caso base se muestran en la Figura 4.5. En esta se pueden apreciar los perfiles de composición de las especies reactivas, al igual que la acidez cítrica. Los tiempos negativos ( $t < 0$ ) representan la etapa de dilución. Como se observó del ajuste a los perfiles observados en los lotes industriales, en la etapa de dilución se puede apreciar un pequeño avance en la reacción hacia la producción de *MBC*. Esta aumenta aún más a partir de las 10 horas (-4 horas en la etapa de dilución), debido a la adición del catalizador.



**Figura 4.5. Perfiles de composición y de acidez cítrica para la reacción de esterificación del ácido cítrico y butanol, empleando como catalizador el AMS para el estudio de sensibilidad**  
**Para  $t < 0$ , se representa la etapa de dilución y para  $t > 0$ , se representa la etapa de esterificación**

Al final de la etapa de dilución (0 horas) se aprecia que existe una concentración mínima de agua ( $< 2\%$  m/m) y que la acidez de la mezcla se encuentra alrededor del  $28\%$  m/ml. Para  $t > 0$ , se evidencia la disminución de acidez y el incremento en la producción de agua debida a la formación de DBC y TBC. Después de las 2 horas de operación se presenta una disminución del agua debida a la remoción en el decantador. Alrededor de las 22 horas de operación se observa un estancamiento en la concentración de TBC. Esto indica que a mayores tiempos de operación no se obtendrán aumentos significativos en la pureza del producto. Lo anterior también puede verificarse en la concentración constante de las especies ácidas en la mezcla final.

### 4.6.2 Análisis para la etapa de dilución

Para el análisis de desempeño del tanque de dilución, se tuvieron en cuenta las variables de operación mostradas en la Tabla 4.3, así como sus límites de variación. El rango de variación para la cantidad y el tiempo de adición del catalizador fueron propuestos de forma diferente a lo que normalmente ocurre en el proceso. Esto se realizó con el propósito de evaluar un posible nuevo esquema de operación.

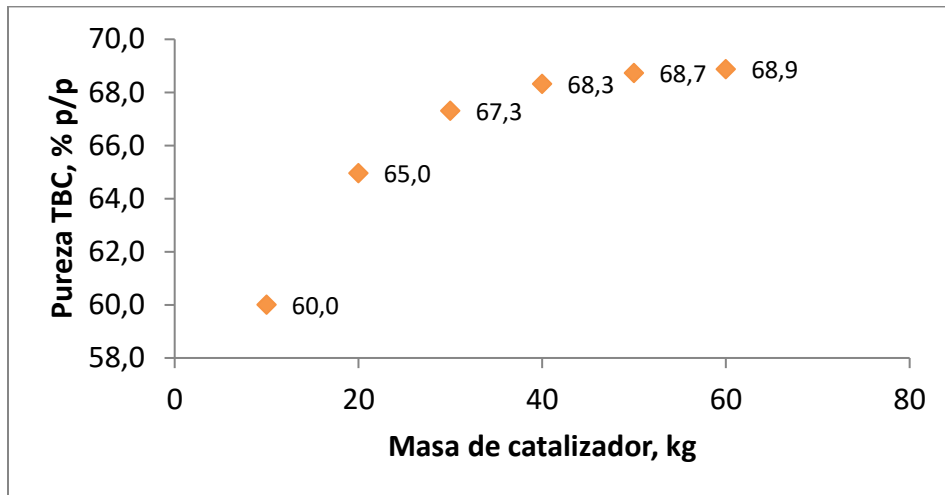
**Tabla 4.3. Variables manipuladas en el tanque de dilución para el análisis de sensibilidad**

Variable	Abreviatura	Unidad	Límite inferior	Límite superior
<b>Masa de catalizador</b>	$m_{cat}$	kg	10	60
<b>Tiempo de adición del catalizador</b>	$t_{cat}$	hora	2	10

En este análisis no se contempló el efecto de la temperatura para esta etapa. Si bien, desde el punto de vista termodinámico, la dilución del ácido cítrico y el avance de la reacción son beneficiados a temperaturas altas, esto involucraría la generación de vapores de butanol en un equipo diseñado para trabajar a presión atmosférica. Sumado a esto, la compuerta de carga de ácido cítrico (ubicado en la cima del tanque) se abre constantemente, exponiendo a los operarios al vapor de butanol. Debido a esto se imposibilita que la temperatura de la operación sea mayor a 60 °C.

a) Cambio en la masa de Catalizador:

El efecto del cambio en la carga de catalizador se puede apreciar en la Figura 4.6. Como es de esperar, a mayor cantidad de catalizador adicionado en el proceso, se obtendrá mayores rendimientos. La concentración de TBC aumenta al adicionar más catalizador, mientras que la acidez cítrica disminuye a las 22 horas de operación. Esto indica que hay una mayor conversión del ácido cítrico al producto de interés. No obstante, por encima de cargas de 40 kg de catalizador no se observan mejoras sustanciales en la pureza del TBC.



**Figura 4.6. Pureza del TBC a las 22 horas de reacción del ácido cítrico con butanol, variando la masa de catalizador adicionado a la mezcla**

Esto indica que la concentración de catalizador más adecuada se encuentra alrededor del 0.17% p/p respecto de la carga total de reactor. Una adición mayor de catalizador aumentaría los costos de materias primas y el costo en la etapa de neutralización. Por su parte una menor carga de catalizador implicaría un mayor tiempo de operación para lograr obtener la misma pureza de producto, y la misma acidez final. Esto claramente tiene impactos en los costos de vapor, electricidad, mano de obra e incluso en el costo de materias primas, pues sería necesario adicionar alcohol en exceso para lograr el avance de la reacción.

Con respecto al contenido de agua obtenida al final del proceso, se observa que prácticamente desciende a la mitad por cada 10 kg de catalizador adicionado (Ver Tabla 4.4). Sin embargo, es posible que estas cantidades no correspondan a la carga óptima, debido a la suposición de la extracción de agua. De todos modos, es probable que haya una menor cantidad de agua conforme aumenta la cantidad de catalizador. Esto teniendo en cuenta que, para las mismas condiciones de operación, la reacción avanza más rápido y habrá mayor tiempo disponible para la extracción de agua durante la etapa de esterificación.

**Tabla 4.4. Resultados de las principales variables de seguimiento al final de la etapa de esterificación (t = 22 horas), variando la masa de catalizador adicionado**

Masa de Catalizador kg	Acidez Cítrica final % m AC/m	Humedad final % m/m	Masa Total final kg
10	1,584	0,00400	21 819
20	0,749	0,00275	21 773
30	0,363	0,00163	21 755
40	0,206	0,00086	21 751
50	0,154	0,00042	21 753
60	0,147	0,00019	21 758

b) Cambio en el tiempo de adición del Catalizador:

Se evalúa el efecto del cambio del tiempo de adición del catalizador ( $t_{cat}$ ) para una carga de 40 kg adicionada en la etapa de dilución. Los resultados son presentados en la Tabla 4.5 y en la figura 4.7. Para este caso, se encuentra que no hay mejora significativa en el rendimiento de la operación. Sin embargo, se da un pequeño cambio en la acidez cítrica y en la pureza del TBC que se benefician con la adición temprana del catalizador en la dilución. Sin embargo, el beneficio real de la adición temprana del catalizador se da por la rápida disolución del AC en el butanol. Esto se debe a que, en presencia del catalizador se forma MBC (Figura 4.4) y este se disuelve más rápidamente que el AC.

**Tabla 4.5. Resultados de las principales variables de seguimiento al final de la etapa de esterificación (t=22 horas), variando el tiempo de adición del catalizador**

Tiempo de adición catalizador horas	Acidez Cítrica final % m AC/m	Humedad final % m/m	Masa Total final kg
2	0,2046	0,0008	21 750,8
4	0,2049	0,0009	21 750,8
6	0,2053	0,0009	21 750,8
8	0,2057	0,0009	21 750,8
10	0,2062	0,0009	21 750,9

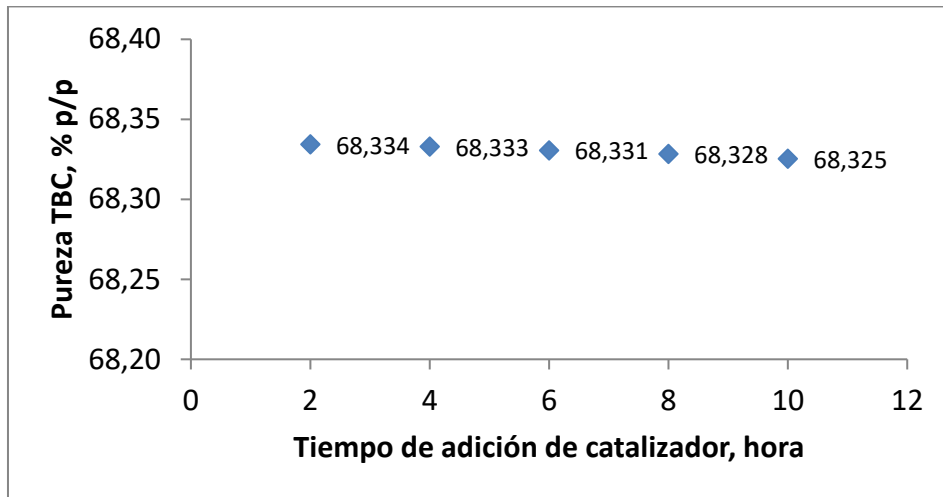


Figura 4.7. Pureza de TBC en la reacción de esterificación del ácido cítrico con butanol, empleando 40 kg de catalizador a diferentes tiempos de adición

#### 4.6.3 Análisis para la etapa de esterificación

Para el reactor se decidió realizar un estudio de desempeño modificando, conjuntamente, las variables descritas en la Tabla 4.6. Debido a que la adición de butanol puede generar un cambio en la temperatura de la mezcla y, por ende, afectar la remoción de agua, se supuso que el butanol se alimenta a la temperatura del reactor. Es decir, se supone que no hay un cambio térmico apreciable en el sistema por lo que no se altera la temperatura especificada para el reactor.

Tabla 4.6. Variables manipuladas en el reactor de esterificación para el análisis de sensibilidad

Variable	Abreviatura	Unidad	Límite inferior	Límite superior
Volumen adicional de butanol a t=0	$V_{adB}$	L	0	5 000
Tiempo de adición de 2000 L de butanol	$t_{adB}$	hora	2	14

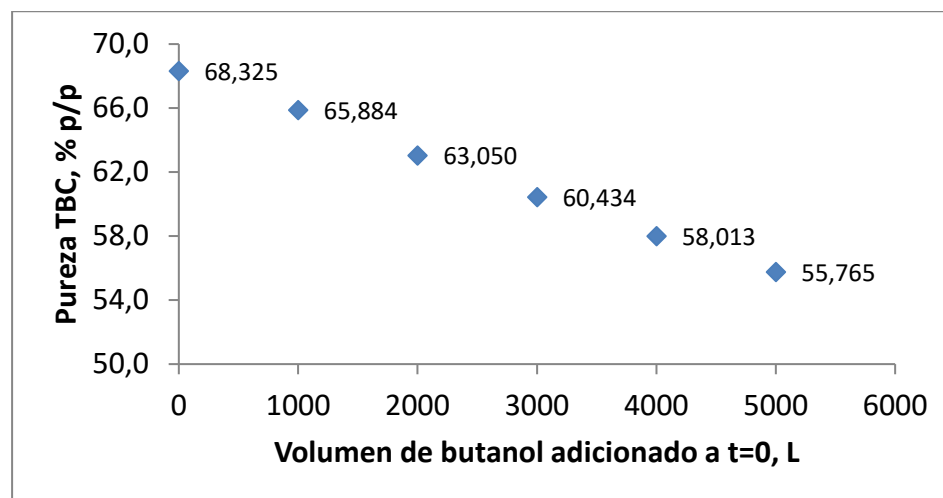
a) Cambio en el volumen adicional de butanol a t=0:

Se analizó el efecto que tiene adicionar más butanol al inicio de la etapa de esterificación ( $V_{adB}$ ). Los resultados son presentados en la Tabla 4.7 y en la Figura 4.8. Se observa que

no hay un efecto importante en el avance de la reacción, sin embargo, el *TBC* queda a una menor concentración debido al exceso de butanol. Lo anterior conlleva a que se gaste más tiempo y energía (vapor) para evaporar el butanol de exceso, aumentando los costos de la operación.

**Tabla 4.7. Resultados de las principales variables de seguimiento al final de la etapa de esterificación (t=22 horas), variando el volumen de butanol al inicio de la etapa de esterificación**

Volumen de Butanol en t=0	Acidez Cítrica	Humedad	Masa Total
L	% m AC/m	% m/m	kg
0	0,206	0,0009	21 751
1000	0,203	0,0009	22 550
2000	0,201	0,0009	23 548
3000	0,202	0,0009	24 547
4000	0,205	0,0009	25 545
5000	0,208	0,0009	26 544



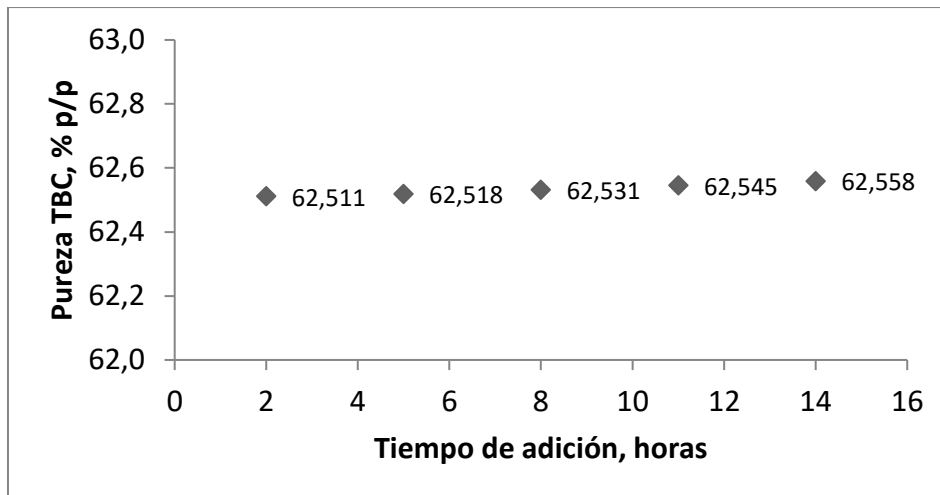
**Figura 4.8. Pureza del TBC en la reacción de esterificación del ácido cítrico con butanol, empleando diferentes adiciones de butanol al inicio de la etapa de esterificación**

b) Cambio en el tiempo de adición de 2000 L de butanol durante la esterificación:

Se analizó el efecto que tiene adicionar 2000 L de butanol desde la segunda hora hasta la catorceava hora en la etapa de esterificación ( $t_{adB}$ ). Los resultados son presentados en la Tabla 4.8 y en la Figura 4.9.

**Tabla 4.8. Resultados de las principales variables de seguimiento al final de la etapa de esterificación ( $t=22$  horas), variando el tiempo de adición de 2000 L de butanol en diferentes tiempos durante la etapa de esterificación**

Tiempo de adición de 2000 L de butanol	Acidez Cítrica	Humedad	Masa Total
hora	% m AC/m	% m/m	kg
2	0,201	0,00087	23748
5	0,200	0,00086	23748
8	0,198	0,00084	23747
11	0,195	0,00082	23747
14	0,193	0,00081	23747



**Figura 4.9. Pureza del TBC en la reacción de esterificación del ácido cítrico con butanol, adicionando 2000 L de butanol en diferentes tiempos durante la etapa de esterificación**

Para este caso se aprecia una pequeña mejora en la pureza del *TBC* a lo largo de las sucesivas adiciones. La leve mejoría se da al generar un exceso de alcohol que beneficia



las reacciones gobernantes en este punto, es decir las de formación de *DBC* y *TBC*. No obstante, es posible que el manejo de excesos tan grandes de alcohol implique un sobre costo en su separación.

## 4.7 CONCLUSIONES

- El modelo cinético determinado para el sistema ácido cítrico y butanol, utilizando como catalizador el ácido metanosulfónico, permitió modelar un equipo de esterificación a escala industrial para la producción de TBC. A partir del modelo se pudo realizar un análisis de desempeño del proceso con el propósito de identificar estrategias de operación para aumentar el rendimiento y reducir los costos en la operación.
- La adición de catalizador en diferentes tiempos durante la dilución del ácido cítrico beneficia más a la solubilidad del ácido cítrico que en el avance global de la reacción al final de la operación de esterificación. Se recomienda que la adición de catalizador se haga en la primera parte de la etapa de disolución de ácido cítrico.
- Cantidades iguales o superiores al 0.16% de catalizador no generan cambios sustanciales en el avance de la reacción para un tiempo final de 22 horas. Para cantidades inferiores, la producción de *TBC* se ve reducida y la acidez cítrica es mayor que 0,3%.
- Es preferible no adicionar butanol adicional durante la etapa de esterificación ya que no hay un beneficio significativo en el avance del proceso. Por el contrario, se podría incurrir en el aumento del costo del proceso debido a mayor cantidad de materias primas, y al mayor costo de servicios industriales en la posterior separación del alcohol.



# 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## 5.1 Conclusiones

- Se obtuvo un modelo cinético de esterificación del ácido cítrico (*CA*) para la producción de *TEC* y *TBC*, utilizando como catalizadores el ácido metanosulfónico y la resina de Amberlyst 70.
- Los ensayos de reacción permitieron verificar la importancia de incluir el efecto de autocatálisis en el modelamiento. Los resultados obtenidos permitieron encontrar que este efecto es especialmente importante a altas temperaturas. Debido a lo anterior, la reacción de autocatálisis fue incluida en los modelos cinéticos.
- El modelo pseudohomogéneo basado en actividades resultó adecuado para el ajuste de la cinética de reacción a las condiciones estudiadas utilizando ácido metanosulfónico y Amberlyst 70.
- Para el sistema *CA* – butanol, fue necesario la realización de un estudio para la determinación del equilibrio químico. A las temperaturas evaluadas, se encontró que el equilibrio químico es independiente de la temperatura, facilitando el cálculo de los demás parámetros cinéticos.
- En ambos sistemas catalíticos se encontró que el avance de la reacción es inferior para la resina Amberlyst 70. Esto se ve reflejado en mayores valores de Energía de activación para el Amberlyst 70 en comparación a los obtenidos para el sistema homogéneo (AMS).
- El modelo cinético para la producción de *TBC* utilizando el AMS como catalizador, fue validado con éxito en el modelamiento de un reactor a escala industrial en la Planta de Plastificantes de Sucroal S.A. Los buenos resultados obtenidos

permitieron realizar estudios de sensibilidad para proponer mejoras en la operación de esterificación, con el fin de reducir tiempos y costos en la producción.

## 5.2 Recomendaciones

Basado en el desarrollo de este estudio y en la experiencia obtenida en la implementación del modelo cinético para un proceso a escala industrial, me permito listar las siguientes recomendaciones:

- Es importante realizar el estudio termodinámico para el equilibrio de fases de los sistemas evaluados para poder representar con mayor precisión la operación de equipos de destilación – reacción. Esto debido, al alta no idealidad de la mezcla de componentes y a la poca información disponible.
- Se debe avanzar en el estudio cinético para la acetilación del grupo –OH disponible de la molécula de ácido cítrico. A partir de la experiencia ganada en la industria y lo encontrado en la bibliografía, se encuentra que los citratos acetilados presentan un mayor impacto en la plastificación de resinas poliméricas.
- Realizar estudios cinéticos o de separación de los citratos a temperaturas no mayores a 130°C. Al trabajar a temperaturas por encima de este valor, se encuentra que el producto comienza a ganar color, producto de la degradación térmica. Lo cual no es aceptable, ya que este color afecta la calidad de los plásticos flexibles.
- Continuar evaluando el uso de más catalizadores heterogéneos para la producción de citratos plastificantes para presentar la mejor propuesta de económica al proceso. Lo anterior se propone debido la gran desventaja que presenta el uso de catalizadores homogéneos como el AMS, que implica un costo adicional para su neutralización. Sumado a lo anterior, se necesita realizar lavados posteriores con agua para asegurar el retiro de las sales; esto además de implicar el uso de otros productos en el proceso (más costos), puede incurrir en la pérdida de producto

debido al arrastre con el agua o a la hidrólisis del citrato (reacción inversa a la esterificación).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Reinecke, R. Navarro, M. Pérez, Plasticizers, *Handb. Polym. Sci. Technol.* (2011) 1–27.
- [2] D.F. Cadogan, C.J. Howick, Plasticizers, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2005) 1–20.
- [3] D.F. Cadogan, C.J. Howick, Plasticizers, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* (n.d.) 1–30.
- [4] Ceresana, *Plasticizers Market Report*, 2019.
- [5] L.-K. Ring, M. DeGuzman, Plasticizers. *Chemical Economics Handbook*, IHS Markit. (2018) 143.
- [6] M. Rahman, C. Brazel, The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 1223–1248. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001.
- [7] U. Heudorf, V. Mersch-Sundermann, J. Angerer, Phthalates: toxicology and exposure., *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 210 (2007) 623–34. doi:10.1016/j.ijheh.2007.07.011.
- [8] L.G. Krauskopf, How About Alternatives to Phthalate Plasticizers?, *J. Vinyl Addit. Technol.* 9 (2003) 159–171.
- [9] C.F. Wilkinson, J.C.L. Iv, The Potential Health Effects of Phthalate Esters in Children ' s Toys: A Review and Risk Assessment, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 155 (1999) 140–155.
- [10] T. Kawakami, K. Isama, A. Matsuoka, Analysis of phthalic acid diesters, monoester, and other plasticizers in polyvinyl chloride household products in Japan, *Environ. Sci. Heal. Part A.* 46 (2011) 855–864. doi:10.1080/10934529.2011.579870.Analysis.
- [11] G. Wypych, Plasticizer Types, *Handb. Plast.* (2000) 7–71.
- [12] A. et al Orjuela, Producción de Plastificantes a partir de ácido cítrico usando

- procesos híbridos de reacción y separación simultánea, (2010) 23.
- [13] C. Emanuel, Plasticizer Market Update, in: 22nd Annu. Vinyl Compd. Conf., 2011: p. 20.
- [14] E.H. Hull, E.P. Frappier, Method for preparing citrate esters, 4870204, 1989.
- [15] W.D. Arendt, M. Joshi, Specialty Plasticizers, in: Handb. Vinyl Formul., 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2008: pp. 239–286.
- [16] A.K. Kolah, N.S. Asthana, D.T. Vu, C.T. Lira, D.J. Miller, Reaction Kinetics of the Catalytic Esterification of Citric Acid with Ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2007) 3180–3187.
- [17] 360 Research Reports, Global Citric Acid Market Growth 2019-2024, 2019. <https://www.360researchreports.com>.
- [18] B. Wippler, Chinese citric acid industry begins to consolidate, (2011) 6. <http://renewablechemicals.agra-net.com/2011/10/chinese-citric-acid-industry-begins-to-consolidate/>.
- [19] K. Griesar, EU vs. China - Challenges and Opportunities for European Companies, in: *Futur. Chem. Ind.*, 2009: pp. 47–79. doi:10.1021/bk-2009-1026.ch003.
- [20] Y.P. Jiménez R., Evaluación de la producción de benzoato de isoamilo usando una resina de intercambio catiónico como catalizador, Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [21] A. Orjuela, A.J. Yanez, A. Santhanakrishnan, C.T. Lira, D.J. Miller, Kinetics of mixed succinic acid/acetic acid esterification with Amberlyst 70 ion exchange resin as catalyst, *Chem. Eng. J.* 188 (2012) 98–107. doi:10.1016/j.cej.2012.01.103.
- [22] V.K.S. Pappu, V. Kanyi, A. Santhanakrishnan, C.T. Lira, D.J. Miller, Butyric acid esterification kinetics over Amberlyst solid acid catalysts: the effect of alcohol carbon chain length, *Bioresour. Technol.* 130 (2013) 793–7. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.087.
- [23] F. Leyva, A. Orjuela, D.J. Miller, I. Gil, J. Vargas, G. Rodríguez, Kinetics of Propionic Acid and Isoamyl Alcohol Liquid Esterification with Amberlyst 70 as Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 18153–18161. doi:10.1021/ie402349t.
- [24] Rohm and Haas, Amberlyst™ 70, (2006) 2. [http://www.dow.com/assets/attachments/business/process\\_chemicals/amberlyst/amberlyst\\_70/tds/amberlyst\\_70.pdf](http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlyst/amberlyst_70/tds/amberlyst_70.pdf).
- [25] A.K. Kolah, N.S. Asthana, D.T. Vu, C.T. Lira, D.J. Miller, Triethyl Citrate Synthesis by Reactive Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008) 1017–1025.

- 
- [26] F.H. Verhoff, Citric Acid, Ullmann's Encycl. Ind. Chem. (2005) 69.
- [27] J. Durán, Esterificación Del Alcohol Isoamílico Con Ácido N-Butírico: Estudio Del Equilibrio Químico Y De Fases. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia., Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [28] D.J. Miller, N. Asthana, A. Kolah, D.T. Vu, C.T. Lira, Process for reactive esterification distillation, US 7667068 B2, 2010.
- [29] M.J. Lee, H.T. Wu, H.M. Lin, Kinetics of catalytic esterification of acetic acid and amyl alcohol over dowex, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 4094–4099. doi:10.1021/ie0000764.
- [30] W. Liu, C. Tan, Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with n-Butanol, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 3281–3286. doi:10.1021/ie500371c.2.
- [31] Sucroal SA, Plastificantes libre de ftalatos, (2015) 12.
- [32] A.T. Citrate, Toxicology of the Citric Acid Esters ; Tributyl Citrate , (1959).
- [33] M.A. Santaella, L.E. Jiménez, A. Orjuela, J.G. Segovia-Hernández, Design of thermally coupled reactive distillation schemes for triethyl citrate production using economic and controllability criteria, Chem. Eng. J. 328 (2017) 368–381. doi:10.1016/j.cej.2017.07.015.
- [34] A. Daneshfar, M. Baghlani, R.S. Sarabi, R. Sahraei, S. Abassi, H. Kaviyan, et al., Solubility of citric, malonic, and malic acids in different solvents from 303.2 to 333.2K, Fluid Phase Equilib. 313 (2012) 11–15. doi:10.1016/j.fluid.2011.09.033.
- [35] S. Cullen, E.C. Company, Global Plasticizer Update, in: SPI Flex. Vinyl Prod. Conf., 2012: p. 37. [http://www.plasticsindustry.org/files/events/Stephen Cullen\\_Tuesday.pdf](http://www.plasticsindustry.org/files/events/Stephen_Cullen_Tuesday.pdf).
- [36] A.-M. Saillenfait, A. Laudet-Hesbert, Phthalates (II), EMC - Toxicol. 2 (2005) 137–150. doi:10.1016/j.emctp.2005.07.004.
- [37] J. van Haveren, E. a Oostveen, F. Micciché, J.G.J. Weijnen, How Biobased Products Contribute to the Establishment of Sustainable, Phthalate Free, Plasticizers and Coatings, in: J.J. Bozell, M.K. Patel (Eds.), Feed. Futur., American Chemical Society, Washington DC, 2006: pp. 99–115.
- [38] a. B. Badeka, K. Papp, M.G. Kontominas, Effect of microwave versus conventional heating on the migration of DOA and ATBC plasticizers from food grade PVC and P(VDC-VC) films into fatty foodstuffs, Zeitschrift Für Leb. Und -Forsch. A. 208 (1999) 429–433.



- [39] P. Jia, L. Hu, G. Feng, C. Bo, M. Zhang, Y. Zhou, PVC materials without migration obtained by chemical modification of azide-functionalized PVC and triethyl citrate plasticizer, *Mater. Chem. Phys.* 190 (2017) 25–30.  
doi:10.1016/j.matchemphys.2016.12.072.
- [40] P.D. Zygoura, A.E. Goulas, K.A. Riganakos, M.G. Kontominas, Migration of di-(2-ethylhexyl)adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into isooctane: effect of gamma radiation, *J. Food Eng.* 78 (2007) 870–877.  
doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.12.004.
- [41] N. Ljungberg, B. Wesslén, Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly (lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 7679–7688. doi:10.1016/j.polymer.2003.09.055.
- [42] I.R. Mustapa, R.A. Shanks, I. Kong, N. Daud, Morphological structure and thermomechanical properties of hemp fibre reinforced poly(lactic acid) Nanocomposites plasticized with tributyl citrate, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 3211–3218. doi:10.1016/j.matpr.2018.01.130.
- [43] J. Schröter, G. Konetzke, F. Weidemann, T. Klein, H. Bohnen, K. Bergrath, et al., Method for producing citric acid esters, WO2003008369, 2003.
- [44] H. Bohnen, K. Bergrath, T. Klein, Citric esters and a process for their preparation, US 2002/0198402 A1, 2002.



# **A. Anexo: Procedimiento para la preparación de la resina de intercambio catiónico**

A continuación, se muestra el procedimiento realizado para la preparación de la resina de intercambio catiónico (Amberlyst 70) para antes de realizar los ensayos de reacción cinética.

## **A.1 Lavado:**

- Tomar un recipiente grande (preferiblemente un vaso de precipitados mayor a 500 mL) y llenarlo a la mitad de su capacidad con la resina.
- Se realiza un lavado con agua desionizada a 40°C y se agita con ayuda de una plancha de agitación magnética o con agitador de vidrio por 30 – 40 minutos.
- El agua que se emplea en los lavados se dispone debidamente en un recipiente para residuos. Se repite el lavado 2 o 3 veces dependiendo de la claridad.
- Luego se realiza uno o dos lavados con alcohol a 30 – 35 °C, con agitación por término de 30 minutos.
- Posteriormente, la resina se filtra a vacío utilizando un embudo bushner.
- El sólido retenido pasa a unas bandejas donde se esparce de manera homogénea.
- El líquido filtrado se dispone de manera adecuada en el recipiente de residuos.

## **A.2 Secado:**

- Al tener la resina en las bandejas, se llevan a un horno a vacío.

- Se ajusta la presión de vacío a 20 inHg.
- Se ajusta la temperatura de secado a 90°C
- Dejar secando por 1 semana
- Cumplido el tiempo de secado, la resina se empaca en recipientes hermético (de sellado rápido) y colocados en un desecador.

**A.3 Distribución de tamaño:**

Se lleva la resina secada a un tamizador y se realiza el estudio de distribución de tamaños.

## B. Anexo: Parámetros de Antoine para el cálculo de la presión de vapor de componentes puros

Tabla C.1. Parámetros de Antoine para el cálculo de la presión de vapor de componentes puros \*.

Parameters	Component					
	CA	EtOH	H <sub>2</sub> O	MEC	DEC	TEC
C <sub>1</sub>	218,65	12,08	11,96	190,32	166,37	10.697
C <sub>2</sub>	-29279	-3681,08	-3984,92	-24953,73	-21369,76	-5769.79
C <sub>3</sub>	0	-46,424	-39,574	0	0	-32.291
C <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0
C <sub>5</sub>	-26,801	0	0	-23,36	-20,44	0
C <sub>6</sub>	3,8713 E-18	0	0	4,3752 E-18	4,9939 E-18	0
C <sub>7</sub>	6	0	0	6	6	0

$$* \ln(P) = C_1 + \frac{C_2}{T+C_3} + C_4T + C_5 \ln(T) + C_6T^{C_7} \quad (P \text{ in bar, } T \text{ in K})$$



## C. Anexo: Condiciones establecidas para el desarrollo de los ensayos cinéticos del sistema ácido cítrico - etanol

Table D.1. Kinetic experiments performed for citric acid (CA) / Ethanol (EtOH) esterification using methanesulfonic acid as catalyst

<i>Experiment Number</i>	<i>EtOH:CA Molar Ratio</i>	<i>Reaction Temperature (K)</i>	<i>Catalyst Loading* (wt %)</i>
1	7:1	353	1
2	7:1	393	1
3	15:1	353	1
4	15:1	393	1
5	11:1	353	0.50
6	11:1	393	0.50
7	11:1	393	1.50
8	7:1	373	0.50
9	15:1	373	0.50
10	7:1	373	1.50
11	15:1	373	1.50
12	11:1	373	1
13	11:1	373	1
14	11:1	373	1
15	7:1	345	1
16	7:1	373	1
17	7:1	373	1.95

**Evaluación de la producción de trietil citrato y tributil citrato a partir de la esterificación ácida del ácido cítrico con etanol y 1-butanol**

18	11:1	353	0.2
19	11:1	393	0.2
20	7:1	373	0.2
21	15:1	373	0.2

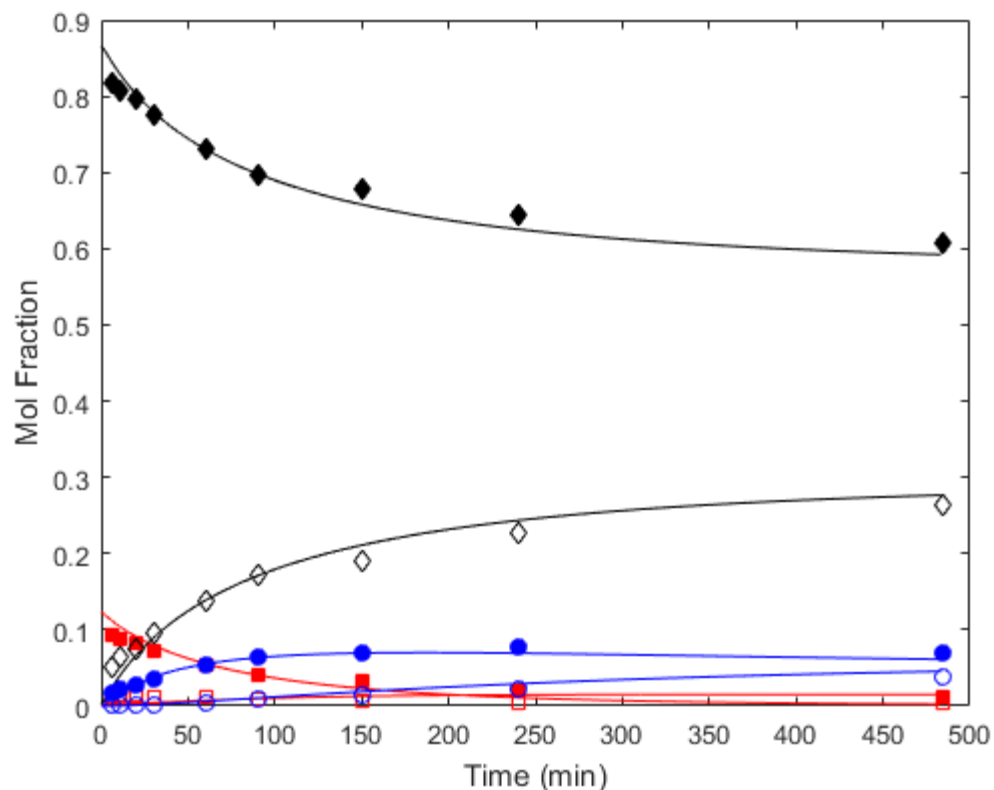
**Table D.2. Kinetic experiments performed for citric acid (CA) / Ethanol (EtOH) esterification using Amberlyst 70 as catalyst**

<i>Experiment Number</i>	<i>EtOH:CA Molar Ratio</i>	<i>Reaction Temperature (K)</i>	<i>Catalyst Loading* (wt %)</i>
1	7:1	353	1
2	7:1	393	1
3	15:1	353	1
4	15:1	393	1
5	11:1	353	0.5
6	11:1	393	0.5
7	11:1	353	1.5
8	11:1	393	1.5
9	7:1	373	0.5
10	15:1	373	0.5
11	7:1	373	1.5
12	15:1	373	1.5
13	11:1	373	1
14	11:1	373	1
15	11:1	373	1
16	7:1	345	1
17	7:1	373	1
18	7:1	373	2
19	7:1	373	2

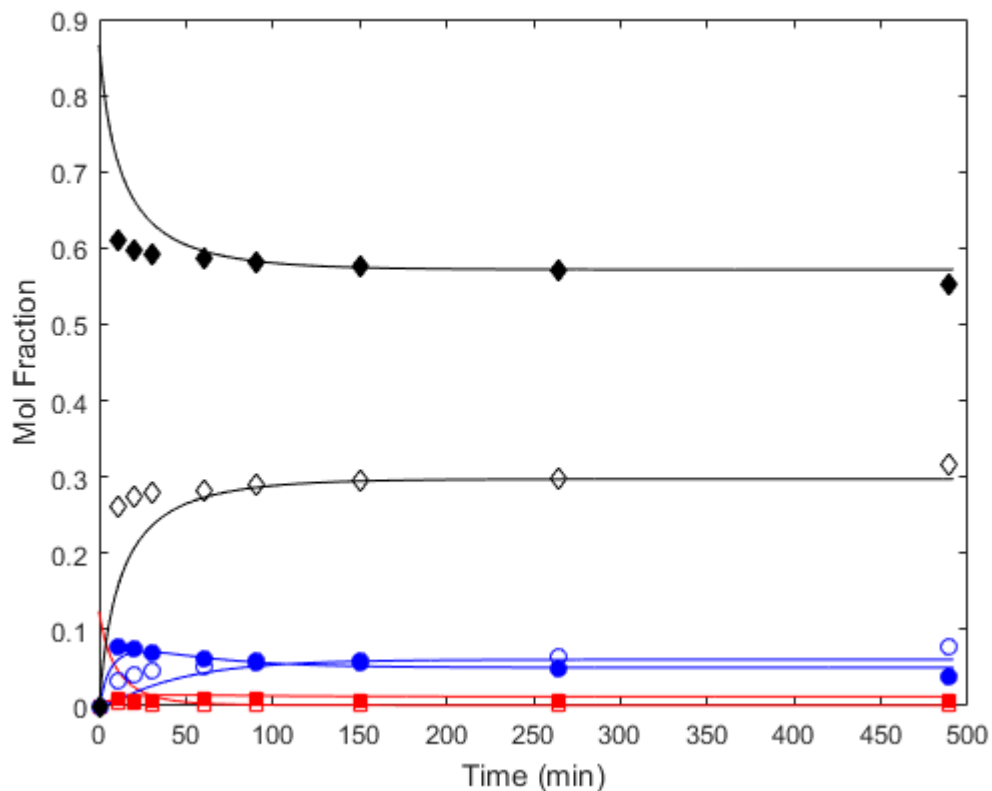
\*With respect to MSA acid equivalents.



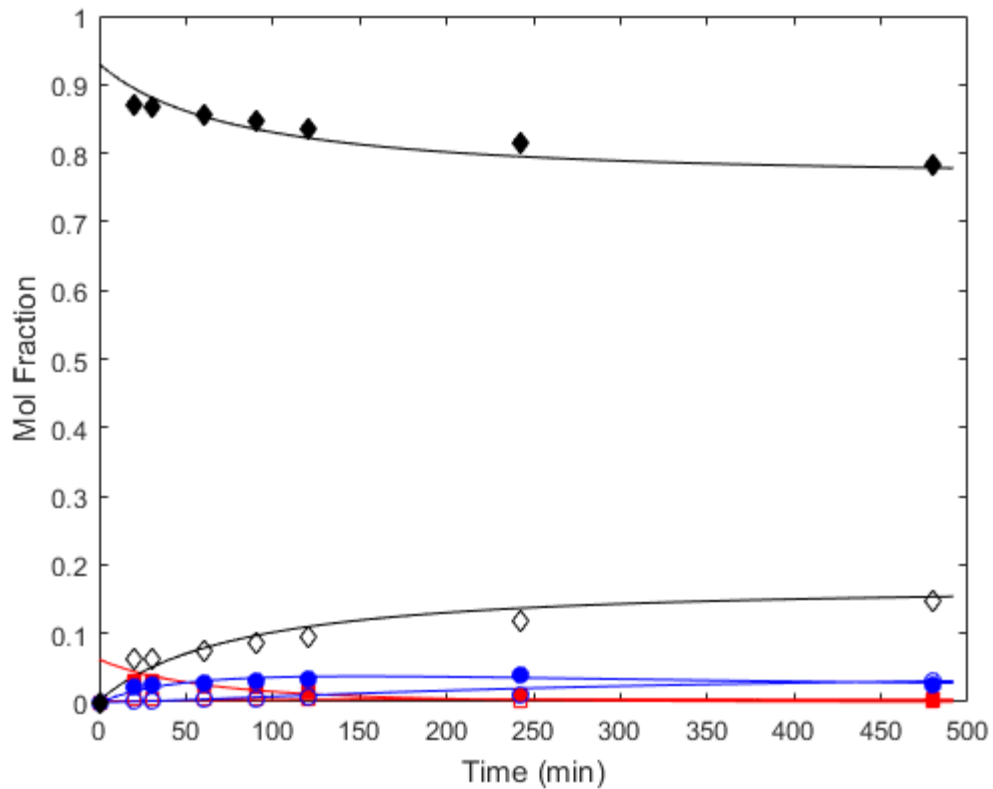
## D. Anexo: Perfiles de concentración calculados y medidos para la esterificación del ácido cítrico y etanol



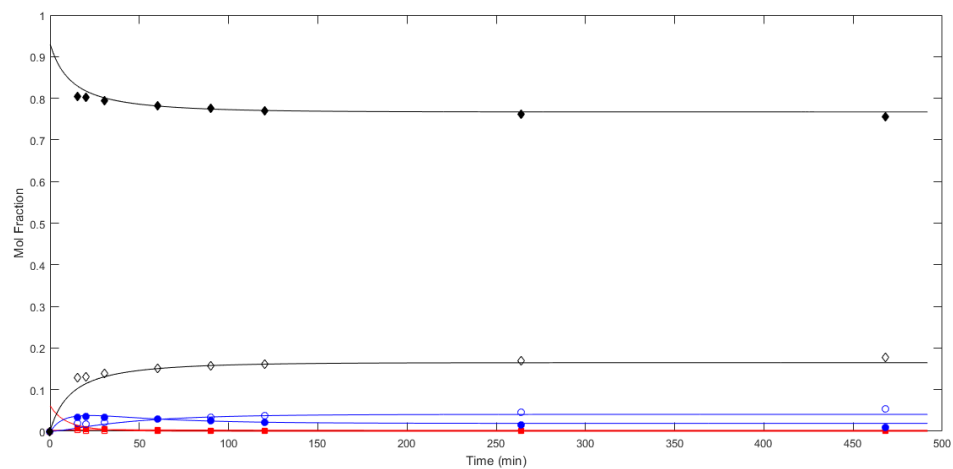
**Figure D.1.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 1). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●- ,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



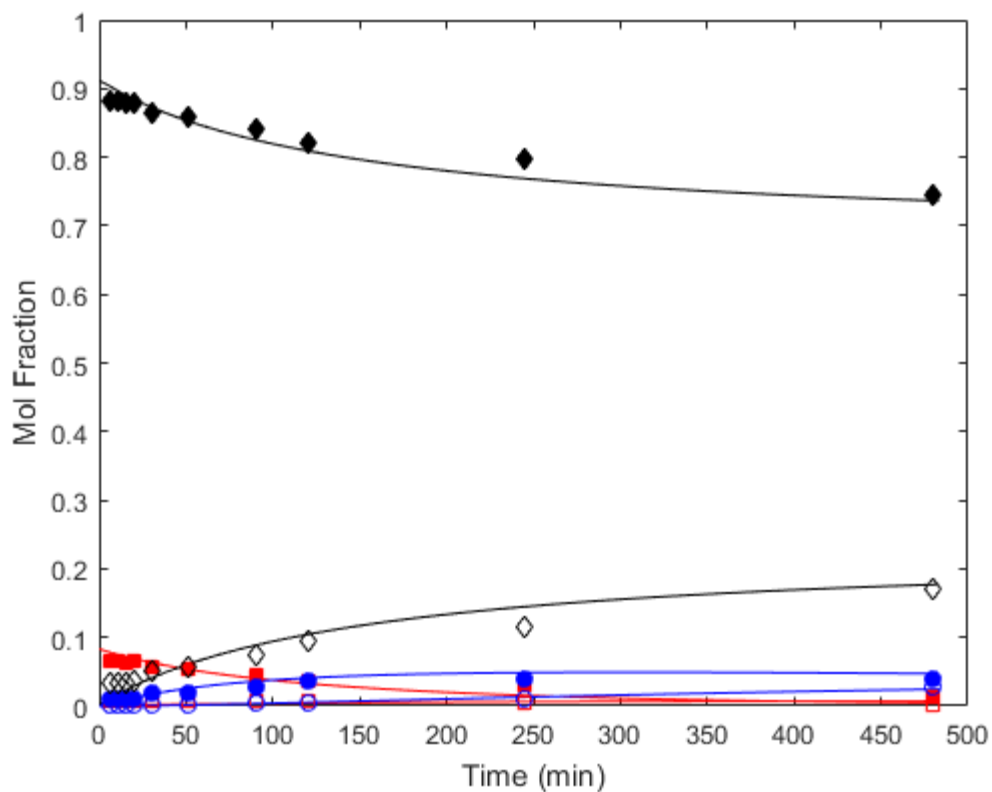
**Figure D.2.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 2). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 393 K. (-■- CA; -□- MEC; -●- ,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



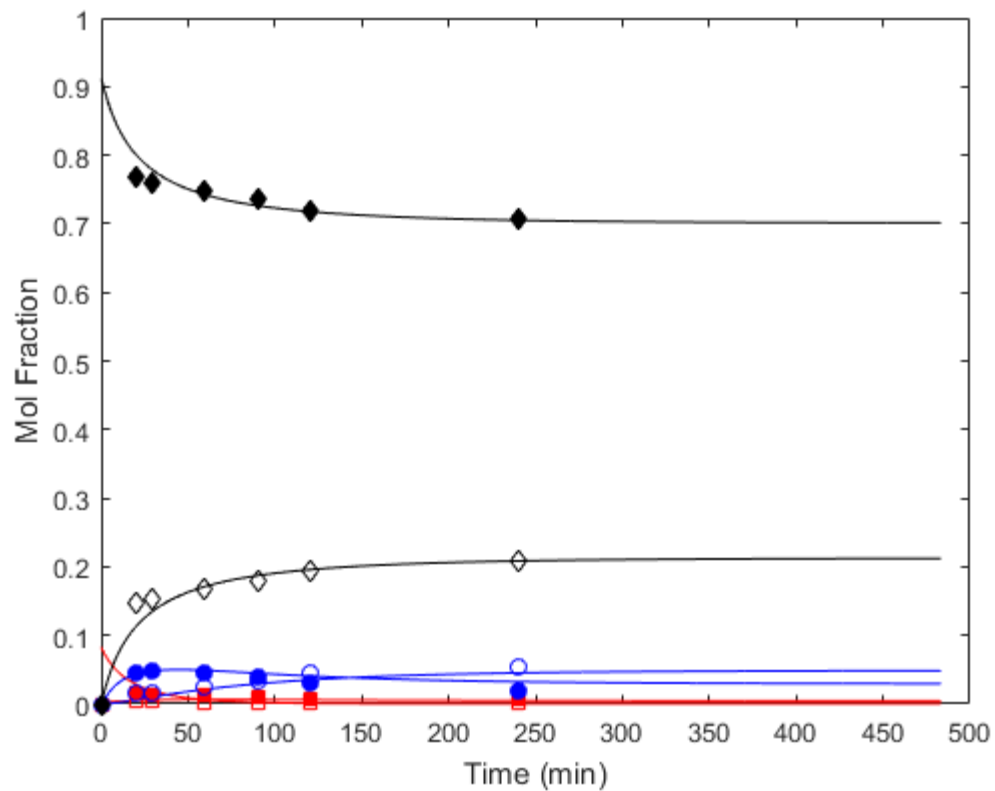
**Figure D.3.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 3). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 15:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●- ,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



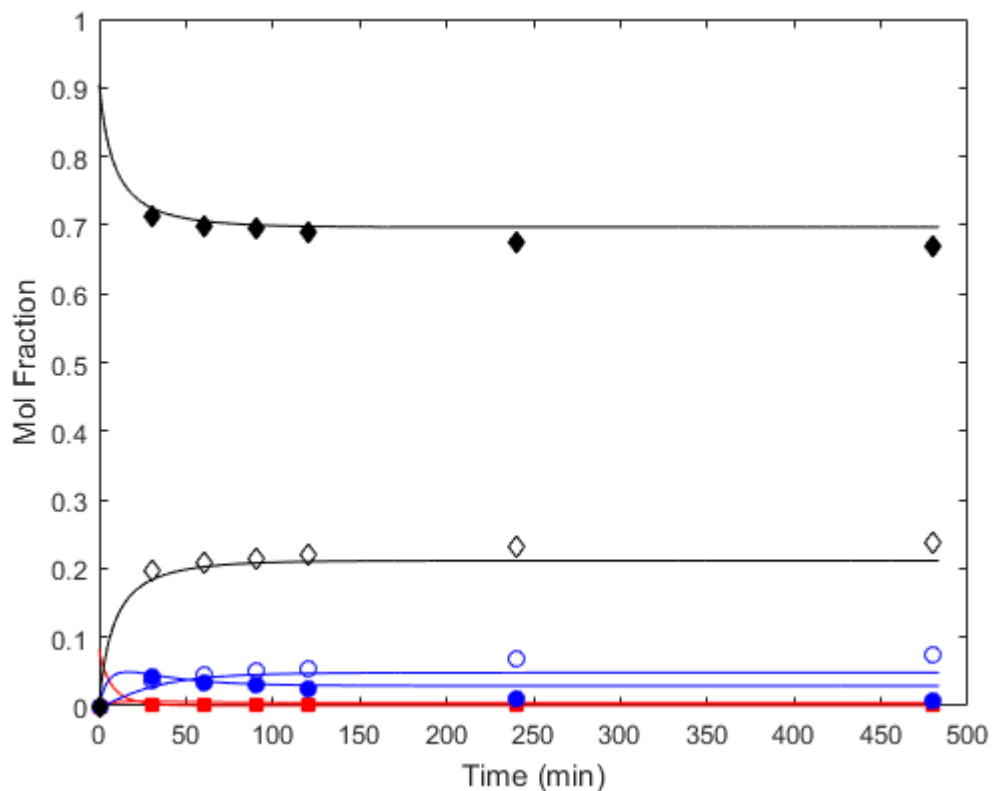
**Figure D.4.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 4). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 15:1 (alcohol:acid); temperature, 393 K. (-■- CA; -□- MEC; -●- ,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



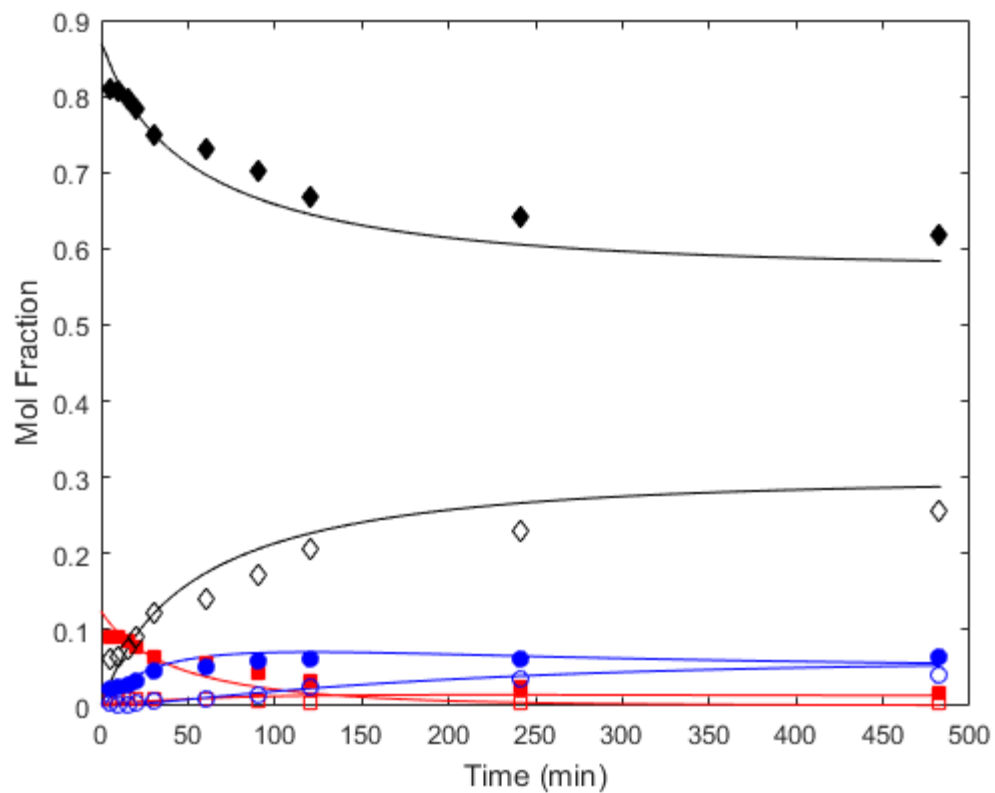
**Figure D.5.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 5). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●- ,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



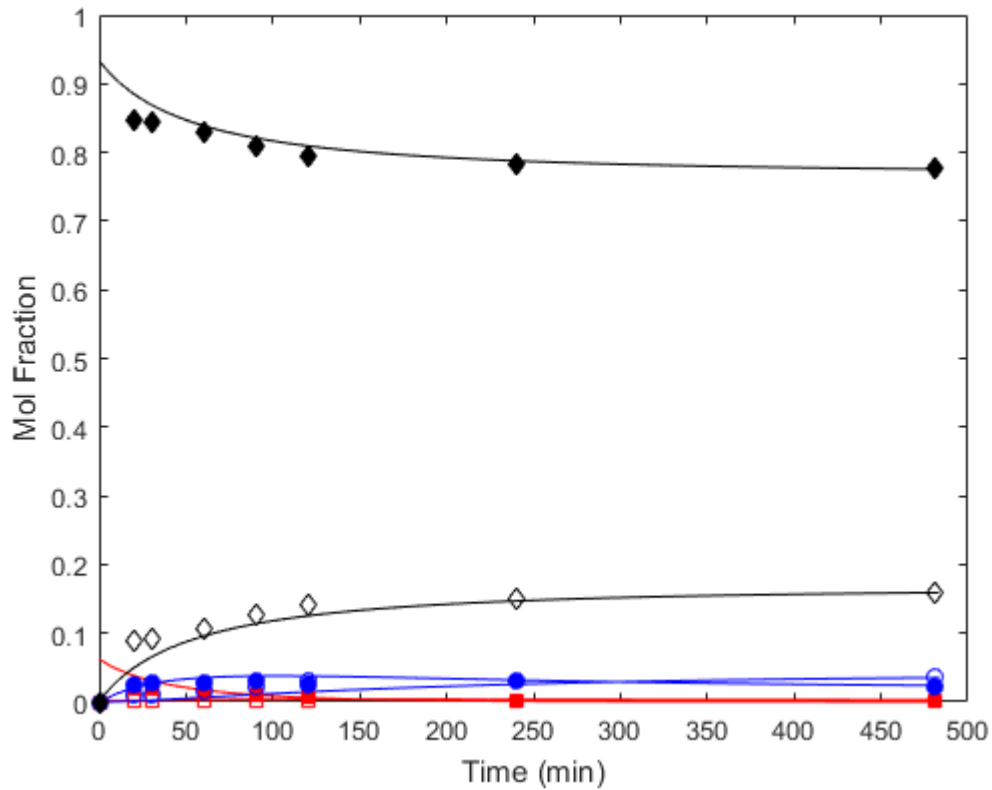
**Figure D.6.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 6). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 393 K. (-■- CA; -□- MEC; -●- ,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



**Figure D.7.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 7). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 393 K. (-■- CA; -□- MEC; -●- ,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).

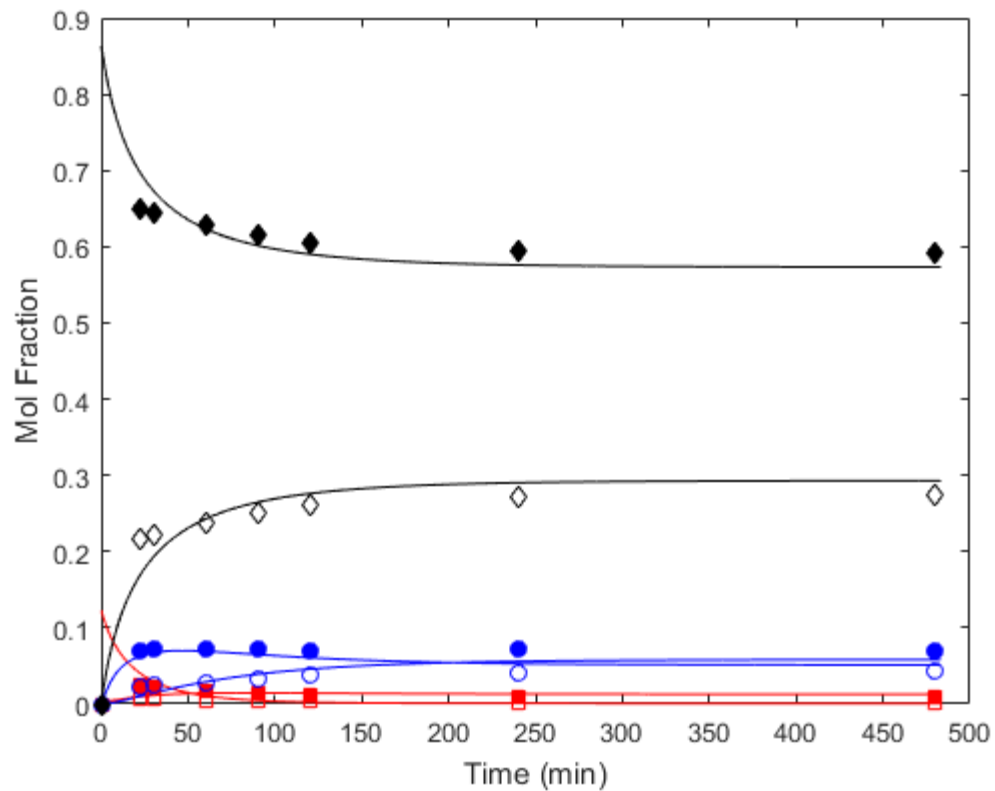


**Figure D.8.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 8). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 373 K. (■- CA; □- MEC; ●- DEC; ○- TEC; ◆- EtOH; ◇- H<sub>2</sub>O).

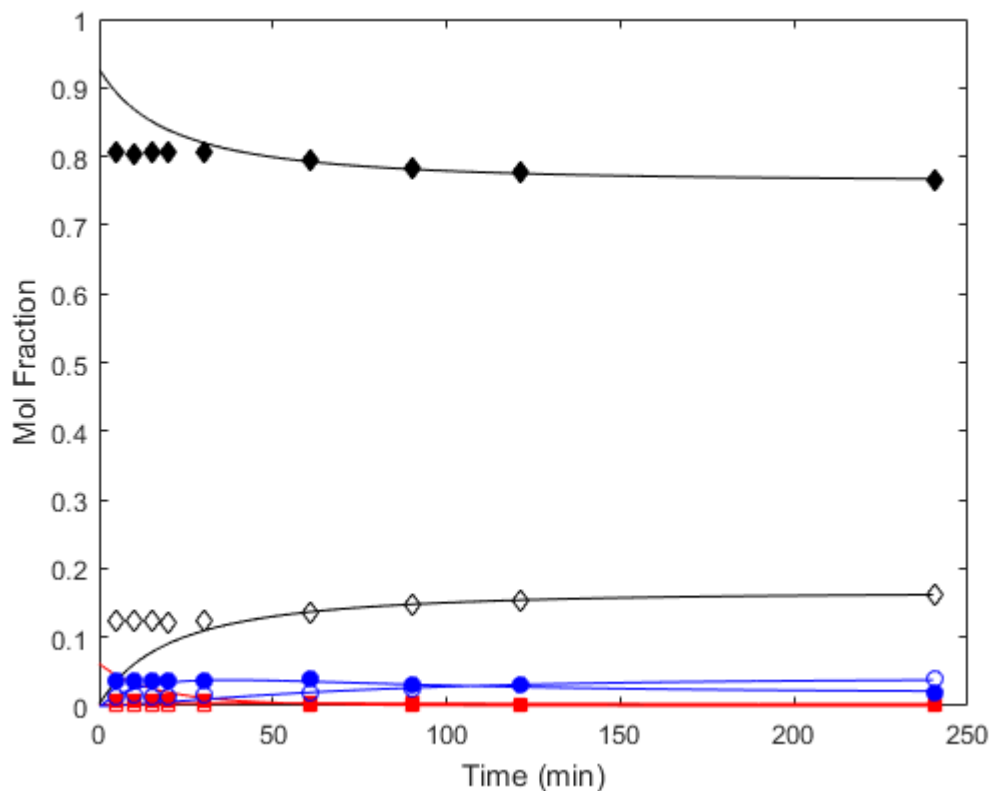


**Figure D.9.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 9). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 15:1 (alcohol:acid); temperature, 373 K. (-■- CA; -□- MEC; -●- ,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).

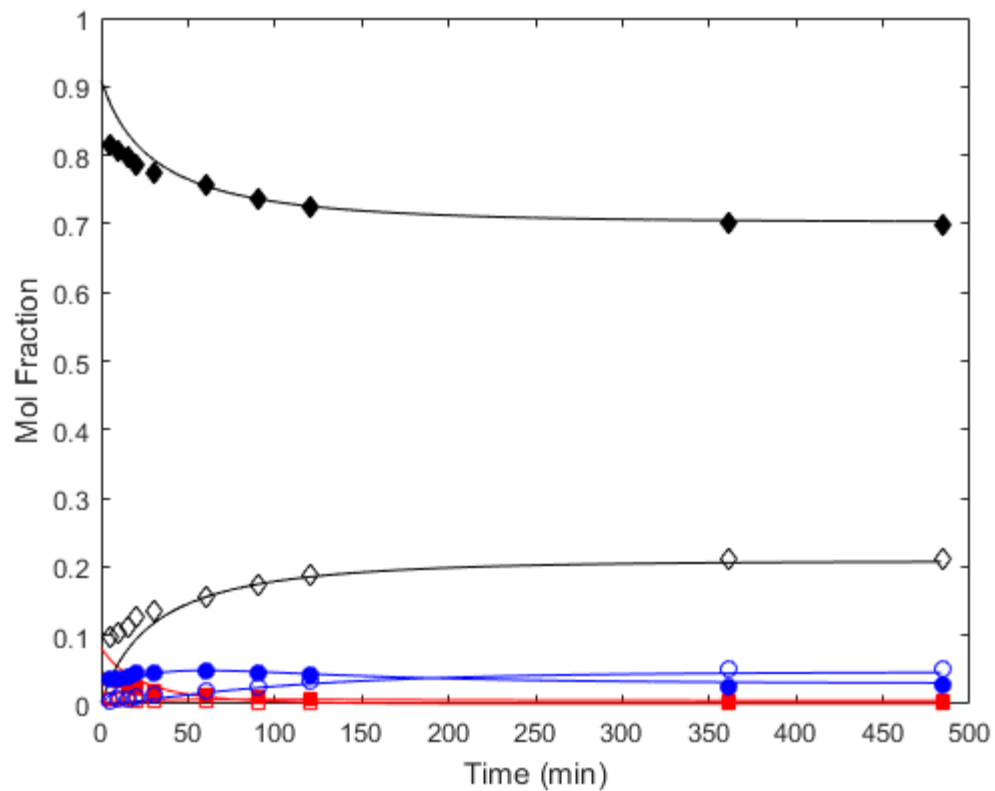




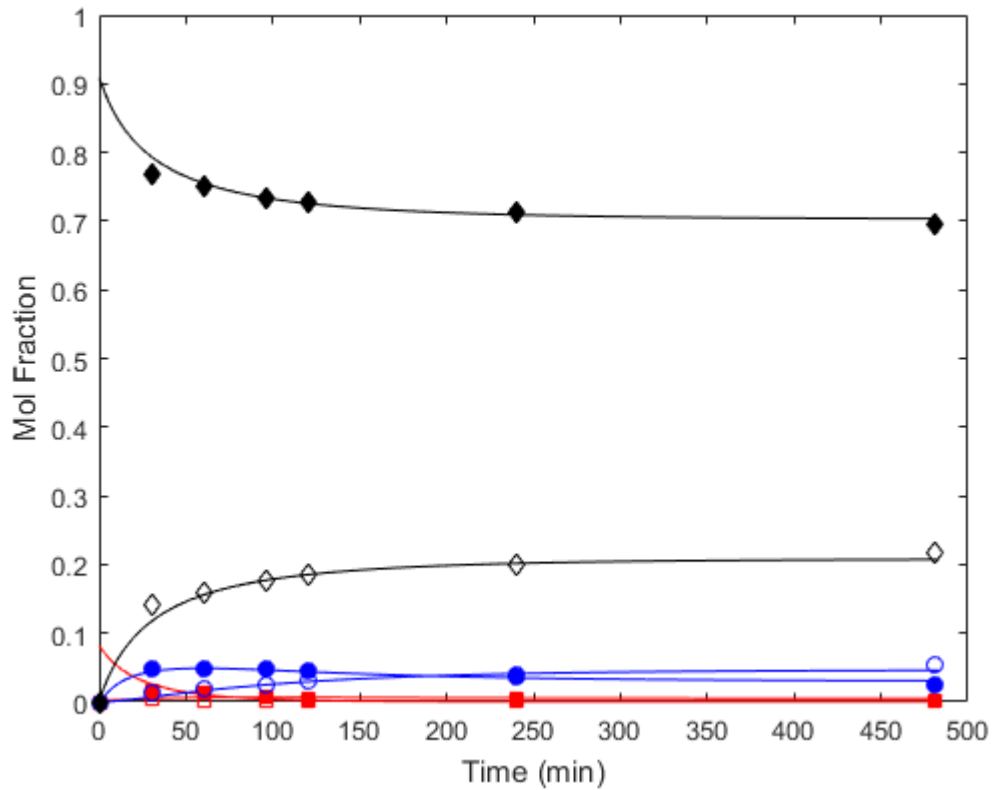
**Figure D.10.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 10). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 373 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



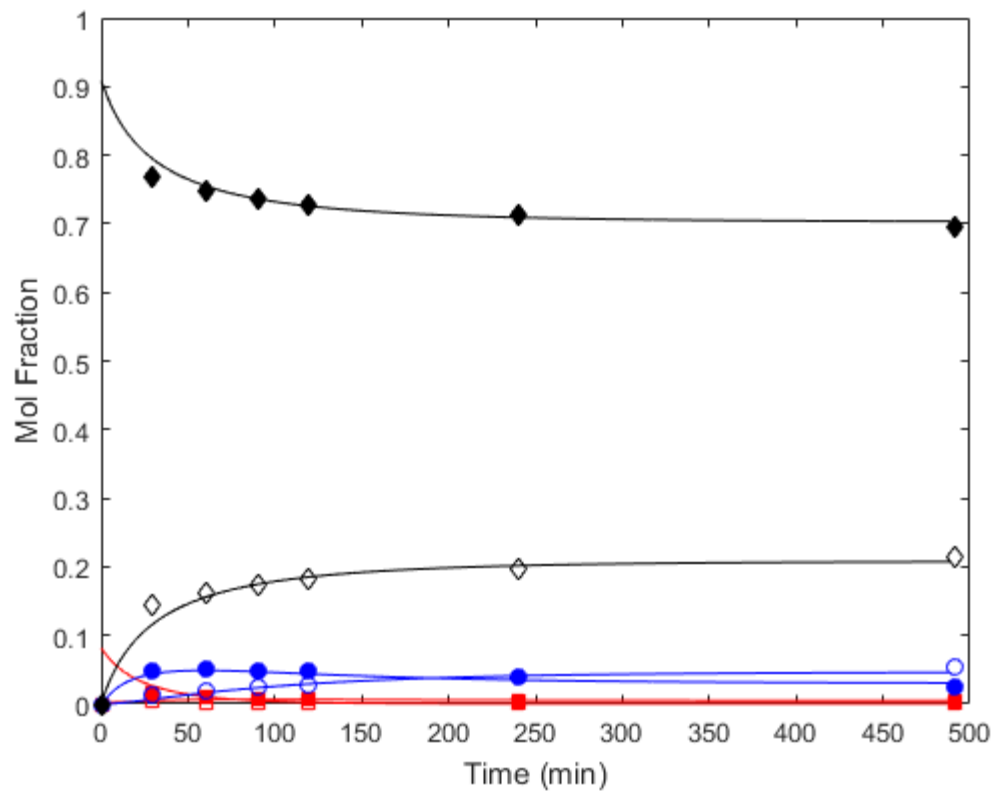
**Figure D.11.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 11). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 15:1 (alcohol:acid); temperature, 373 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



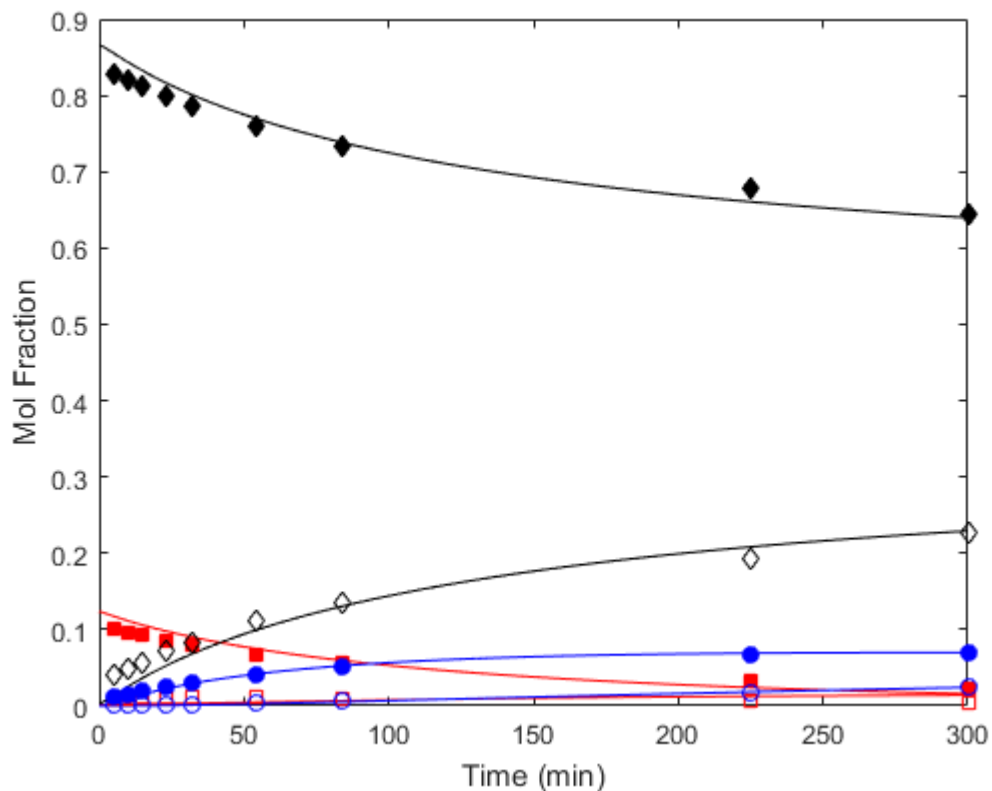
**Figure D.12.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 12). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 373 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



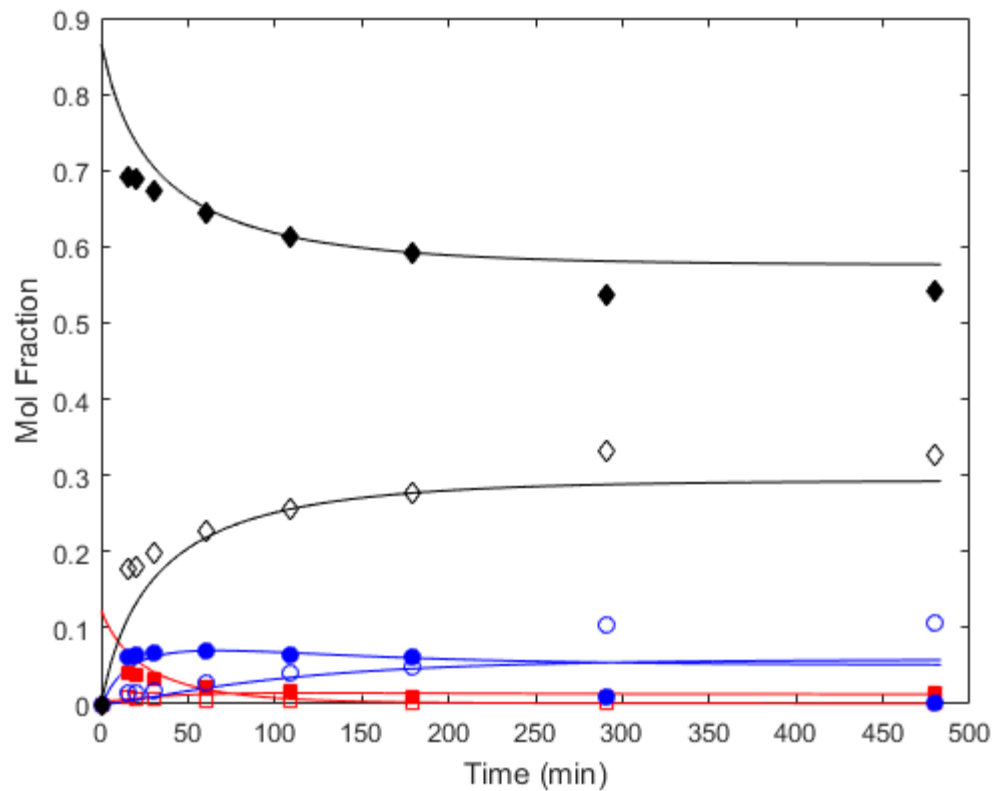
**Figure D.13.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 13). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 373 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-, DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



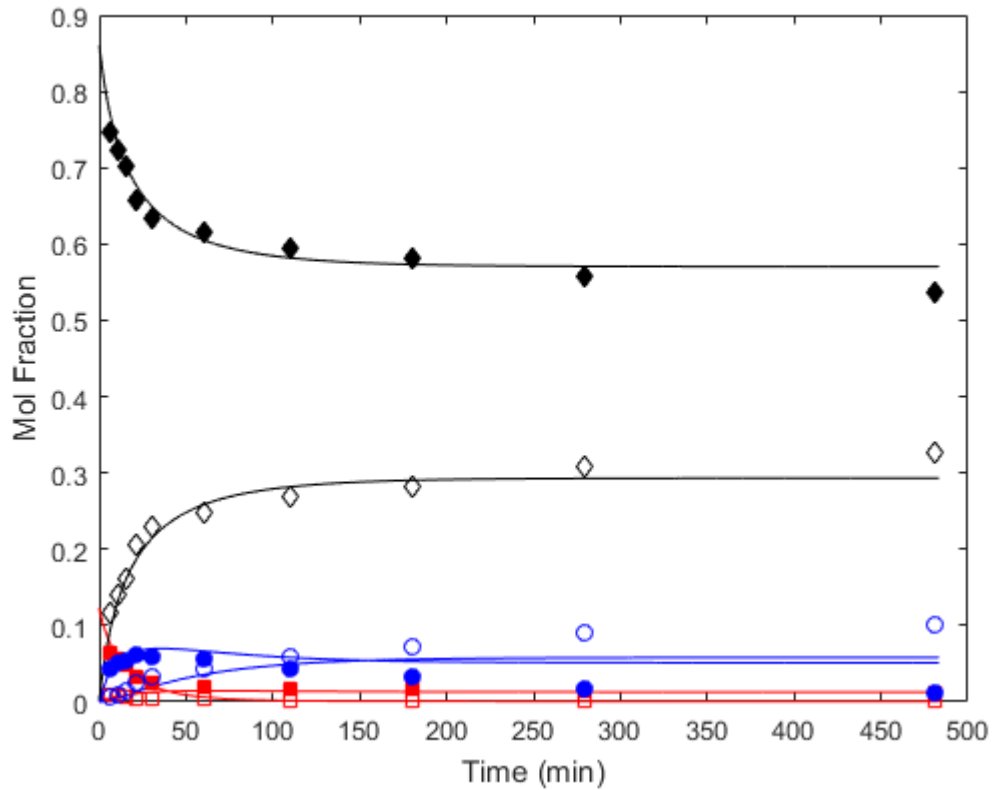
**Figure D.14.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 14). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 373 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



**Figure D.15.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 15). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 309 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).

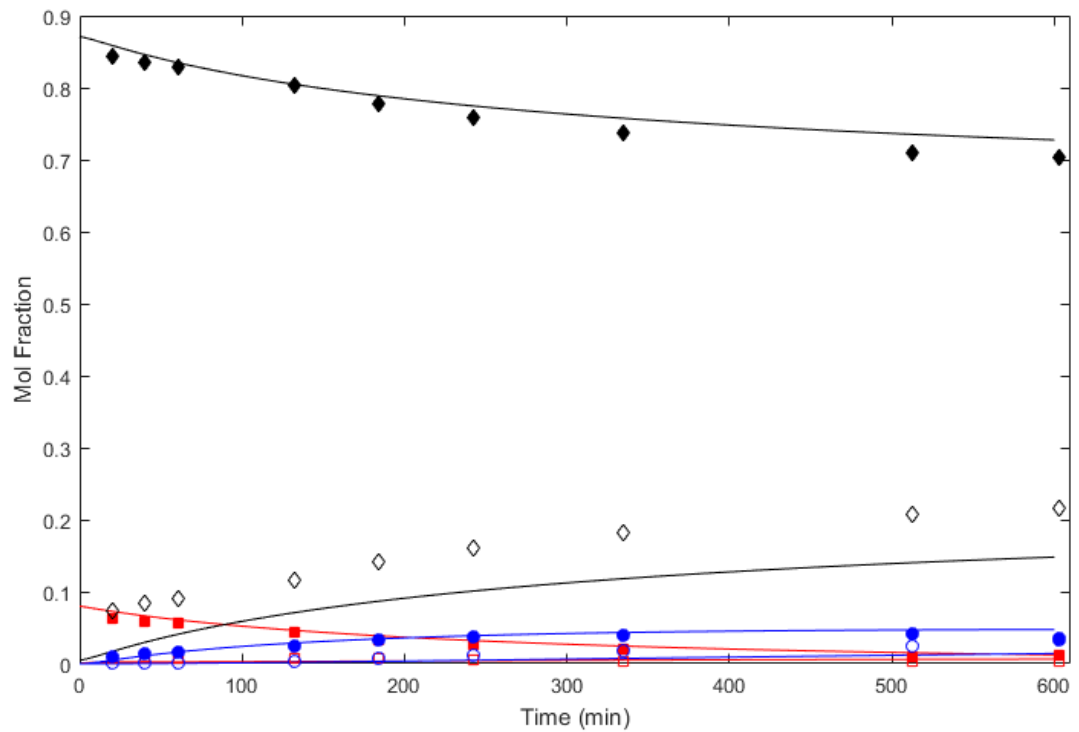


**Figure D.16.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 16). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 373 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).

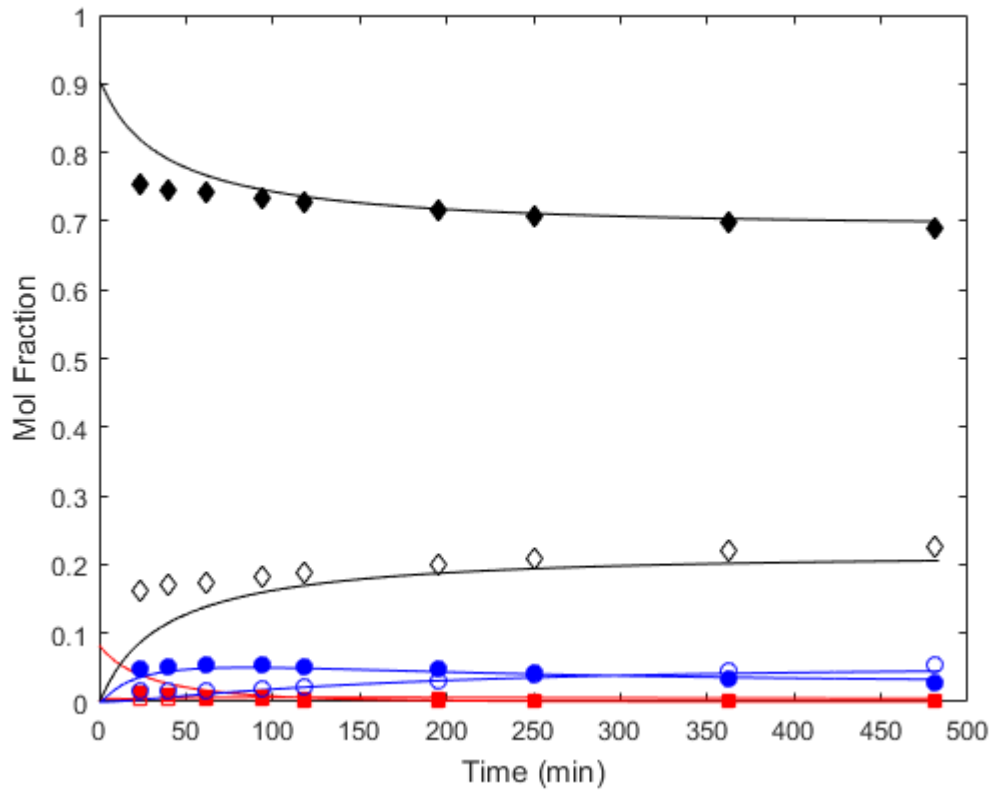


**Figure D.17.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 17). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 373 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).

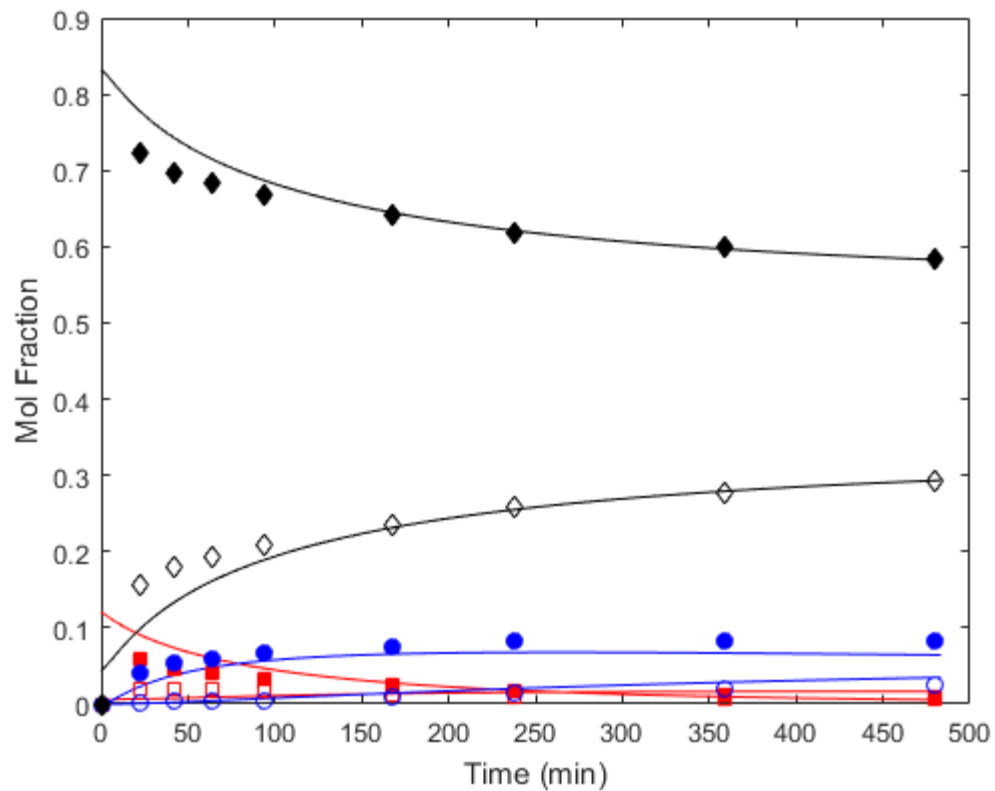




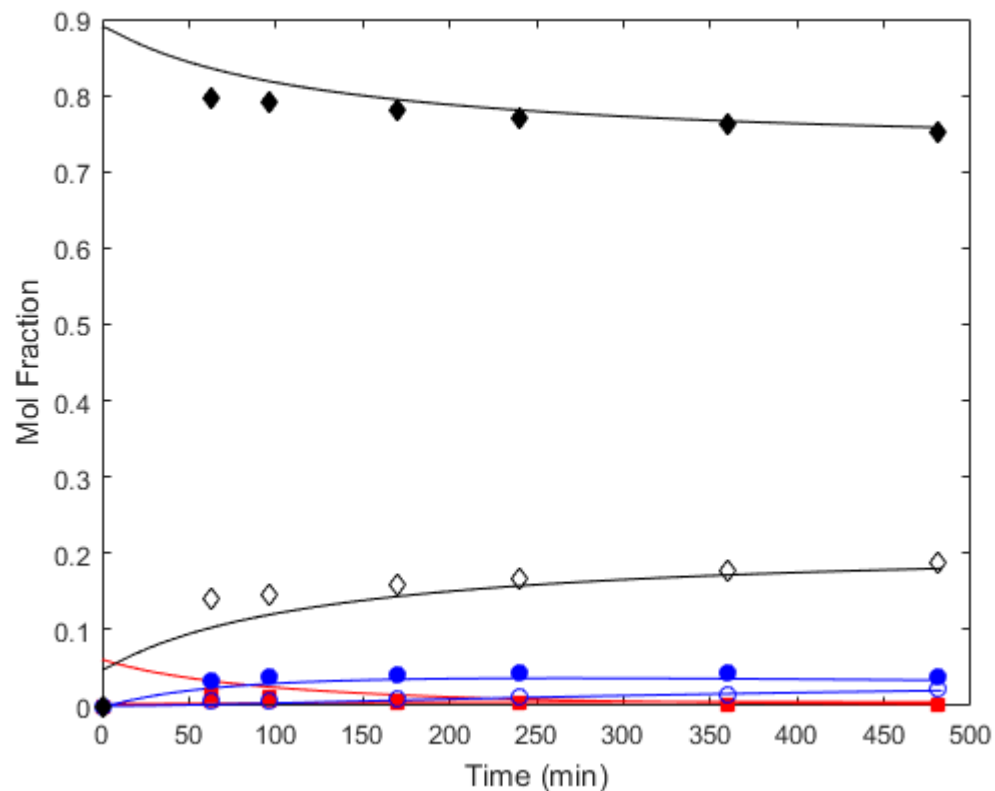
**Figure D.18.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 18). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



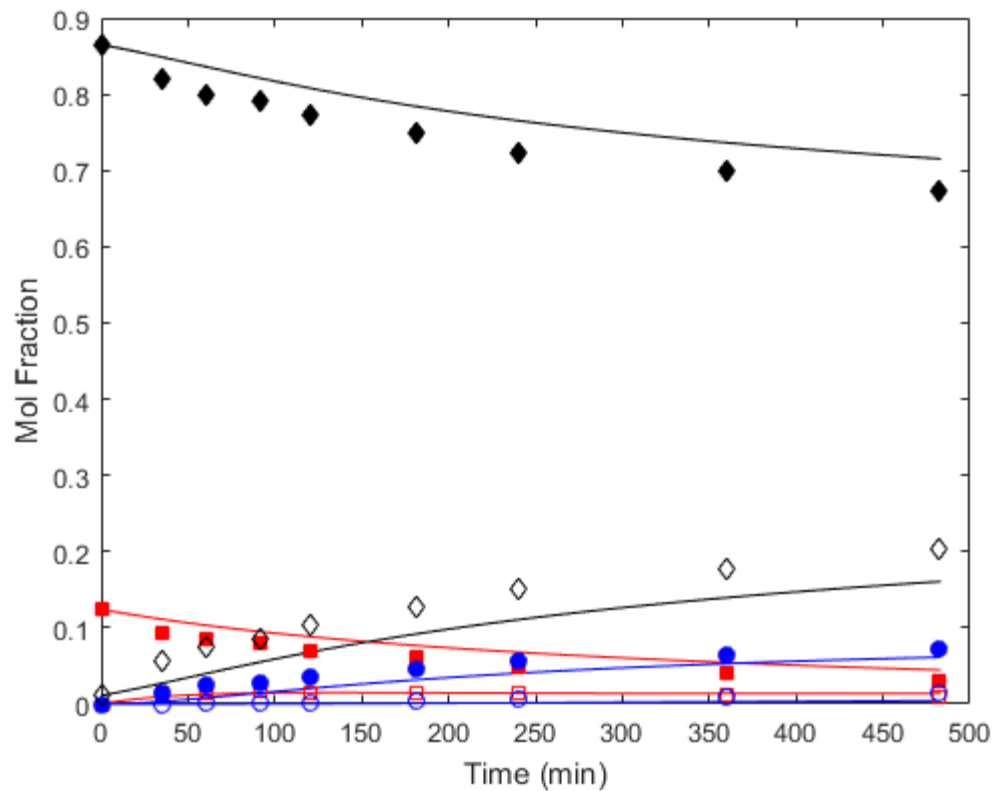
**Figure D.19.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 19). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 393 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-, DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



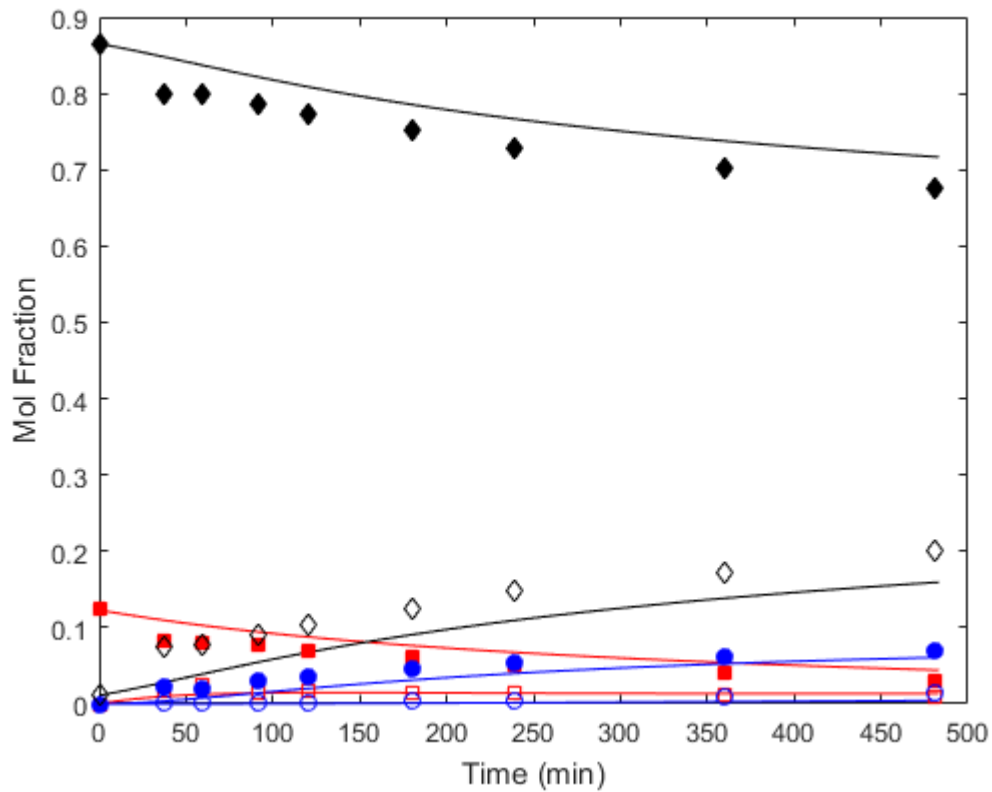
**Figure D.20.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 20). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 373 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



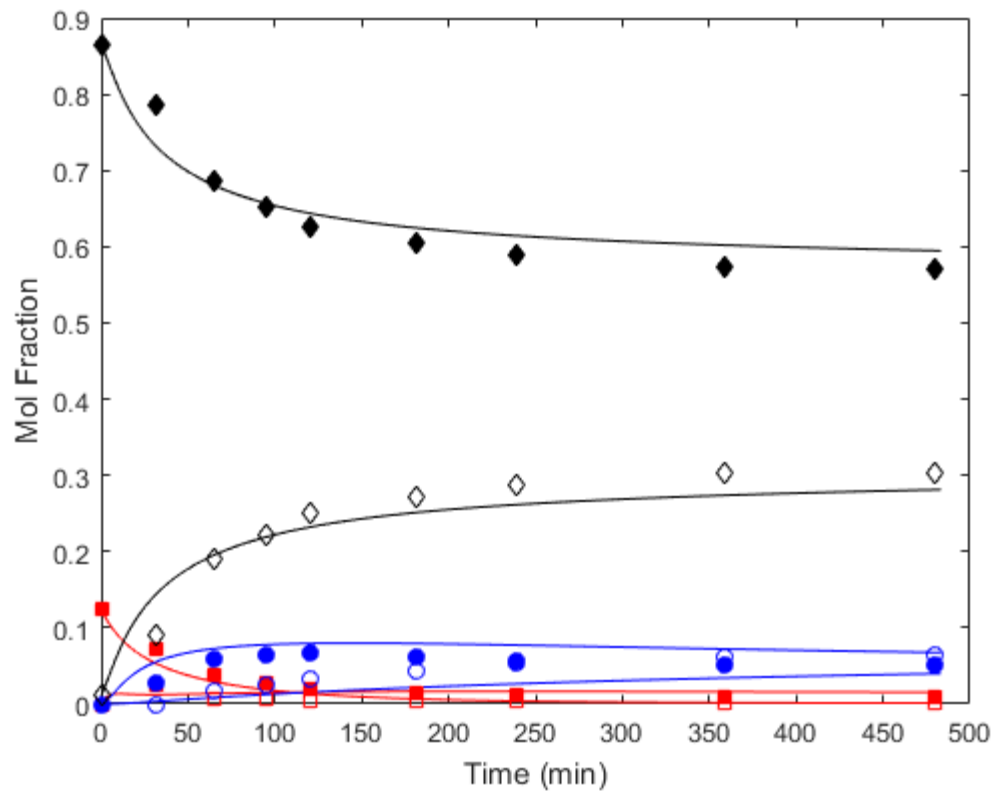
**Figure D.21.** Esterification of citric acid with ethanol MSA (run 21). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 15:1 (alcohol:acid); temperature, 373 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-, DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



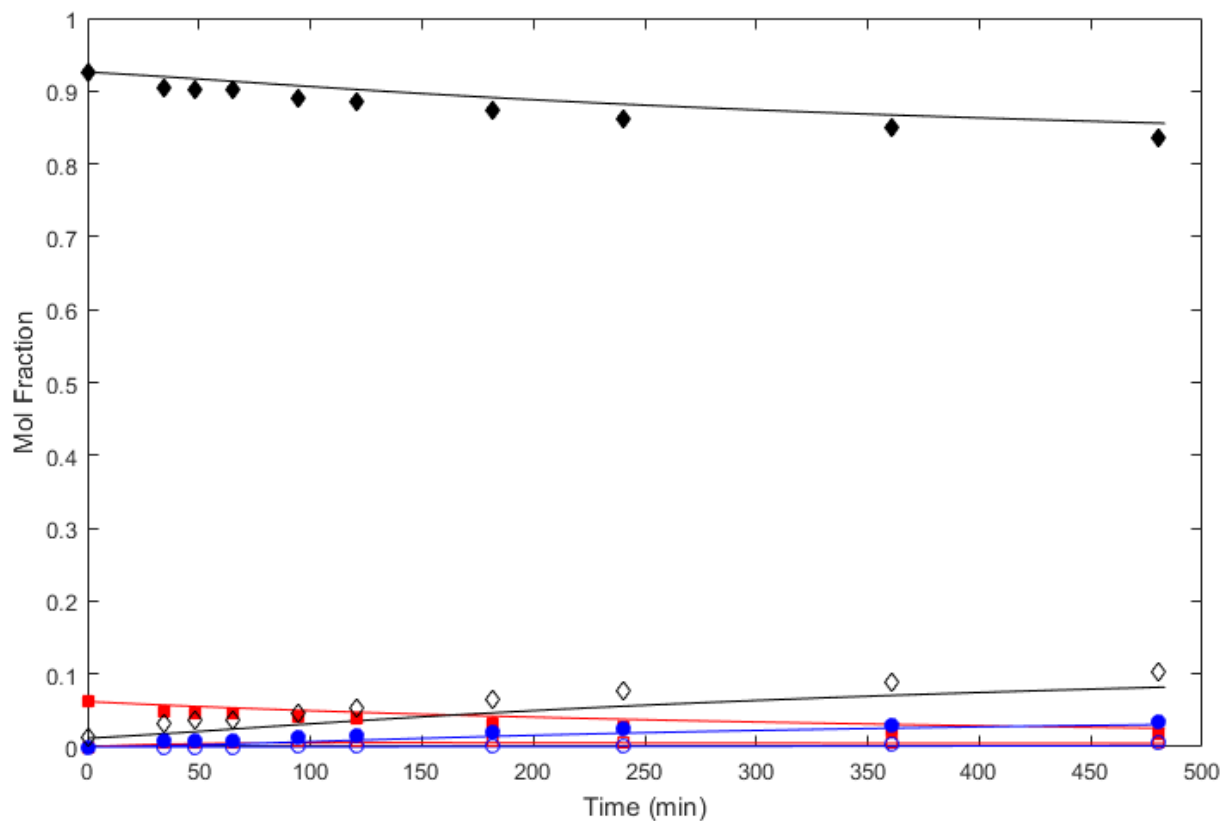
**Figure D.22.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70. The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



**Figure D.23.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70. The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 393 K. (■- CA; □- MEC; ●- DEC; ○- TEC; ◆- EtOH; ◇- H<sub>2</sub>O).

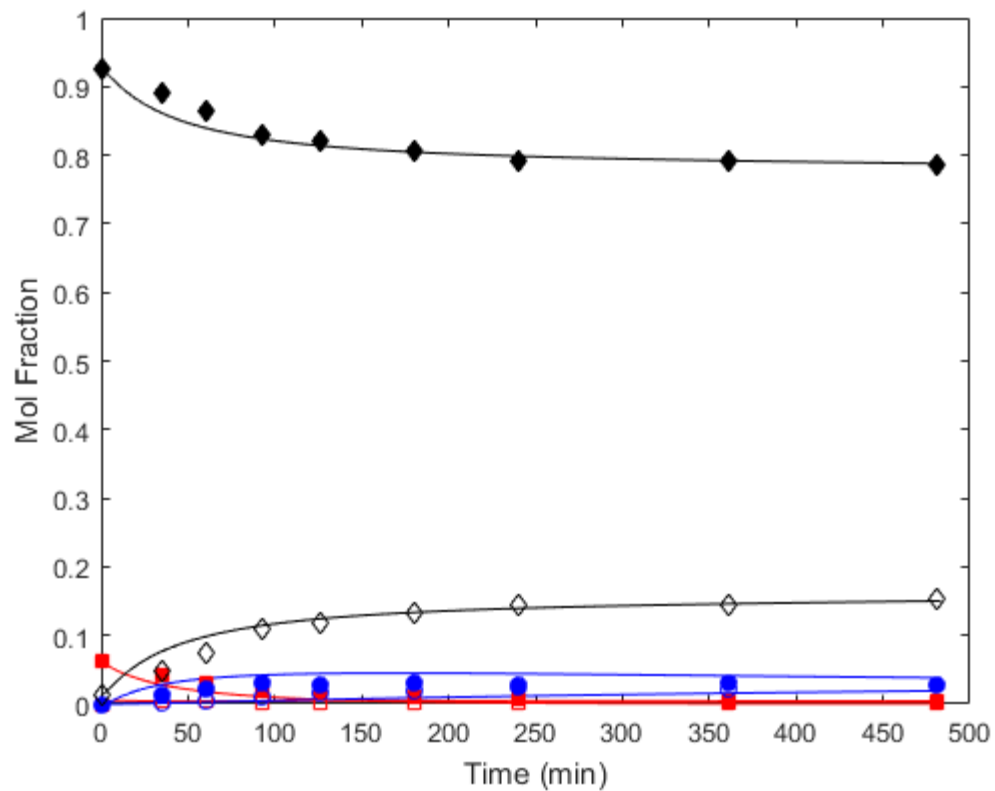


**Figure D.24.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70. The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 15:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (■- CA; □- MEC; ●- DEC; ○- TEC; ◆- EtOH; ◇- H2O).

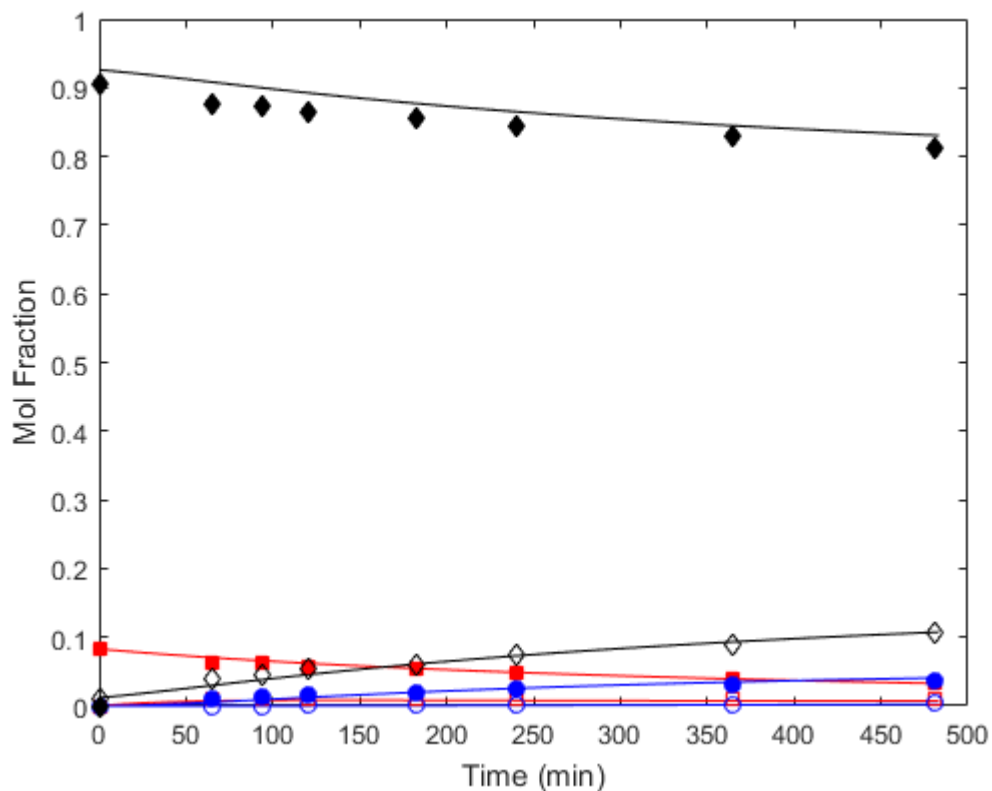


**Figure D.25.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70. The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 15:1 (alcohol:acid); temperature, 393 K. (-■- CA; -□- MEC; -●- DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).

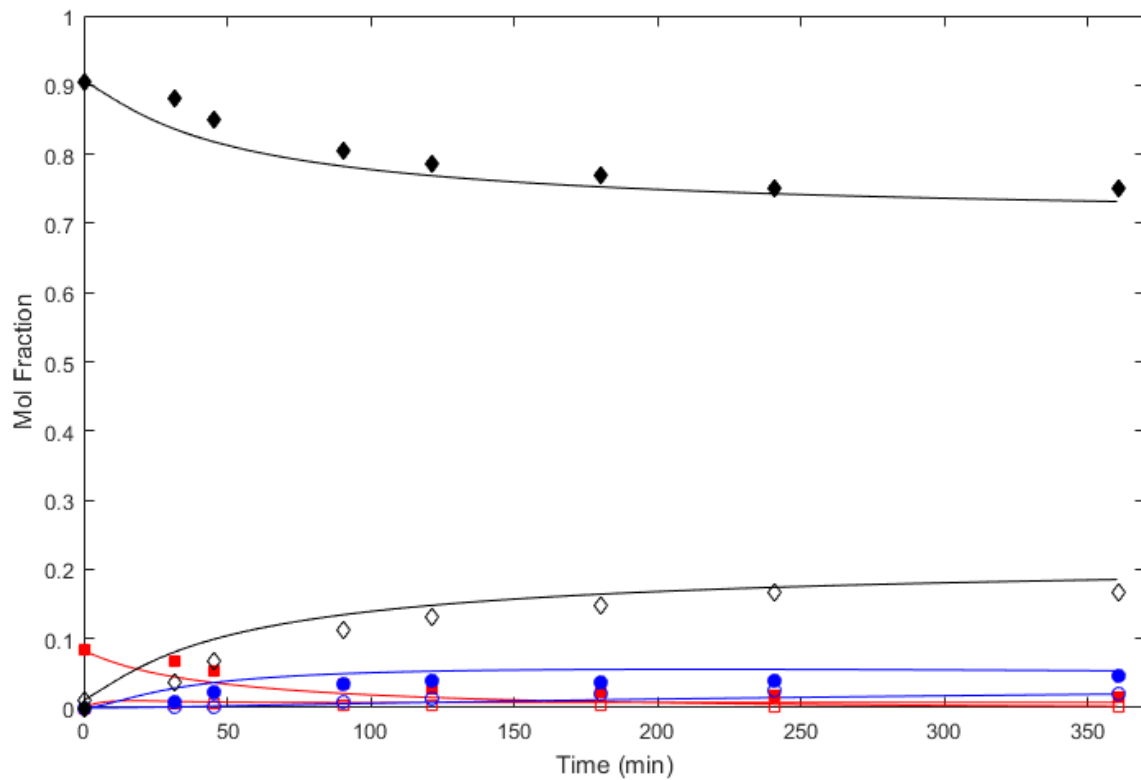




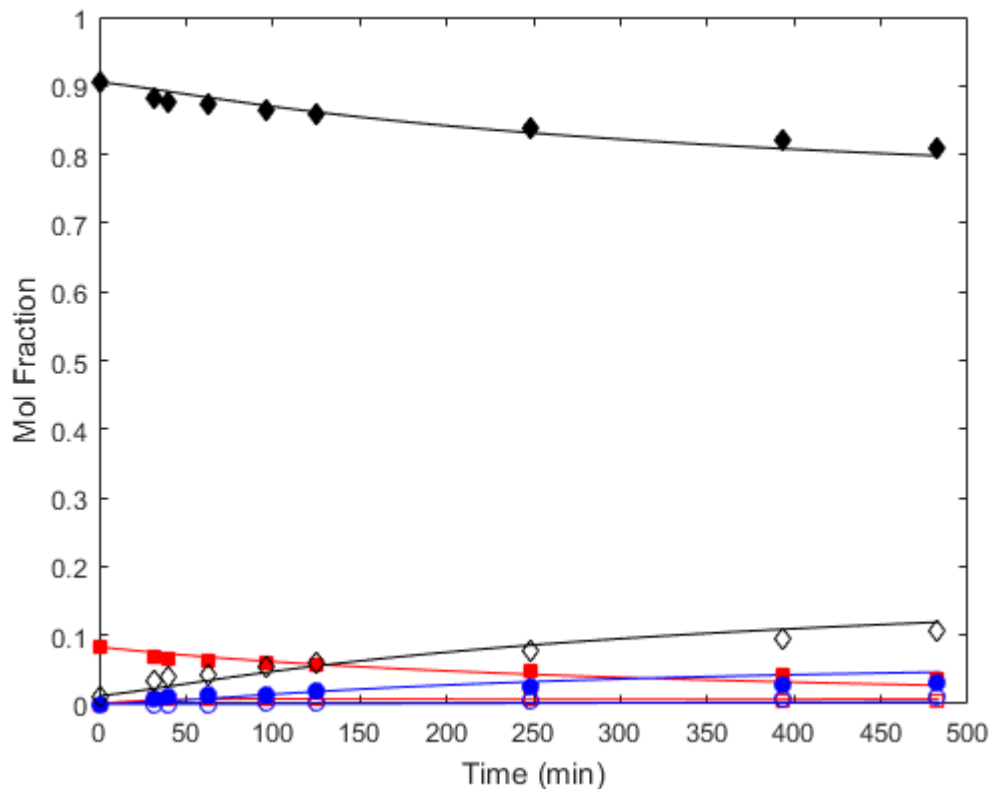
**Figure D.26.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70. The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



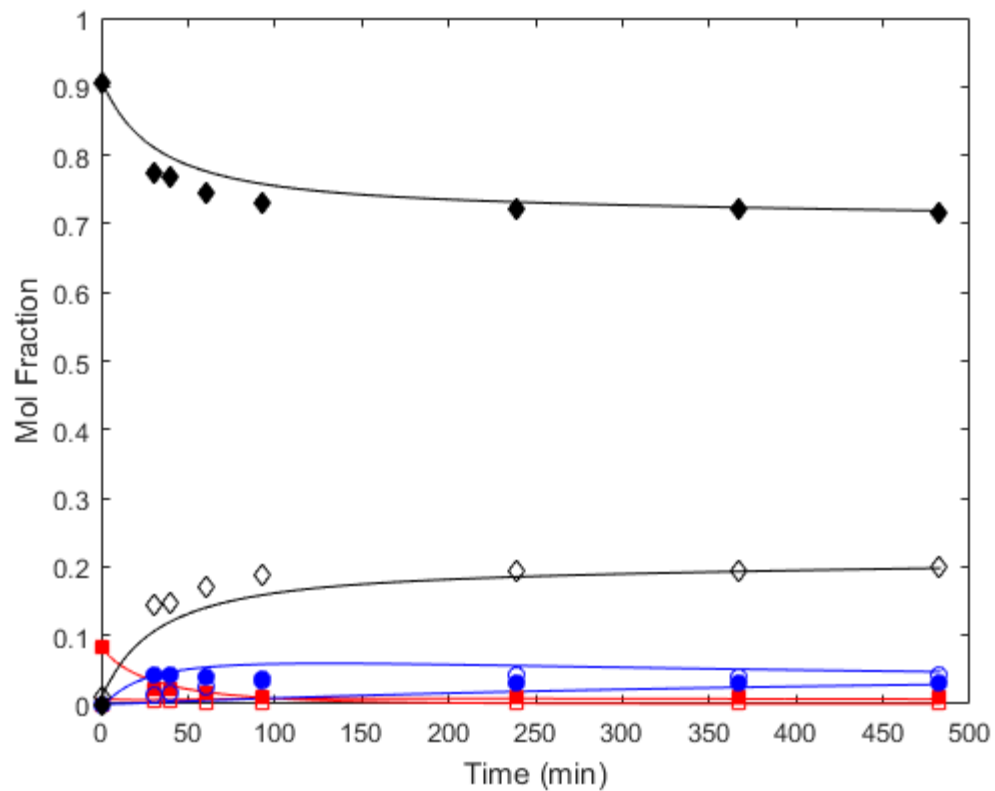
**Figure D.27.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70. The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 393 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-, DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



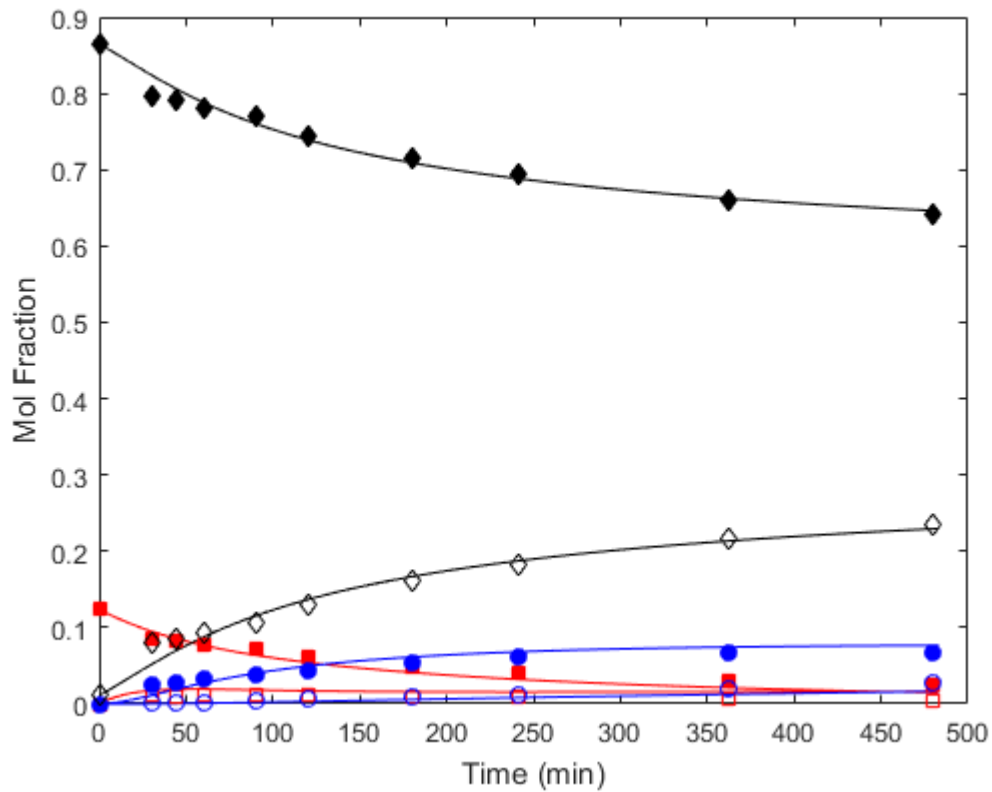
**Figure D.28.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70. The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



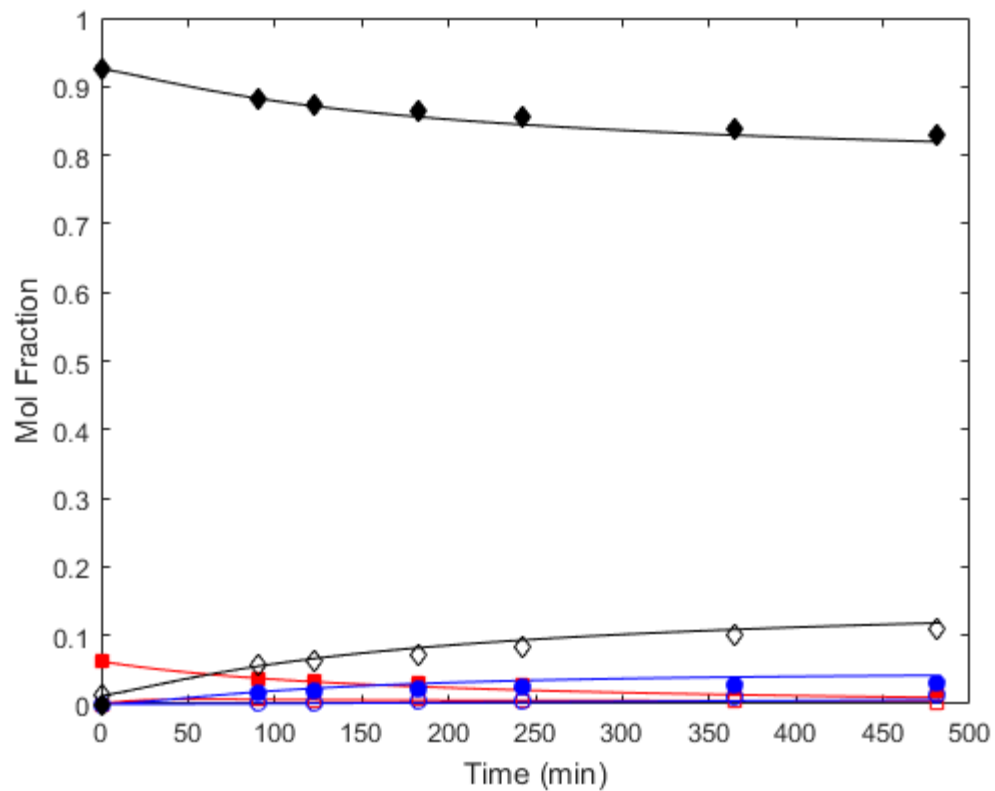
**Figure D.29.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70. The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 393 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



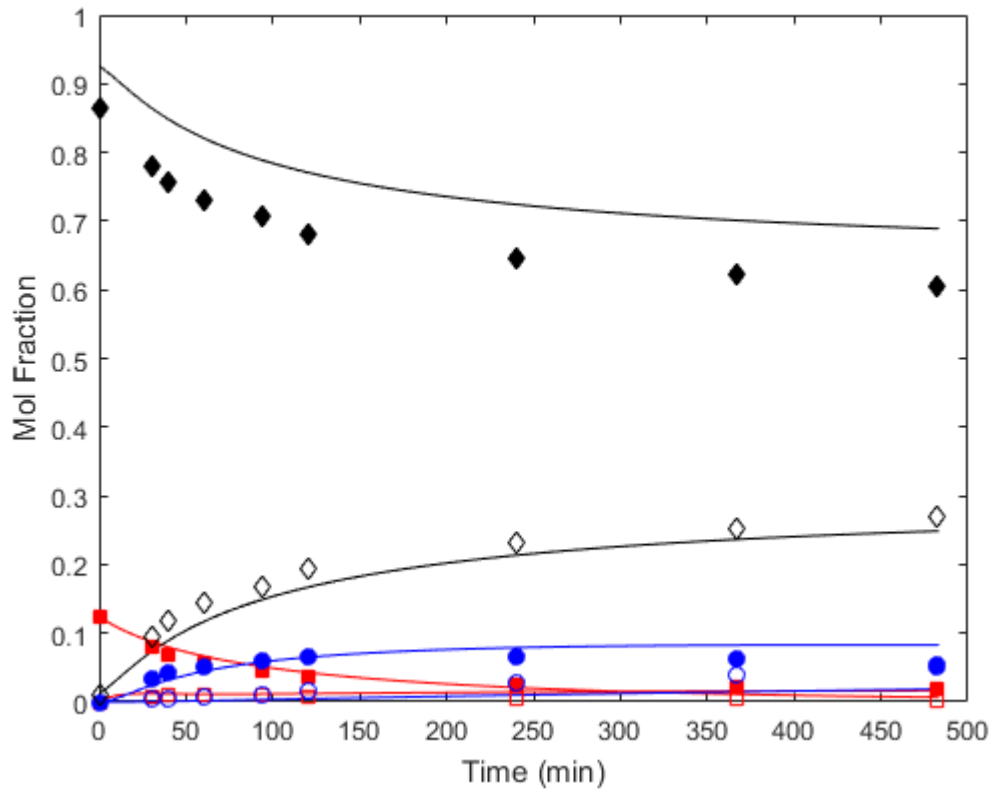
**Figure D.30.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70. The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



**Figure D.31.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70. The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 15:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-, DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).

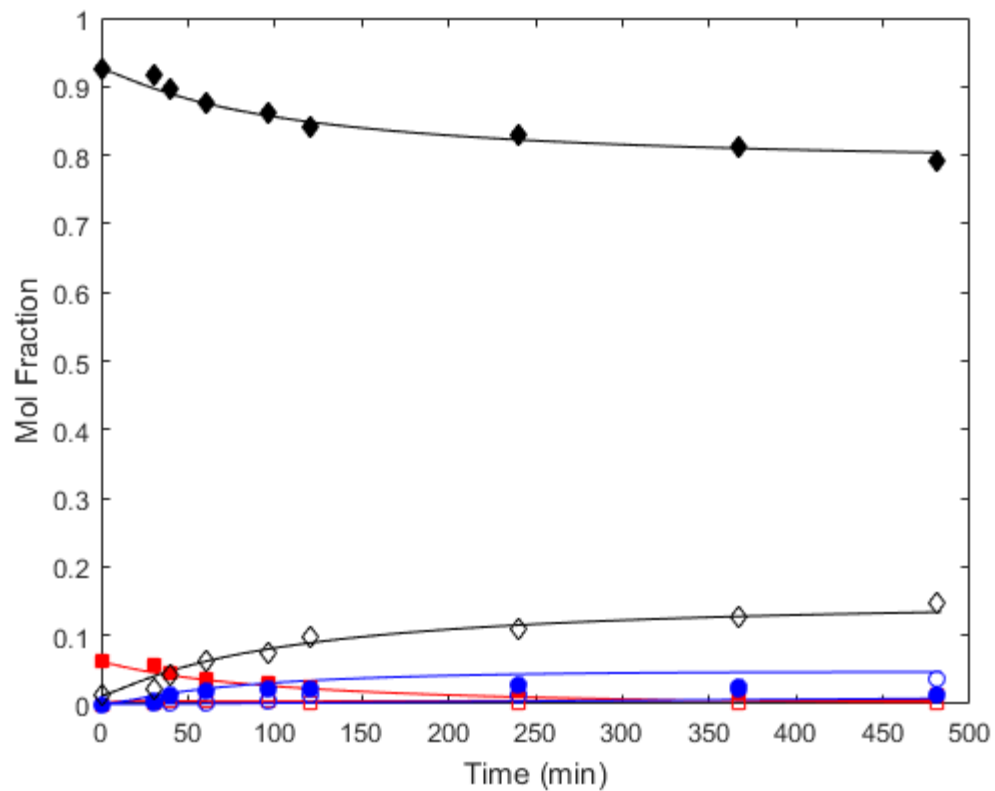


**Figure D.32.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70 (run 11). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○-,TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).

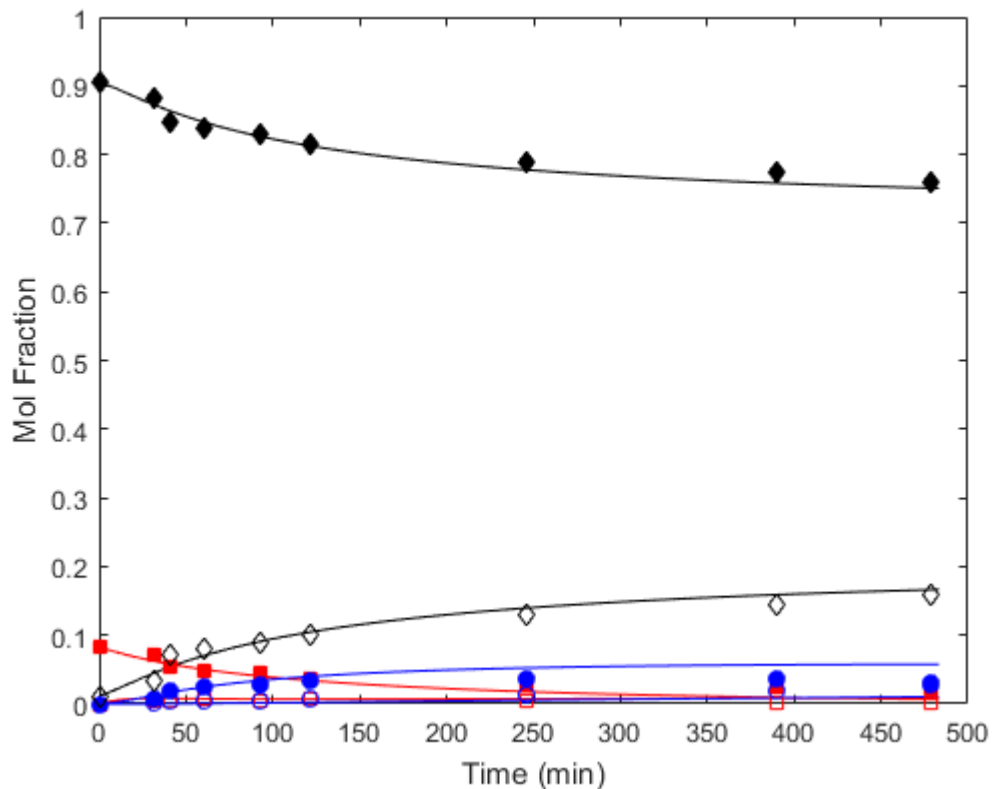


**Figure D.33.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70 (run 12). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 15:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).

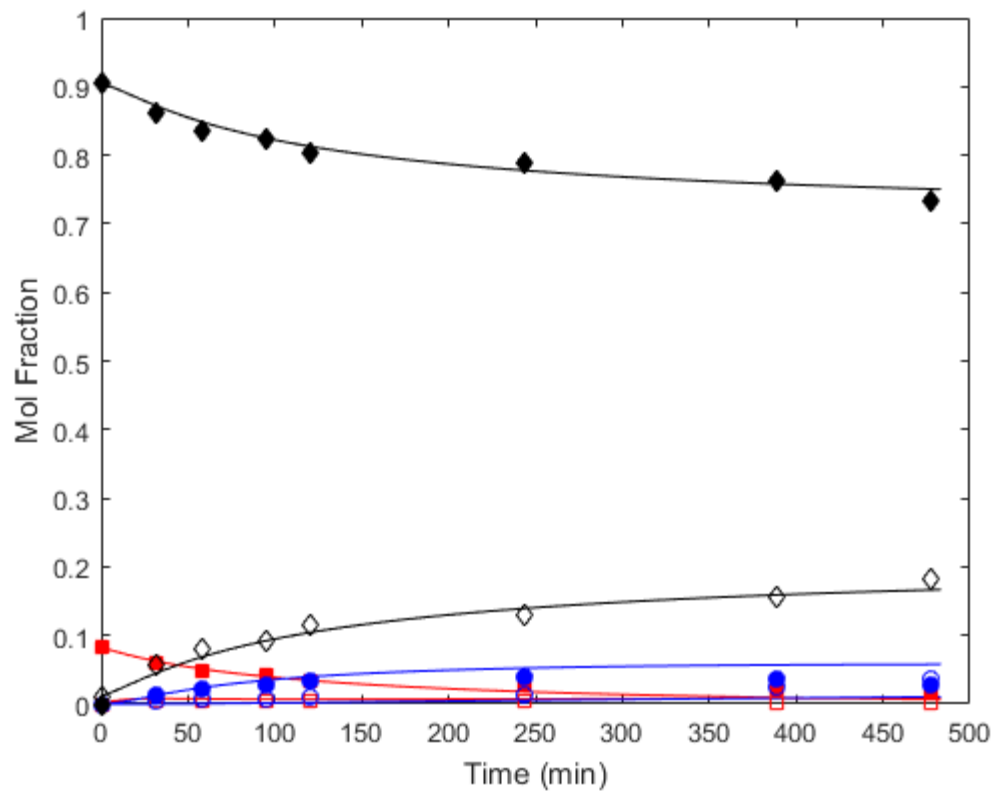




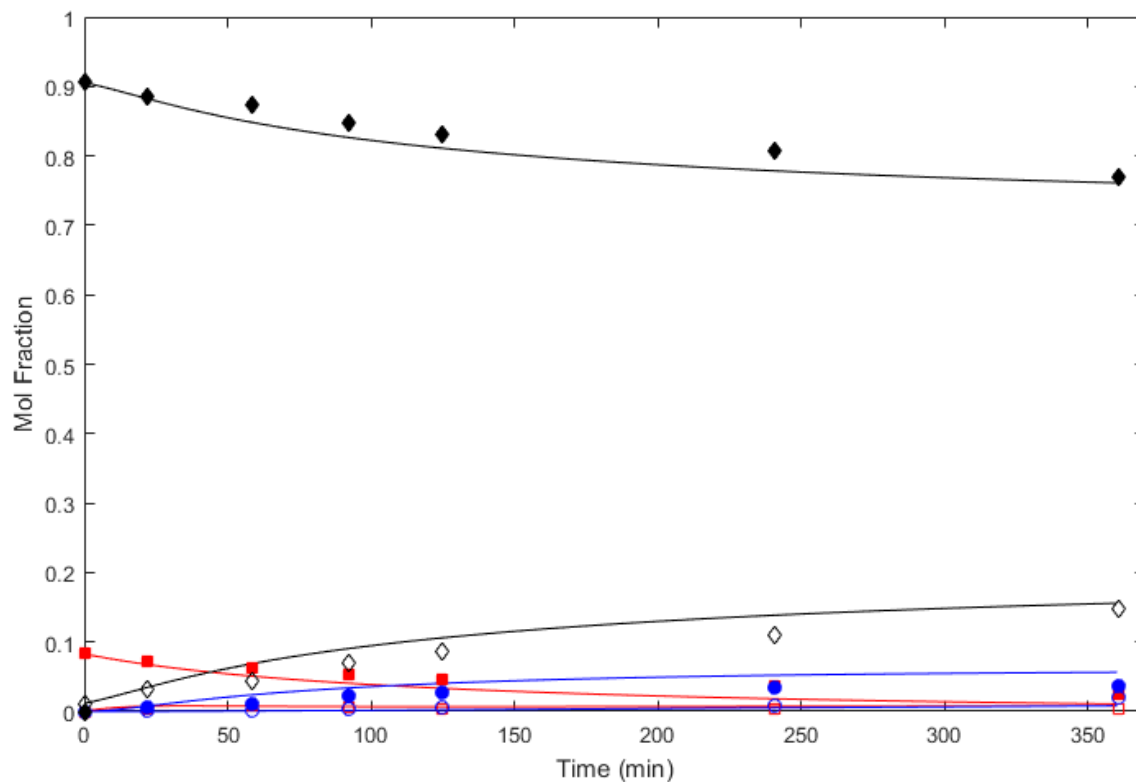
**Figure D.34.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70 (run 13). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-, DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



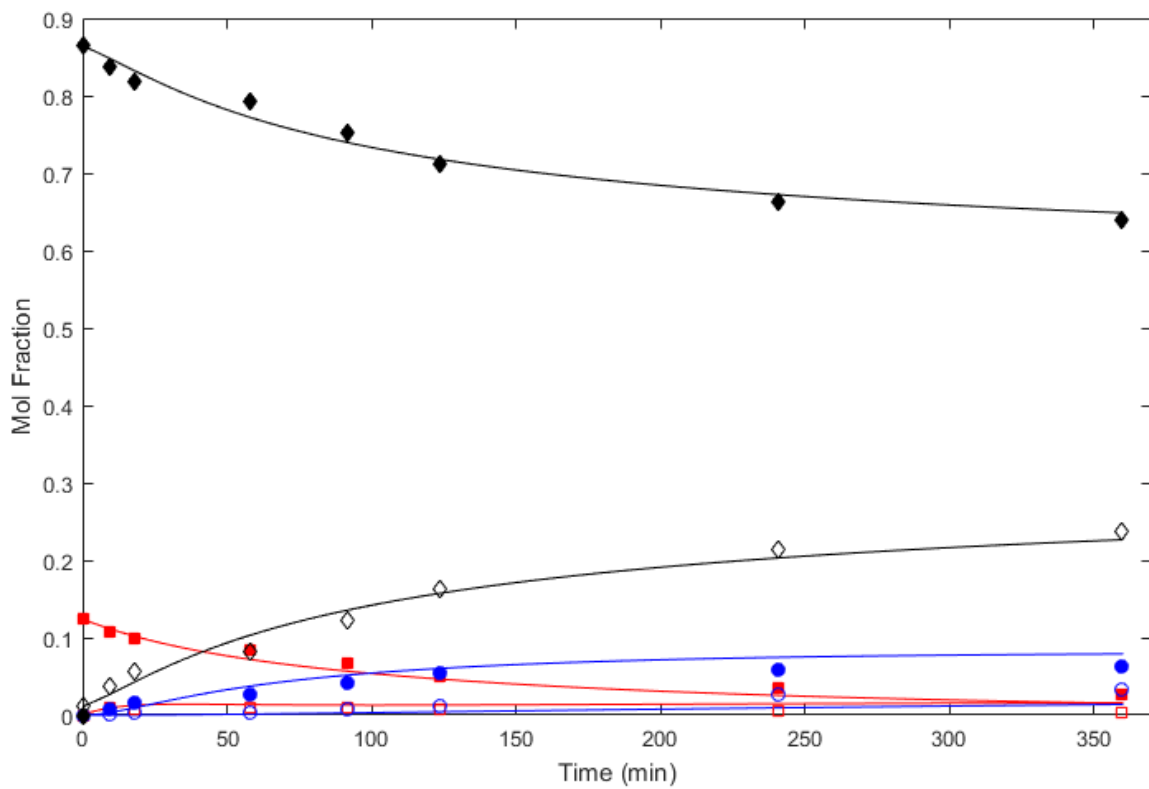
**Figure D.35.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70 (run 14). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-, DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



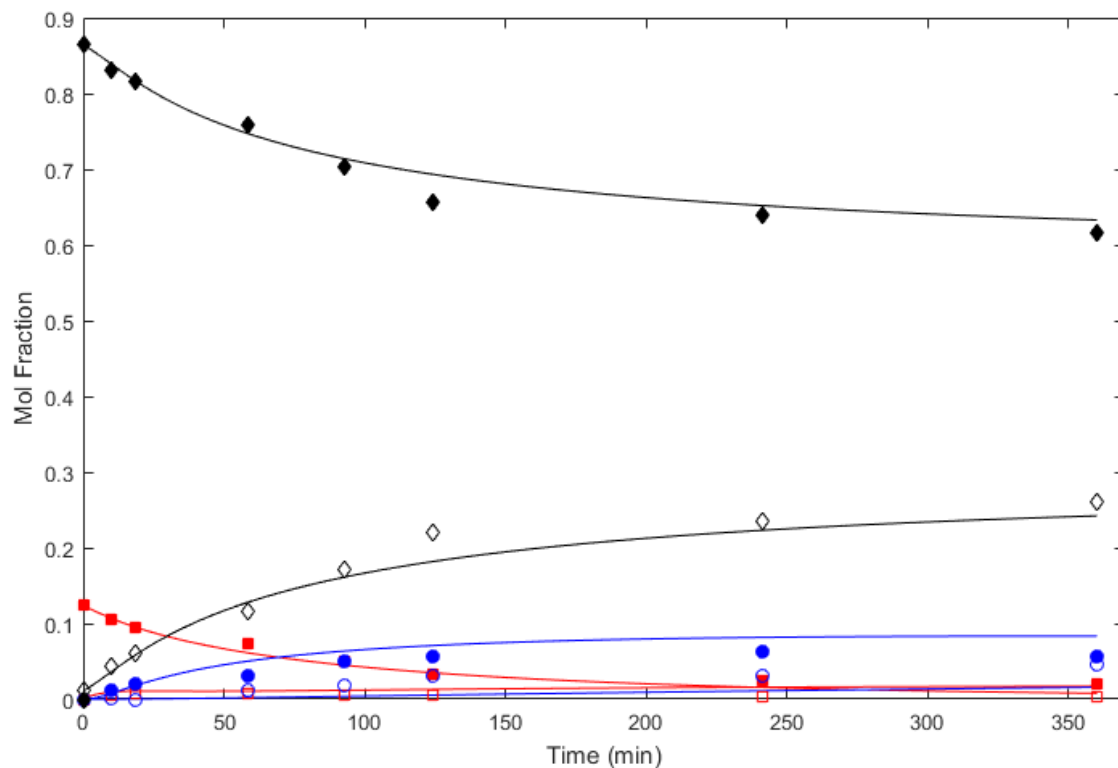
**Figure D.36.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70 (run 15). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 11:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (■- CA; □- MEC; ●- DEC; ○- TEC; ◆- EtOH; ◇- H2O).



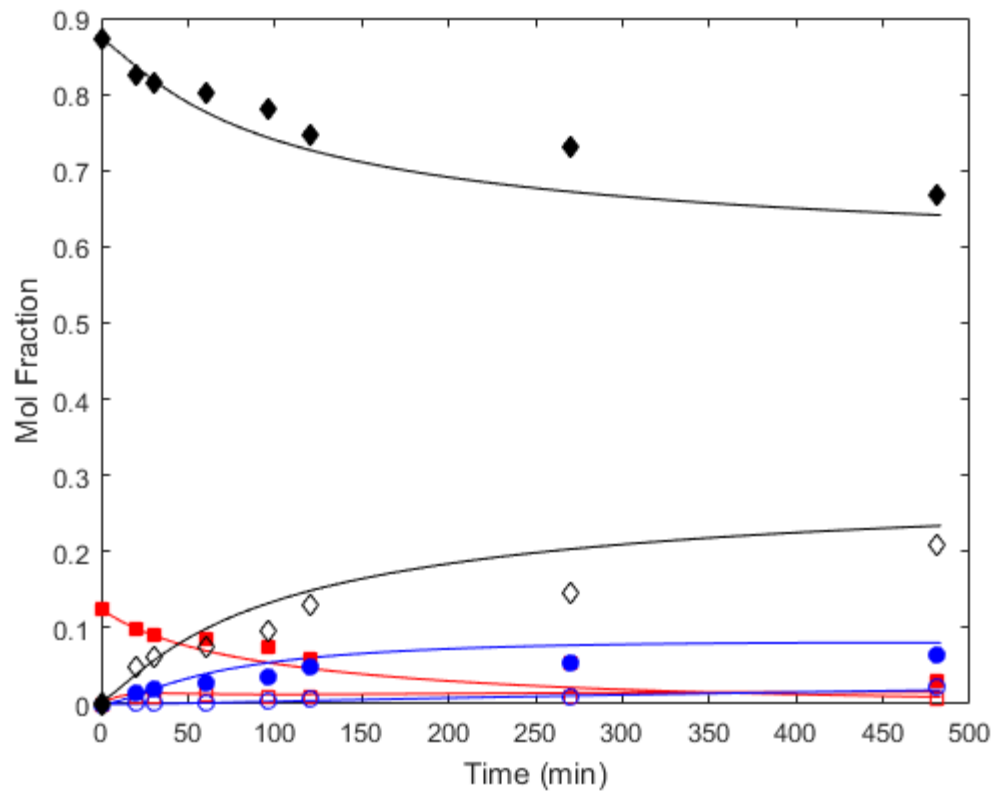
**Figure D.37.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70 (run 16). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 345 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H2O).



**Figure D.38.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70 (run 17). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).



**Figure D.39.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70 (run 18). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (■- CA; □- MEC; ●- DEC; ○- TEC; ◆- EtOH; ◇- H<sub>2</sub>O).



**Figure D.40.** Esterification of citric acid with ethanol Amberlyst 70 (run 19). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 7:1 (alcohol:acid); temperature, 353 K. (-■- CA; -□- MEC; -●-,DEC; -○- TEC; -◆- EtOH; -◇- H<sub>2</sub>O).





## E. Anexo: Condiciones establecidas para el desarrollo de los ensayos cinéticos del sistema ácido cítrico - Butanol

Table E.1. Experiment Design Performed for Citric Acid (CA) / 1-Butanol (BtOH) Using MSA and Amberlyst 70.

<i>Experiment Number</i>	<i>BtOH:CA Molar Ratio</i>	<i>Reaction Temperature (K)</i>	<i>Catalyst Loading* (wt %)</i>	<i>Catalyst Type **</i>
1a / 1b	8:1	363	1.0	MSA / A70
2a / 2b	8:1	393	1.0	MSA / A70
3a / 3b	16:1	363	1.0	MSA / A70
4a / 4b	16:1	393	1.0	MSA / A70
5a / 5b	12:1	363	0.5	MSA / A70
6a / 6b	12:1	393	0.5	MSA / A70
7a / 7b	12:1	363	1.5	MSA / A70
8a / 8b	12:1	393	1.5	MSA / A70
9a / 9b	8:1	378	0.5	MSA / A70
10a / 10b	16:1	378	0.5	MSA / A70
11a / 11b	8:1	378	1.5	MSA / A70
12a / 12b	16:1	378	1.5	MSA / A70

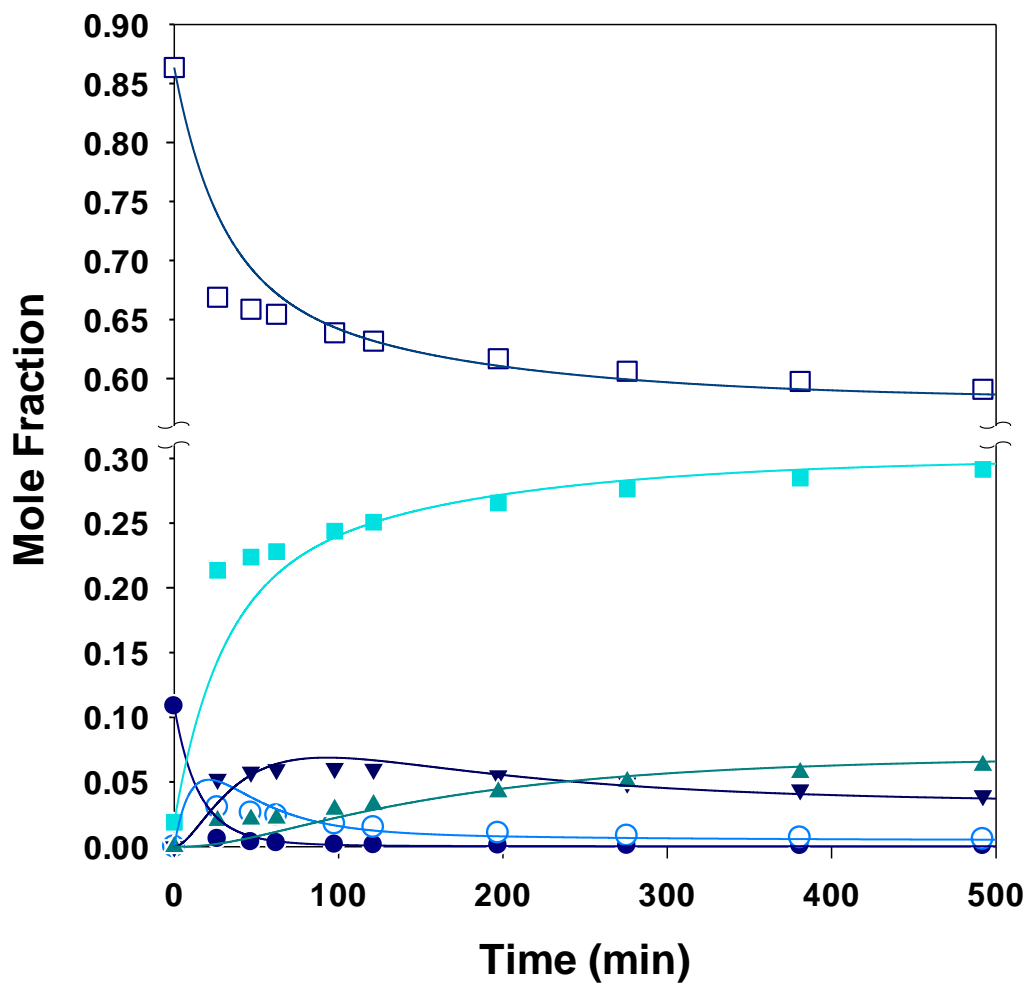
**Evaluación de la producción de trietil citrato y tributil citrato a partir de la esterificación ácida del ácido cítrico con etanol y 1-butanol**

---

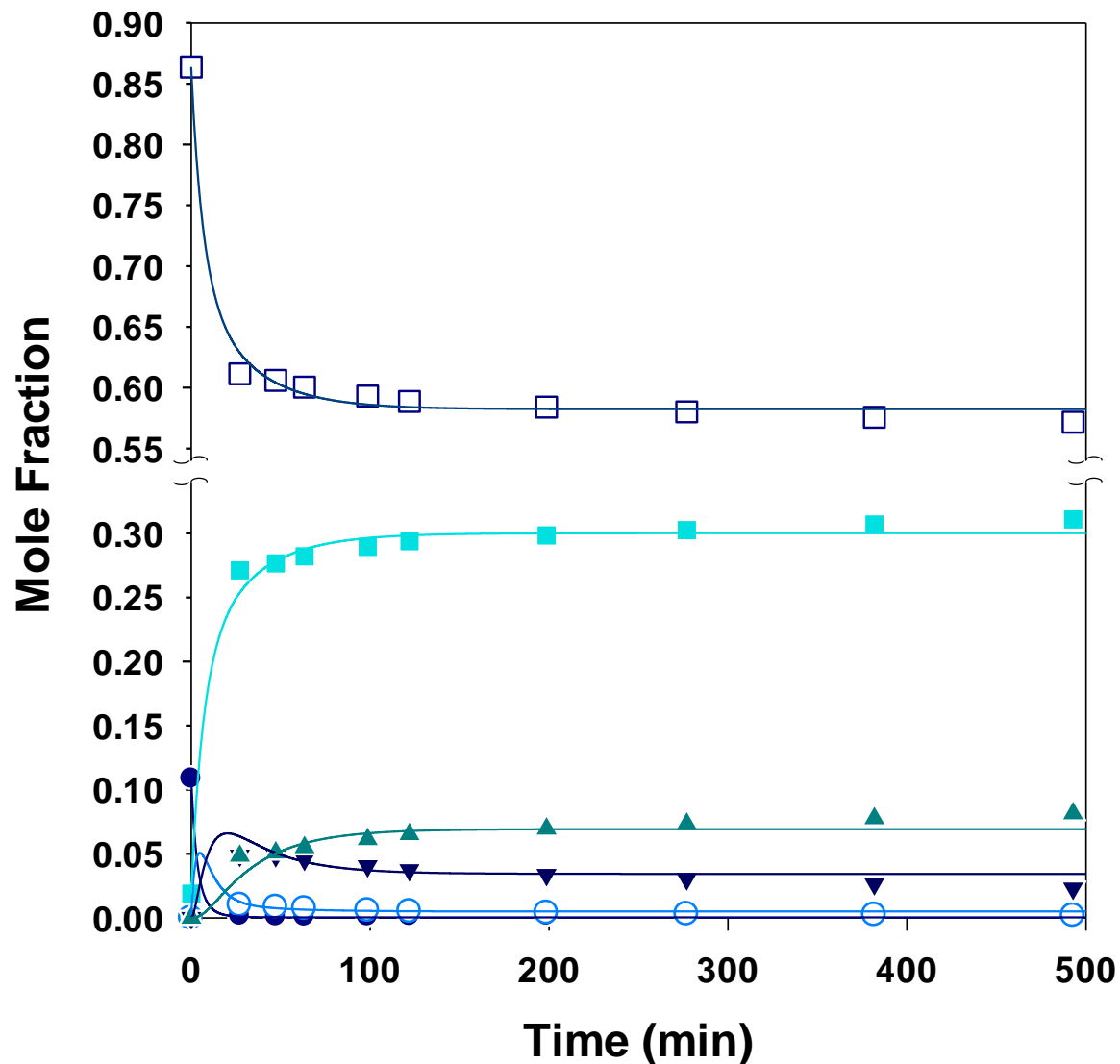
<i>+ 13a / 13b</i>	12:1	378	1.0	MSA / A70
<i>14a / 14b</i>	8:1	353	1.0	MSA / A70
<i>15a / 15b</i>	8:1	378	1.0	MSA / A70
<i>16</i>	8:1	378	2.0	MSA
<i>17</i>	8:1	363	0.0	Self
<i>18</i>	8:1	393	0.0	Self
<i>19</i>	16:1	363	0.0	Self
<i>20</i>	16:1	393	0.0	Self
<i>21</i>	12:1	363	0.0	Self
<i>22</i>	12:1	393	0.0	Self
<i>23</i>	8:1	378	0.0	Self
<i>24</i>	16:1	378	0.0	Self
<i>25</i>	12:1	378	0.0	Self

\*With respect to MSA acid equivalents. \*\*MSA: methanesulfonic acid - homogeneous catalysis, A70: Amberlyst 70 - heterogeneous catalysis; Self: self-catalysis. †Experiment performed by triplicate.

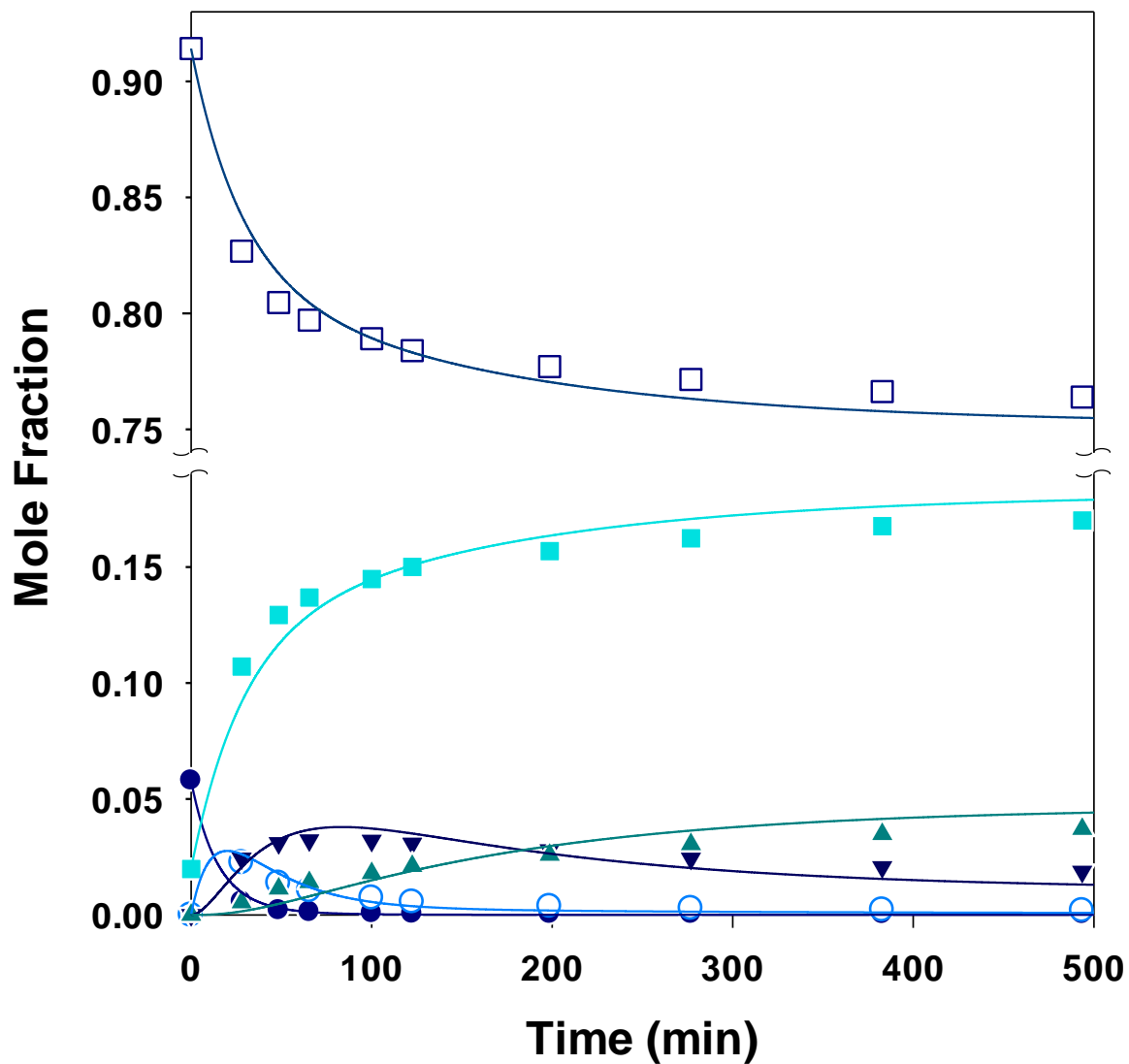
## F. Anexo: Perfiles de concentración calculados y medidos para la esterificación del ácido cítrico y Butanol



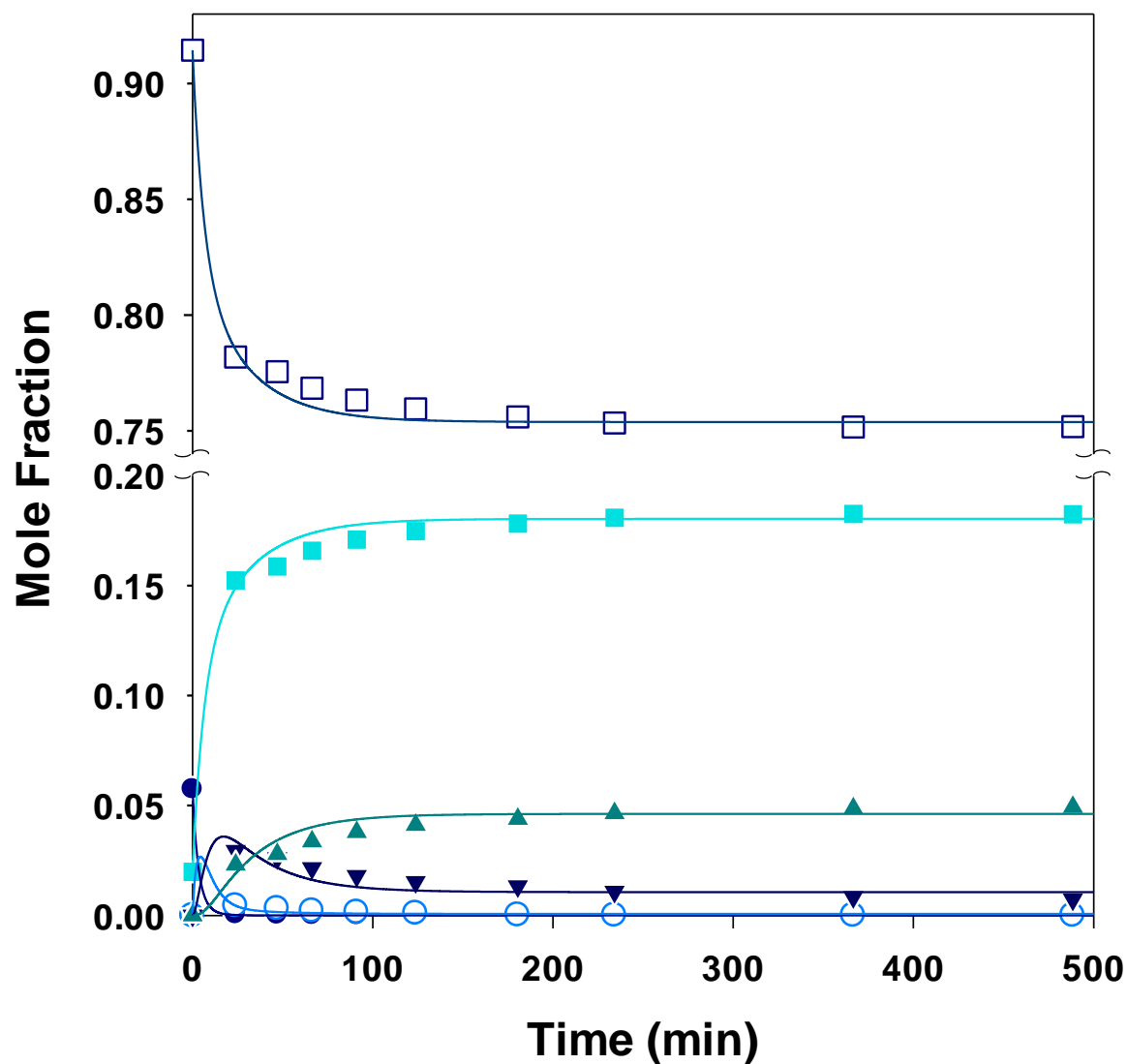
**Figure F.1.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 1a). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 363 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



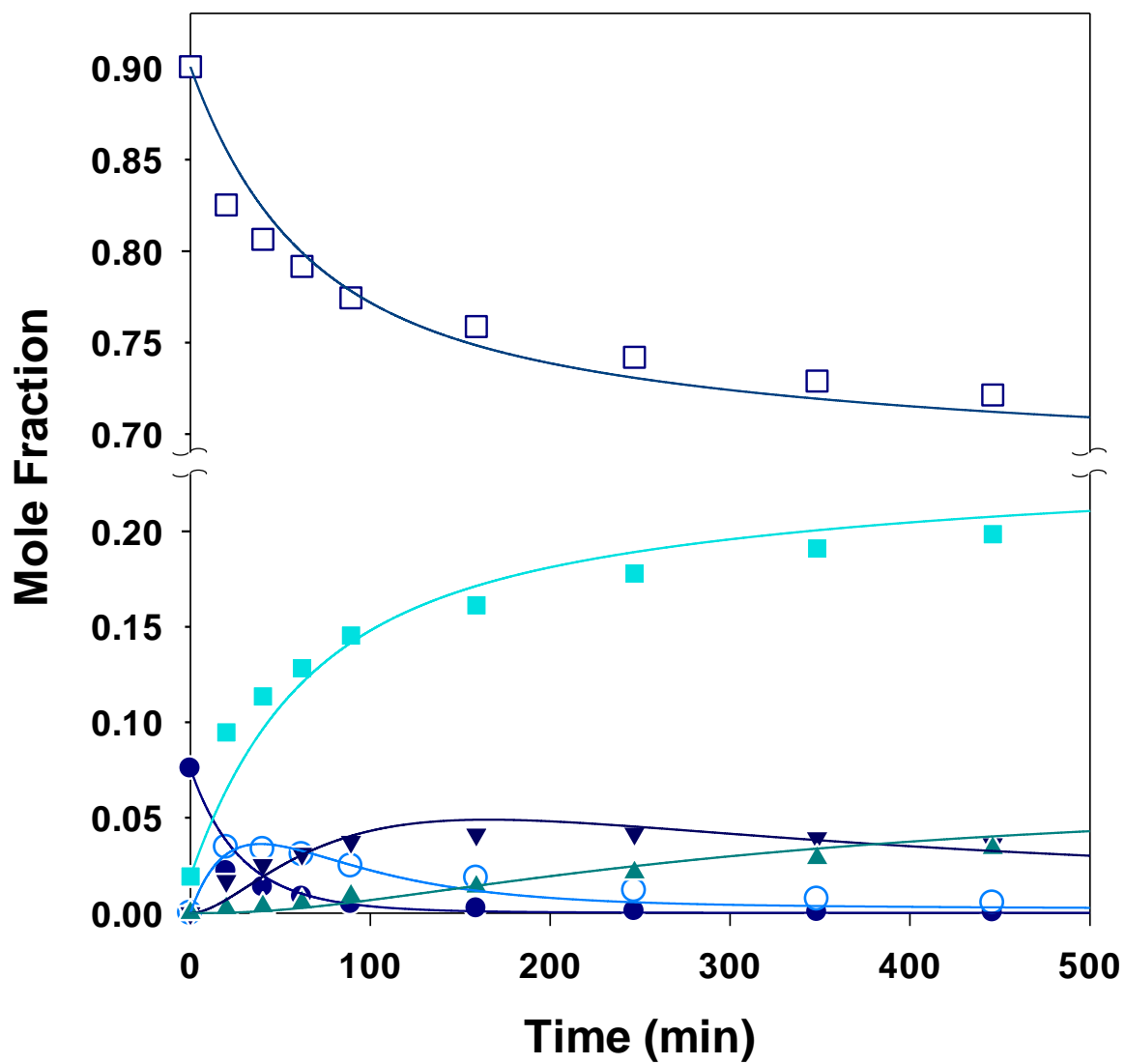
**Figure F.2.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 2a). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 393 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (-●-, CA; -○-, MBC; -▼-, DBC; -▲-, TBC; -□-, BtOH; -■-, H<sub>2</sub>O).



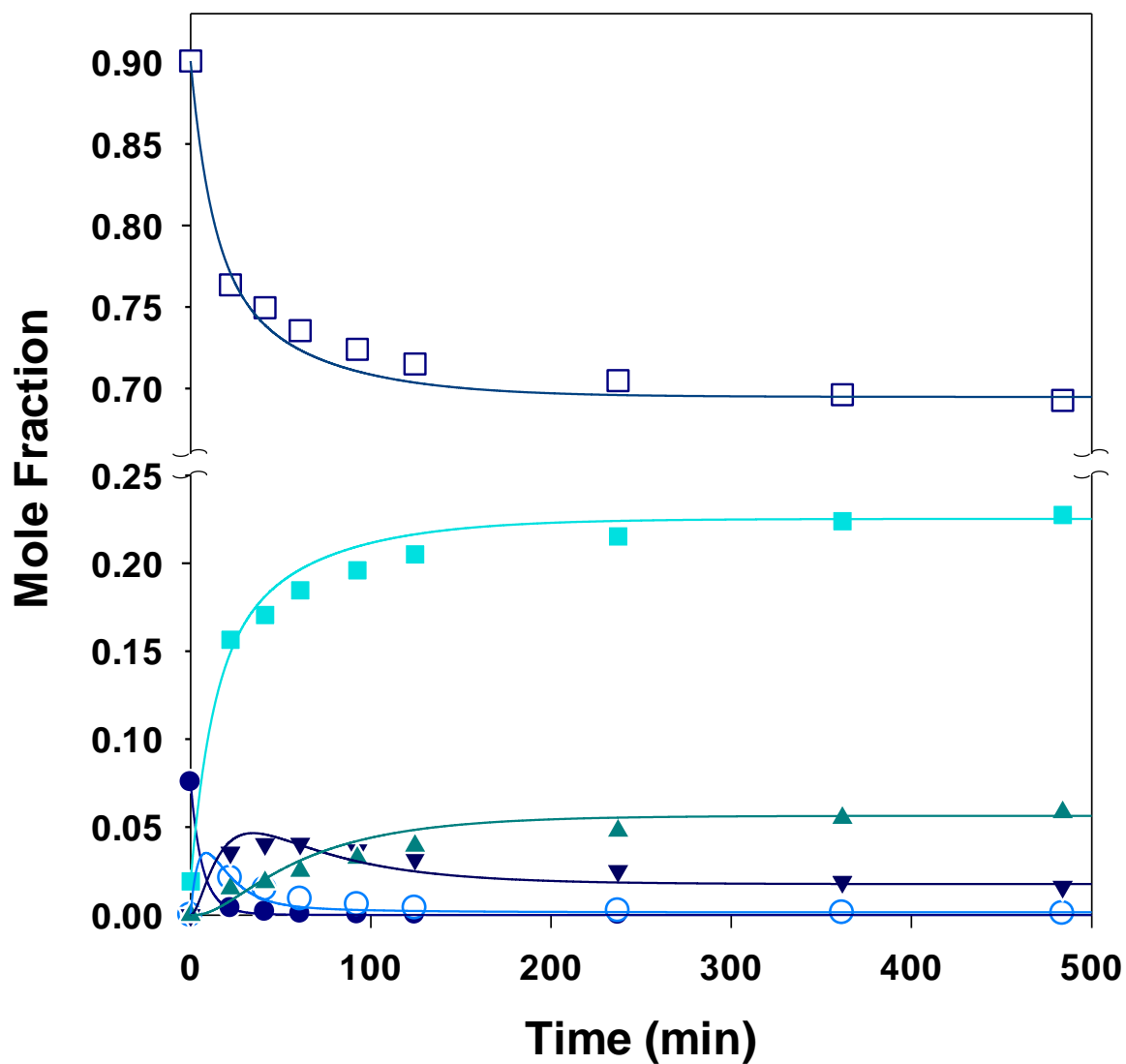
**Figure F.3.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 3a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 16:1 (alcohol:acid); Temperature, 363 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (-●-, CA; -○-, MBC; -▼-, DBC; -▲-, TBC; -□-, BtOH; -■-, H<sub>2</sub>O).



**Figure F.4.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 4a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 16:1 (alcohol:acid); Temperature, 393 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (●, CA; □, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).

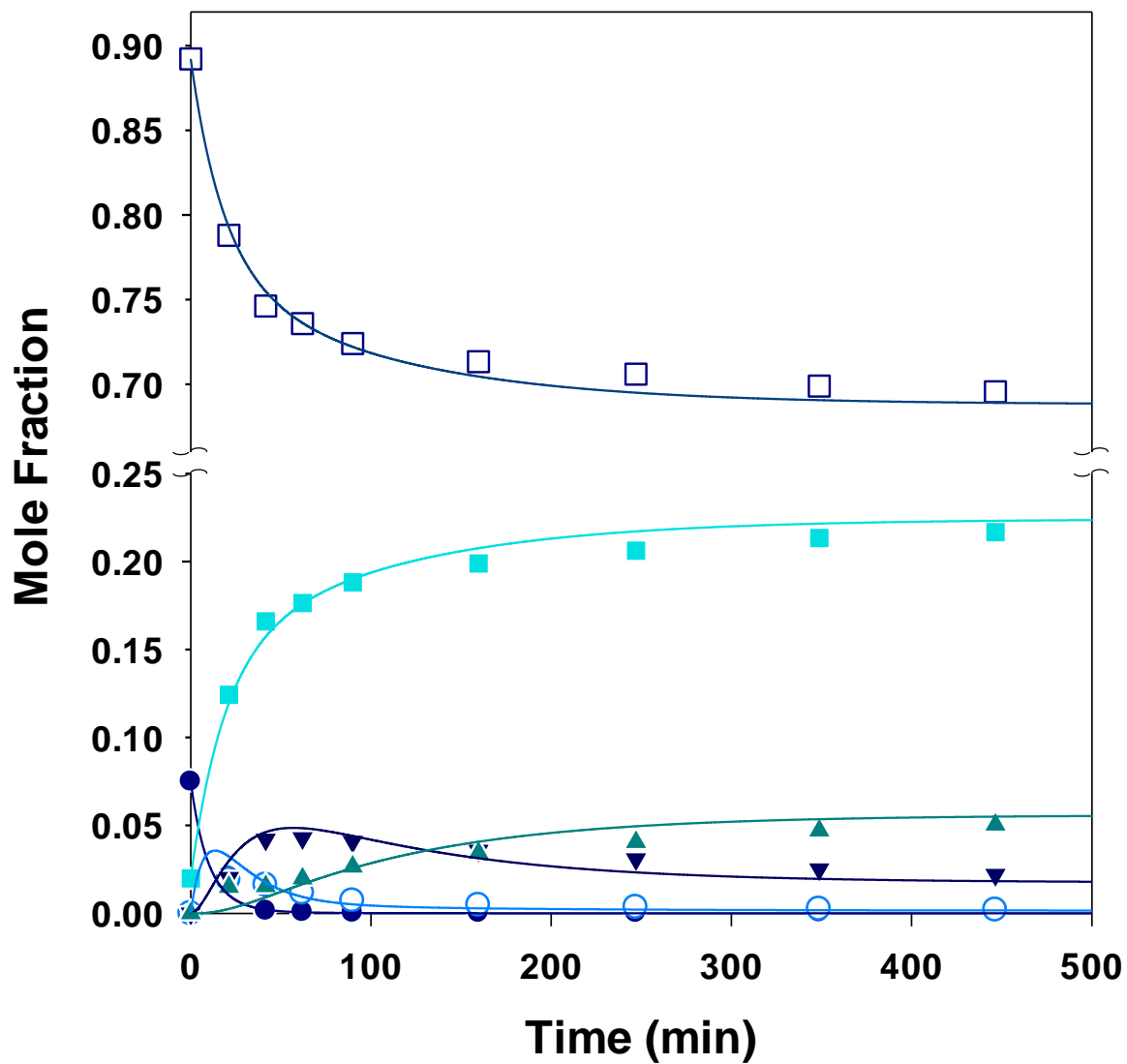


**Figure F.5.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 5a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); Temperature, 363 K; Catalyst loading, 0.5% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).

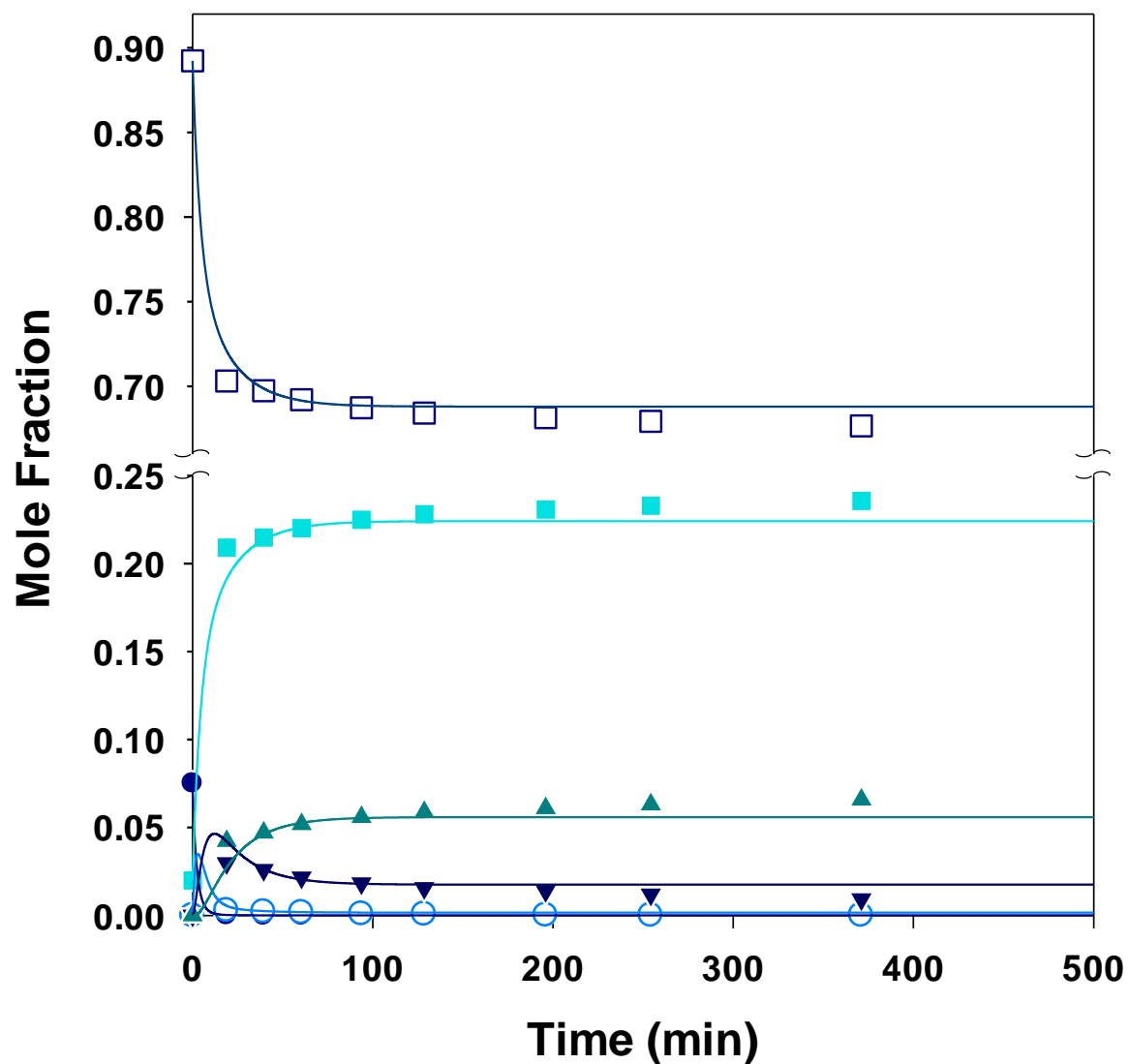


**Figure F.6.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 6a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); Temperature, 393 K; Catalyst loading, 0.5% wt. (-●-, CA; -○-, MBC; -▼-, DBC; -▲-, TBC; -□-, BtOH; -■-, H<sub>2</sub>O).

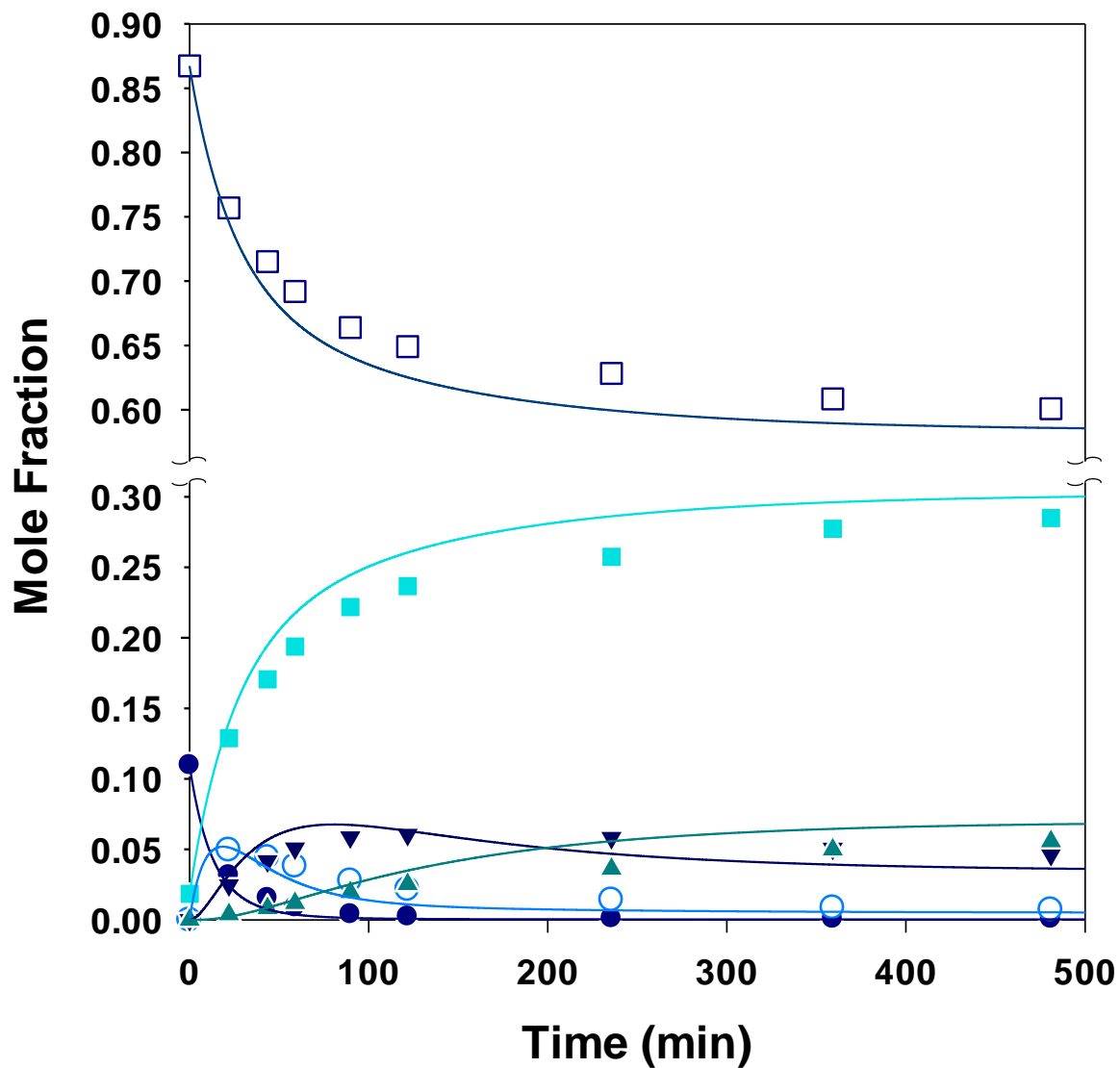




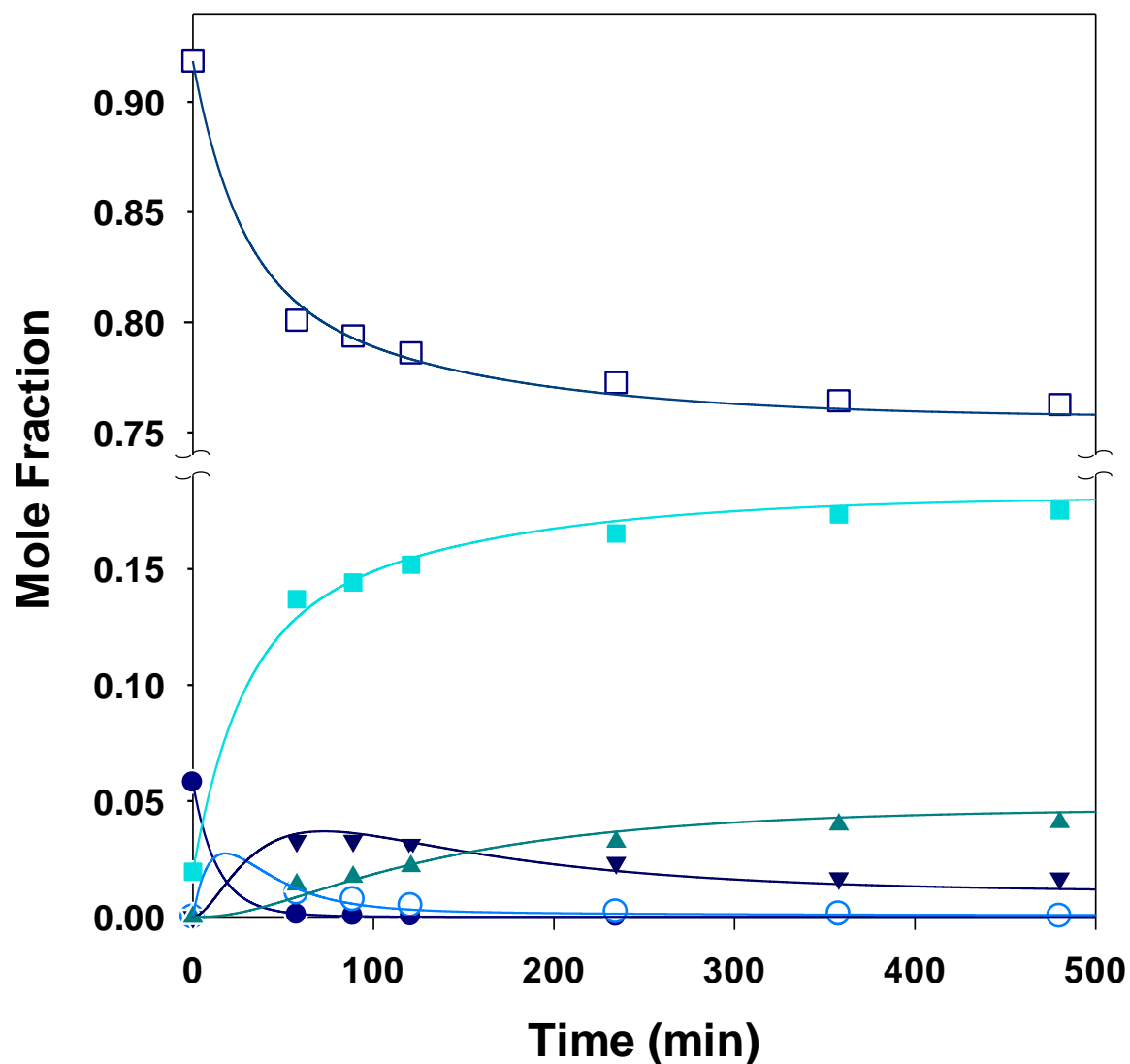
**Figure F.7.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 7a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); Temperature, 363 K; Catalyst loading, 1.5% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



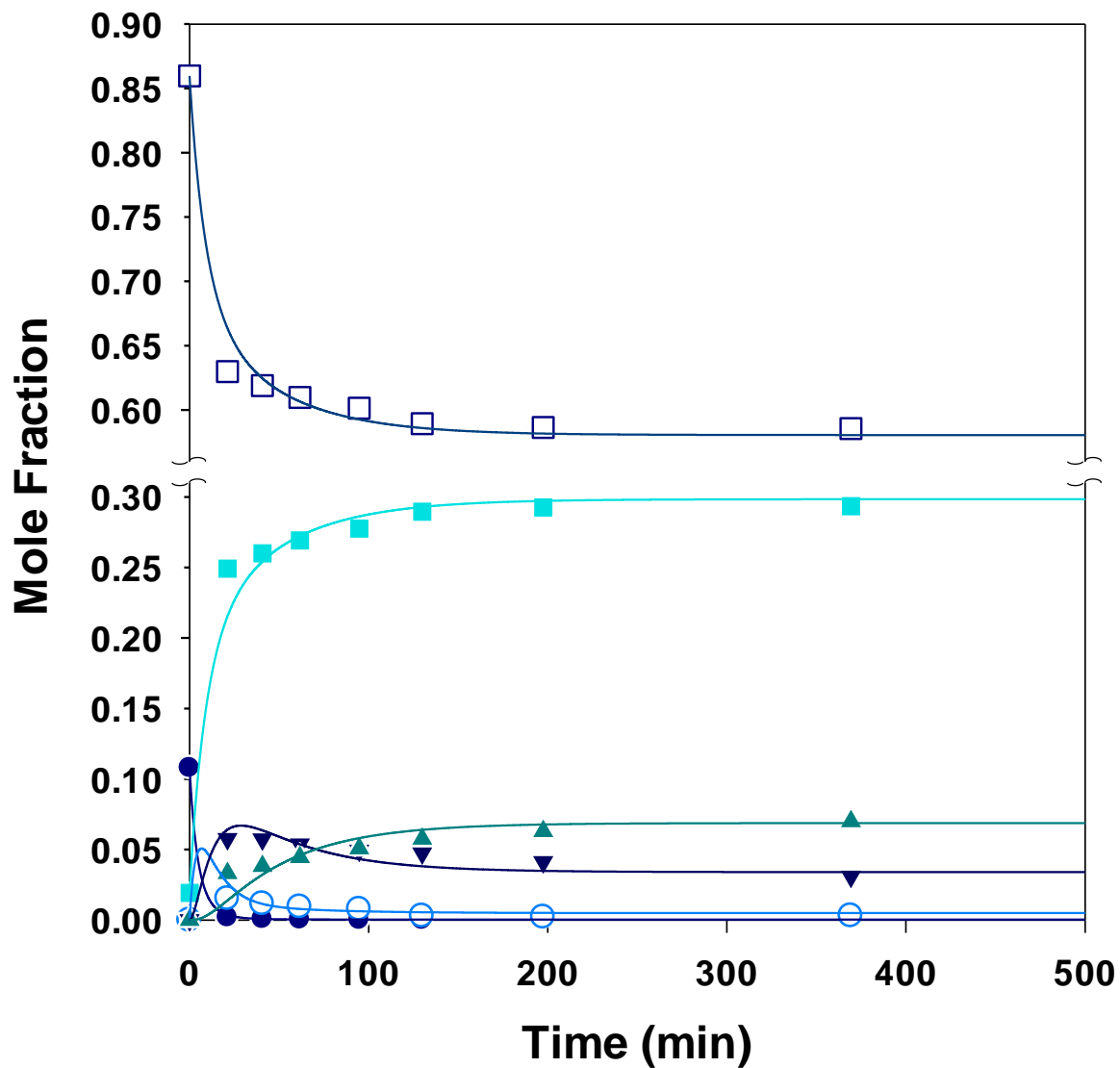
**Figure F.8.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 8a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); Temperature, 393 K; Catalyst loading, 1.5% wt. (-●-, CA; -○-, MBC; -▼-, DBC; -▲-, TBC; -□-, BtOH; -■-, H<sub>2</sub>O).



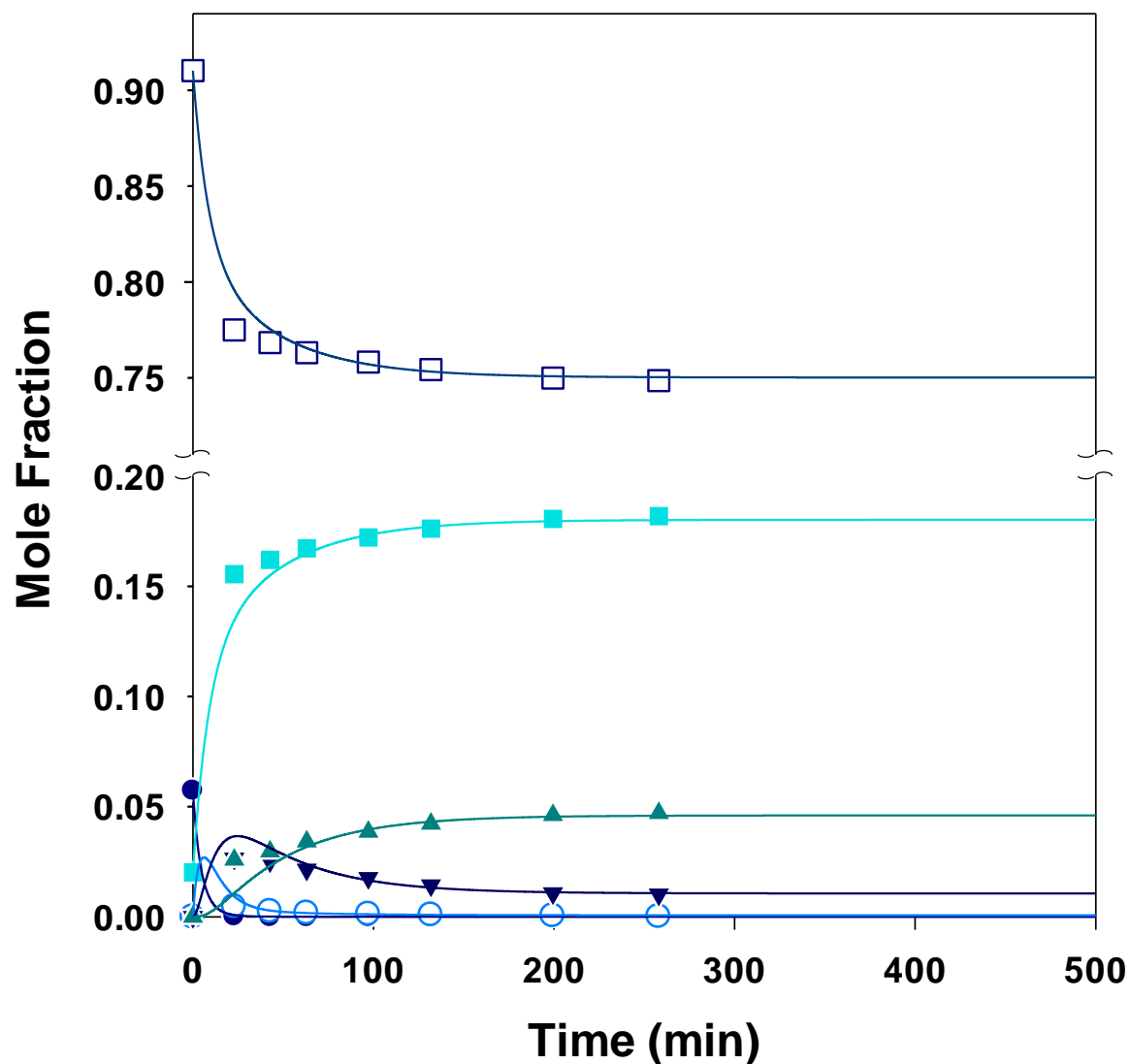
**Figure F.9.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 9a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 0.5% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



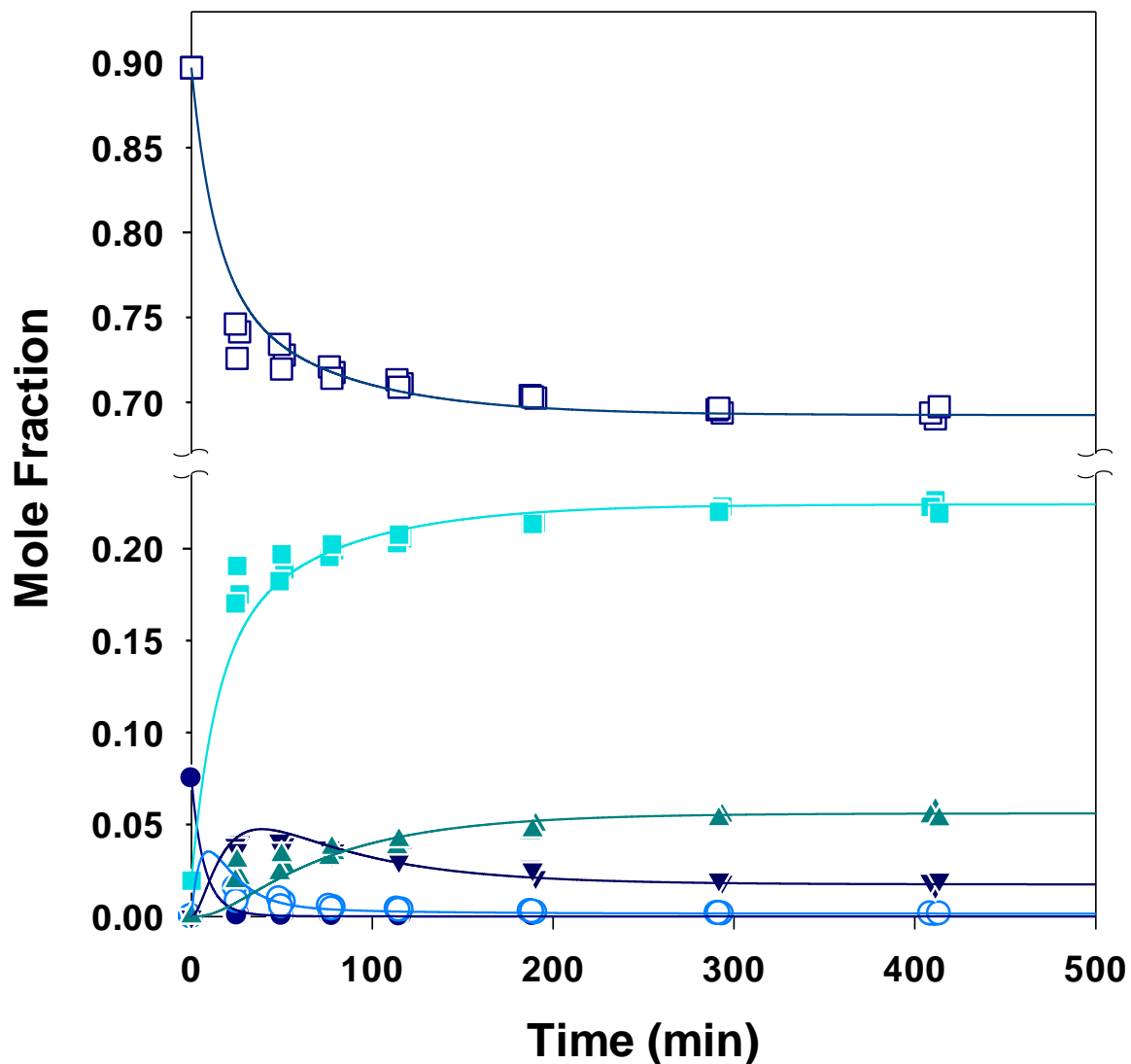
**Figure F.10.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 10a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 16:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 0.5% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



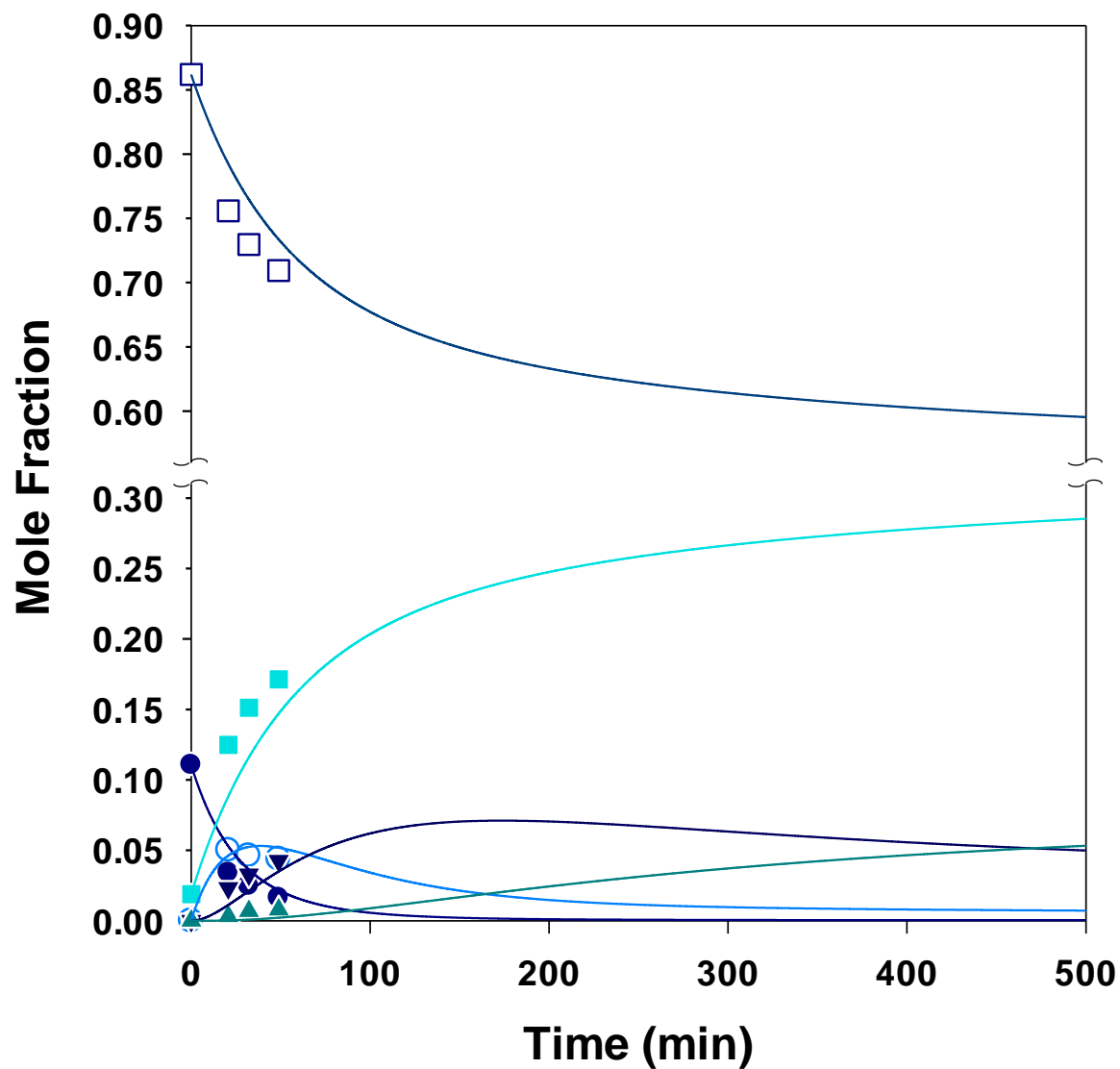
**Figure F.11.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 11a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 1.5% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



**Figure F.12.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 12a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 16:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 1.5% wt. (-●-, CA; -○-, MBC; -▼-, DBC; -▲-, TBC; -□-, BtOH; -■-, H<sub>2</sub>O).

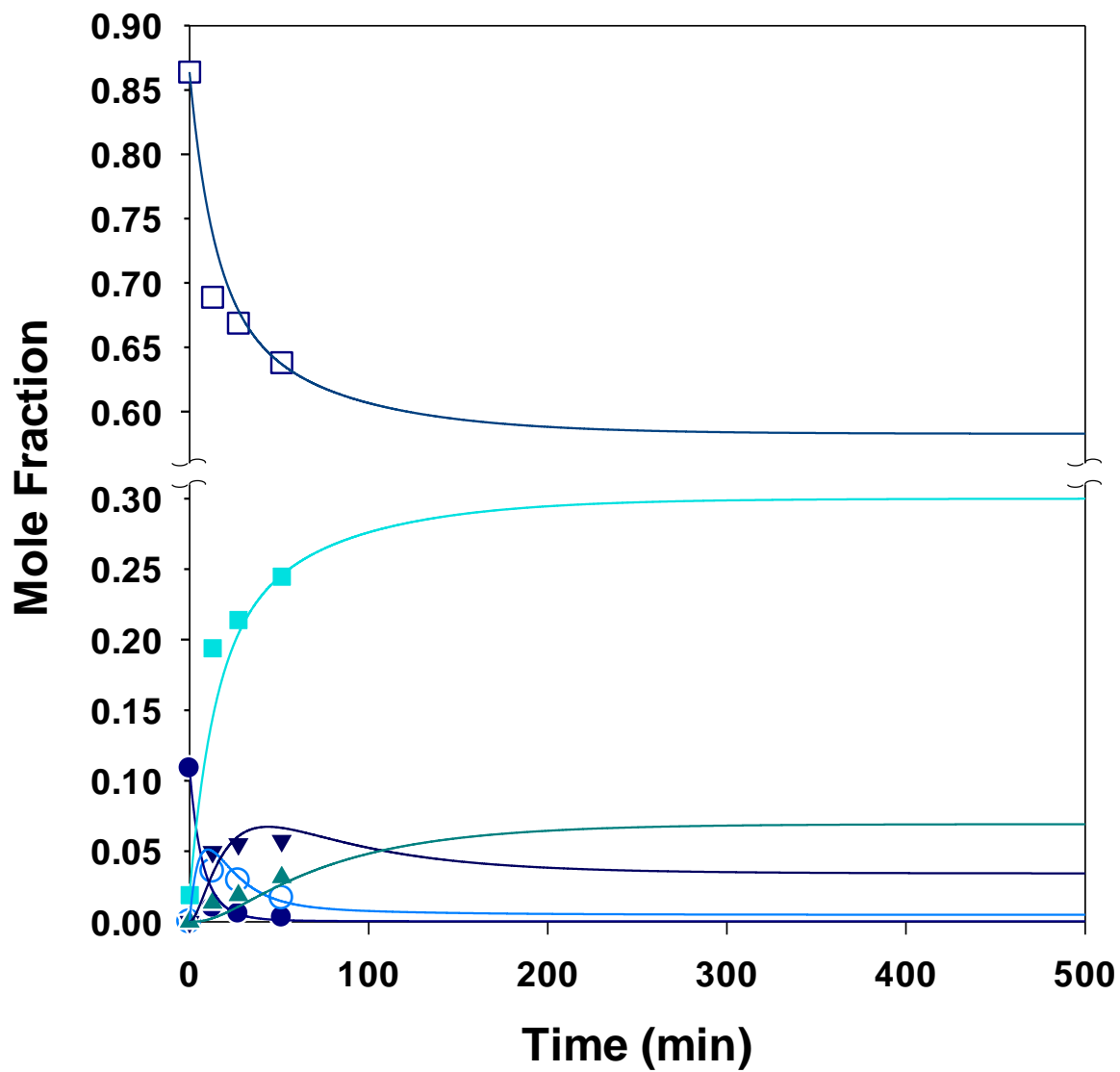


**Figure F.13.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 13a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).

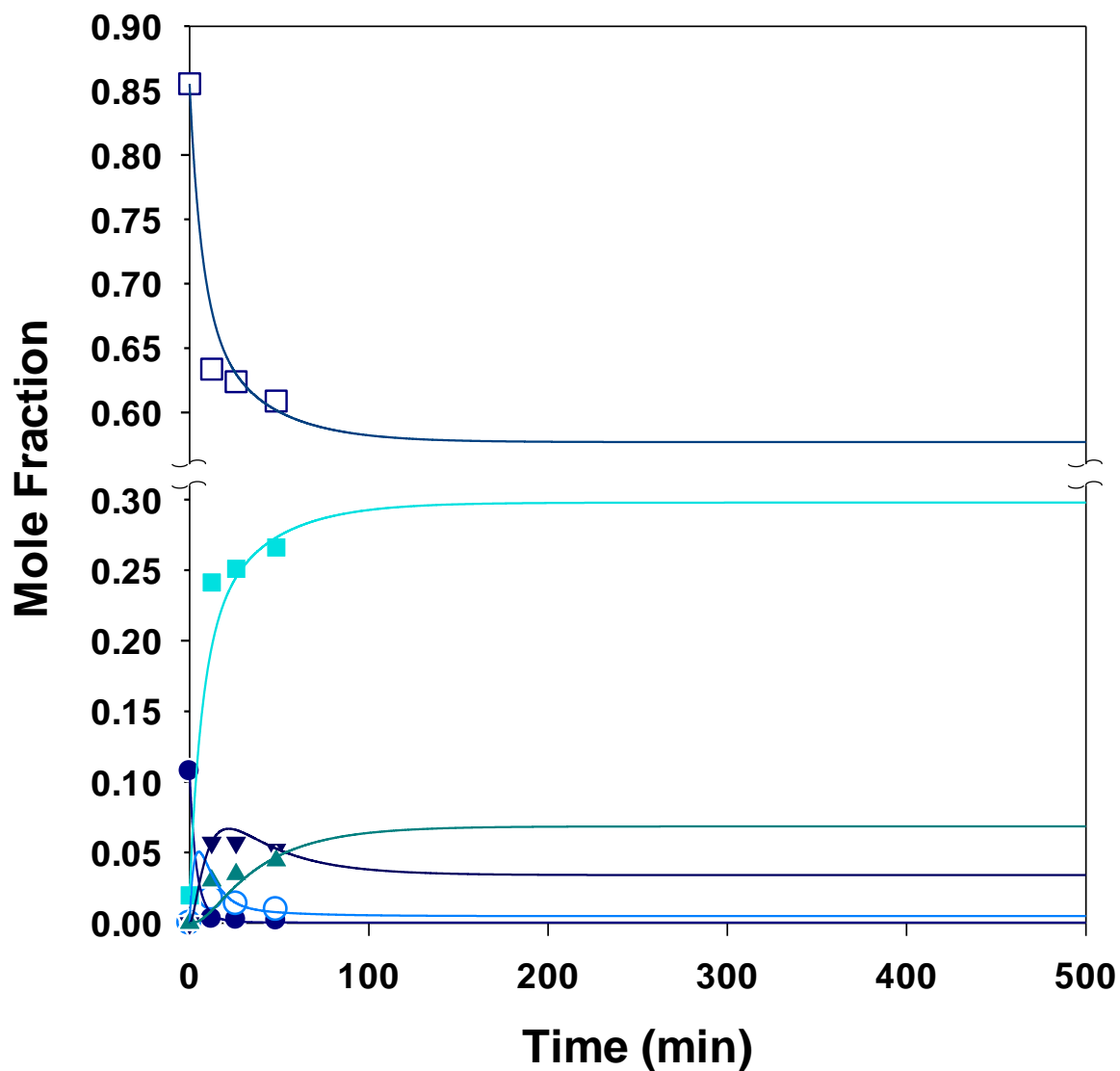


**Figure F.14.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 14a). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 353 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (-●-, CA; -○-, MBC; -▼-, DBC; -▲-, TBC; -□-, BtOH; -■-, H<sub>2</sub>O).

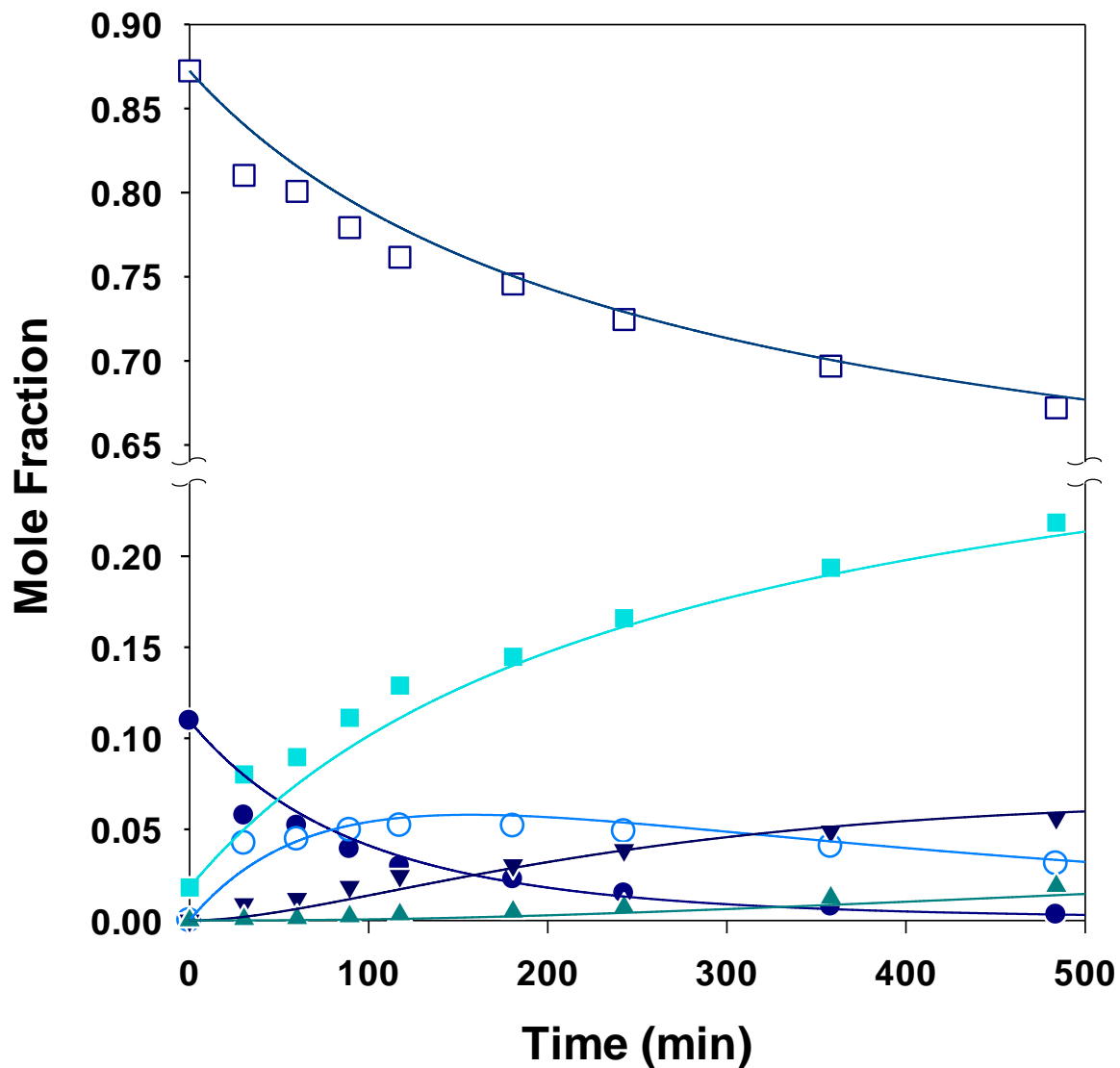




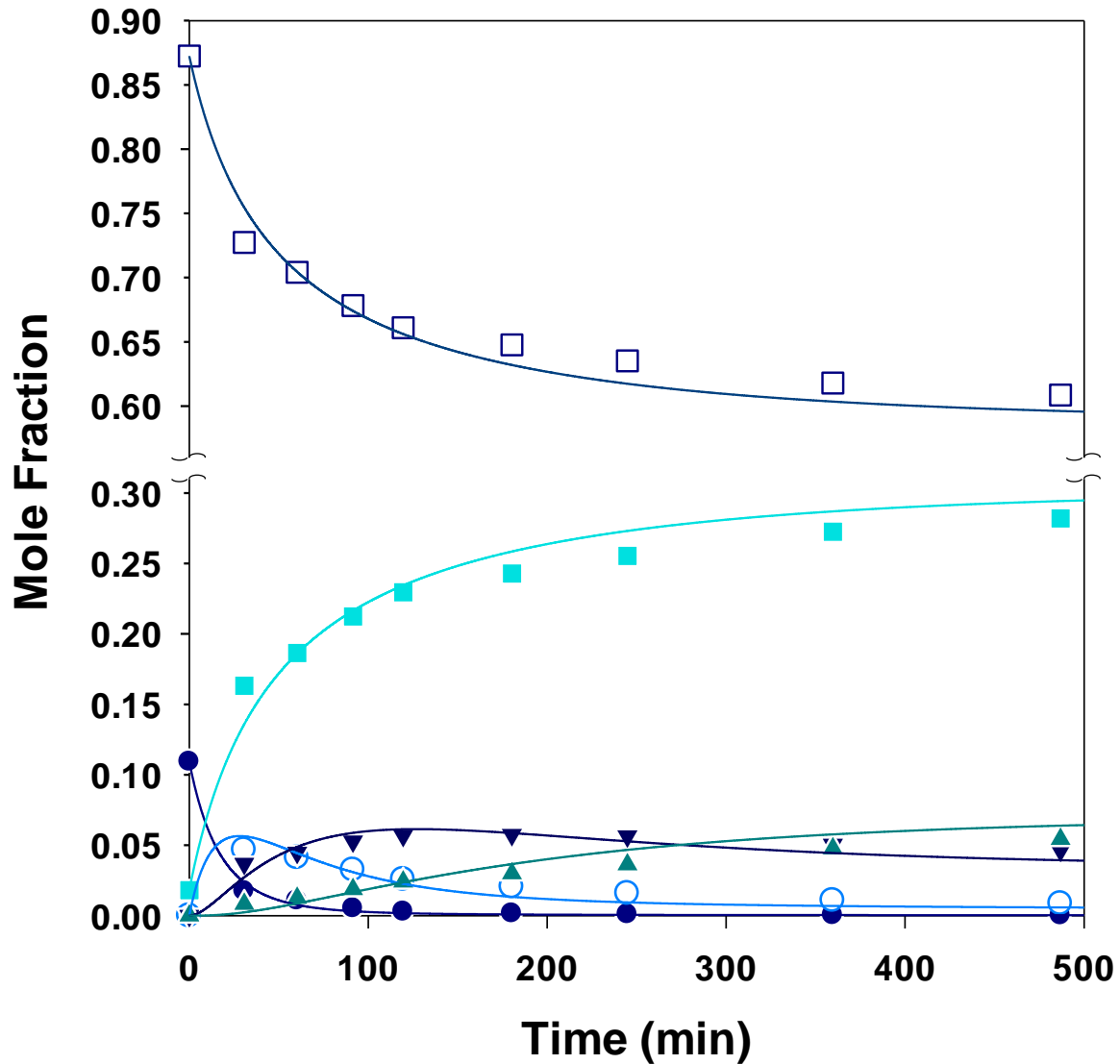
**Figure F.15.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 15a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



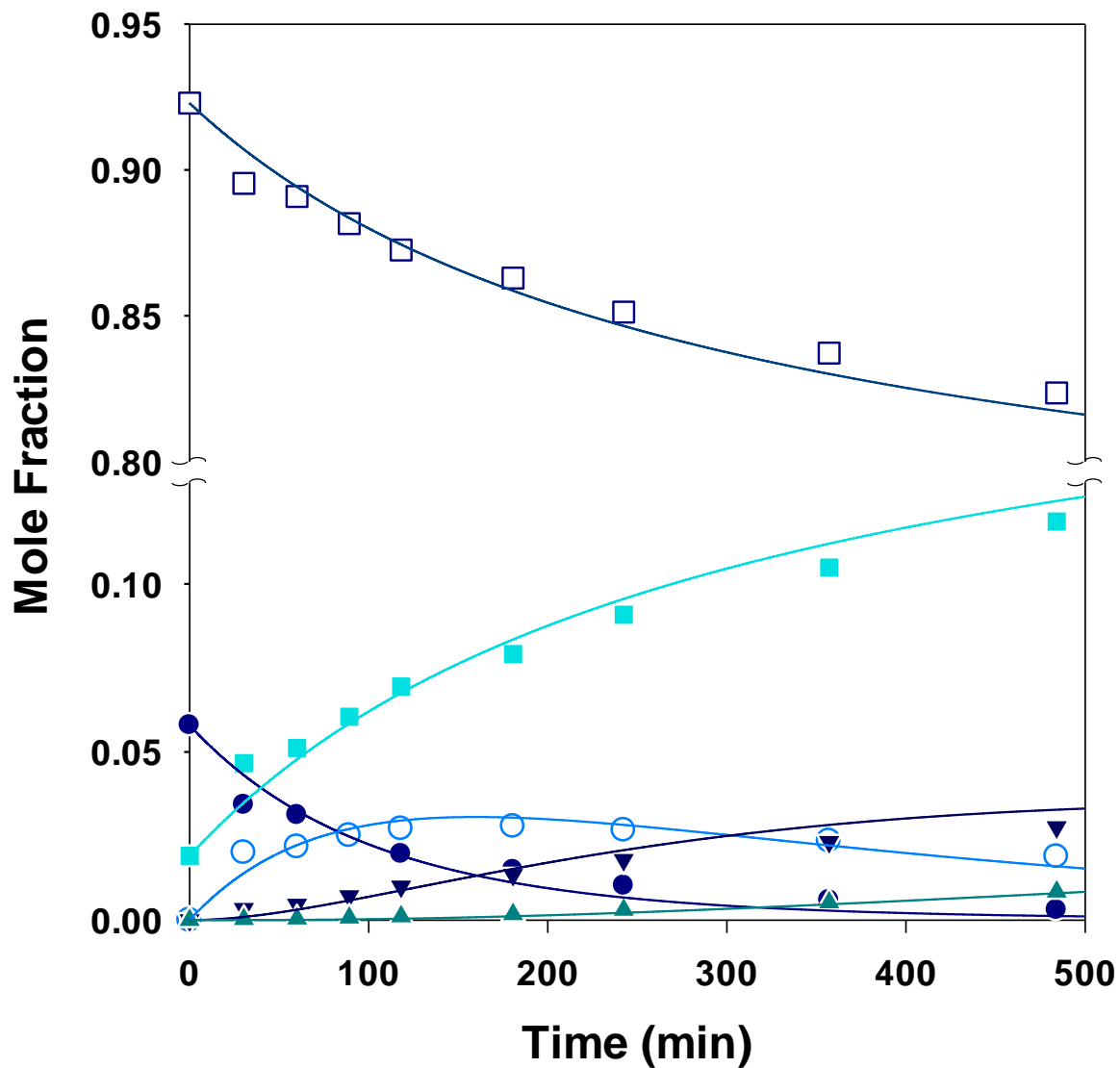
**Figure F.16.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with methanesulfonic acid (run 16a). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 2.0% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



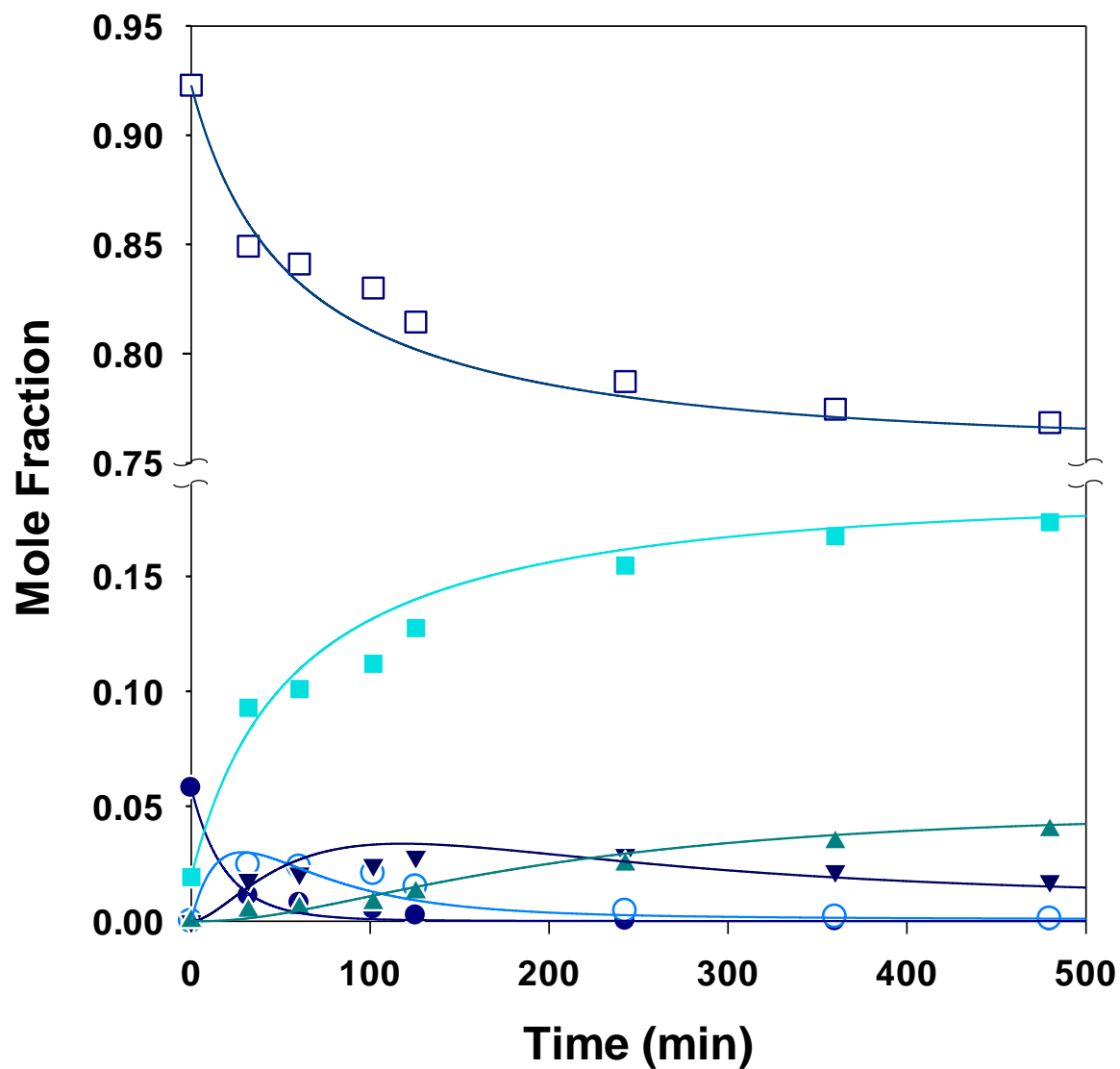
**Figure F.17.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 1b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 363 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



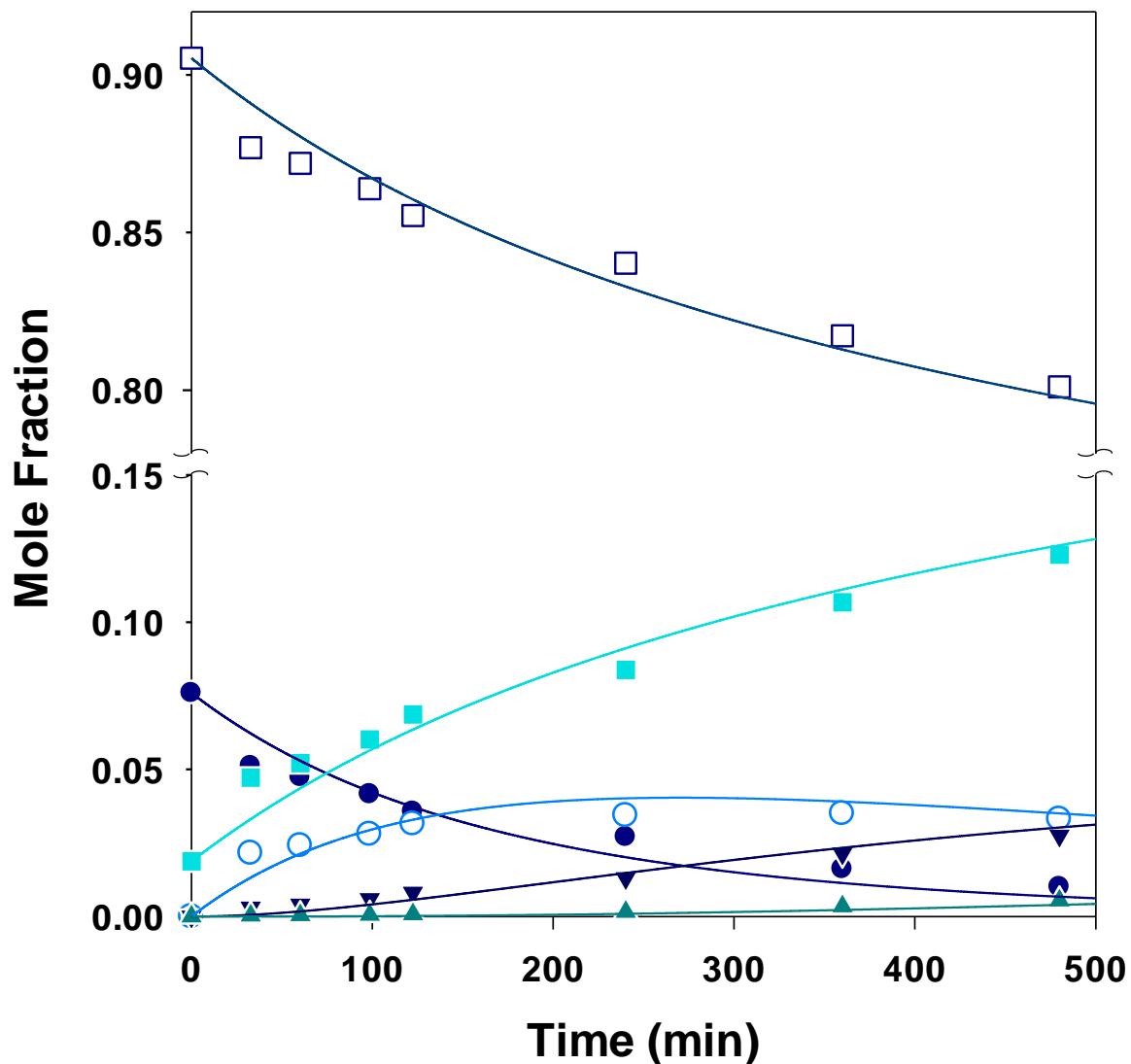
**Figure F.18.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 2b). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 393 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



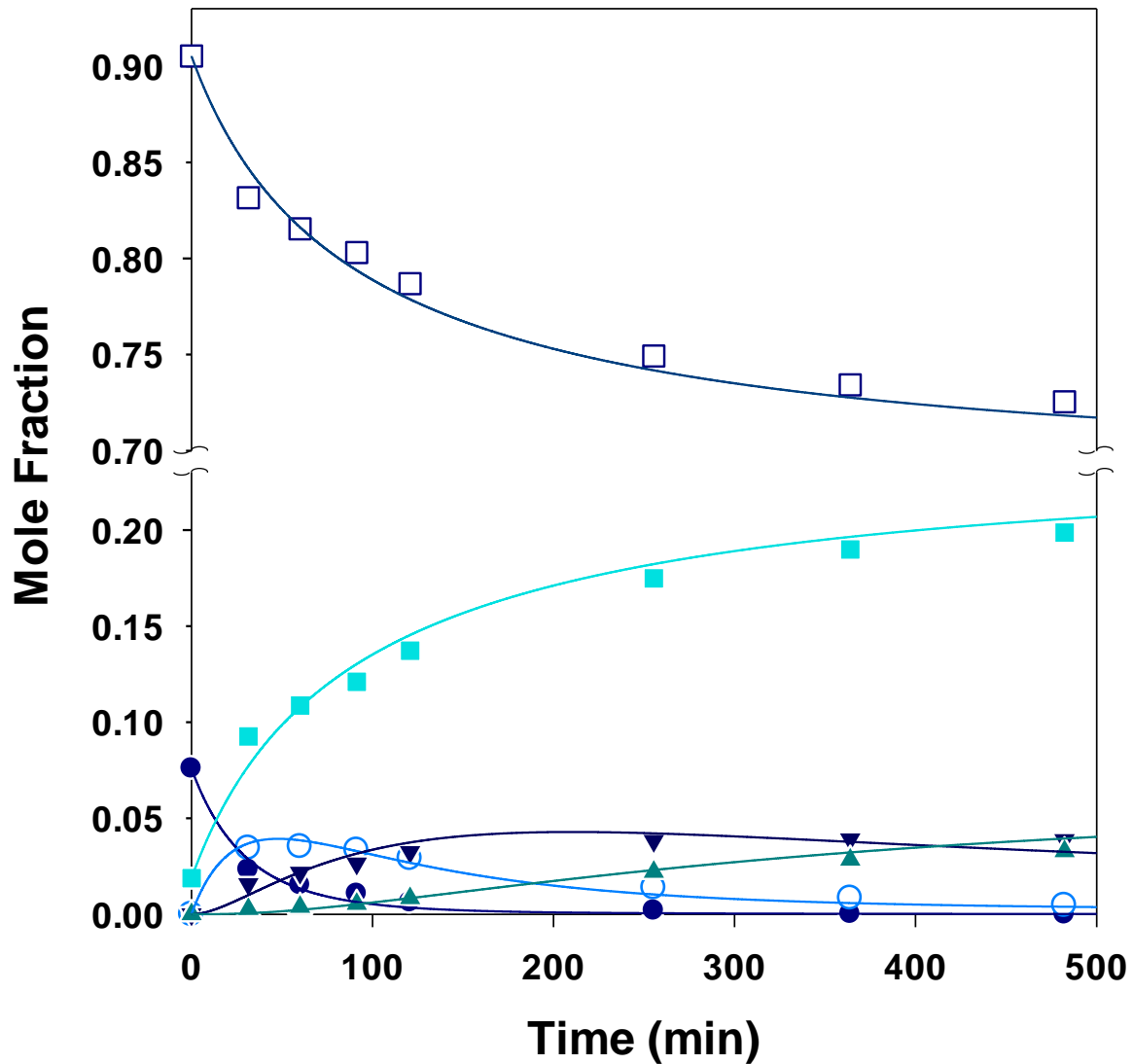
**Figure F.19.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 3b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 16:1 (alcohol:acid); Temperature, 363 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



**Figure F.20.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 4b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 16:1 (alcohol:acid); Temperature, 393 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).

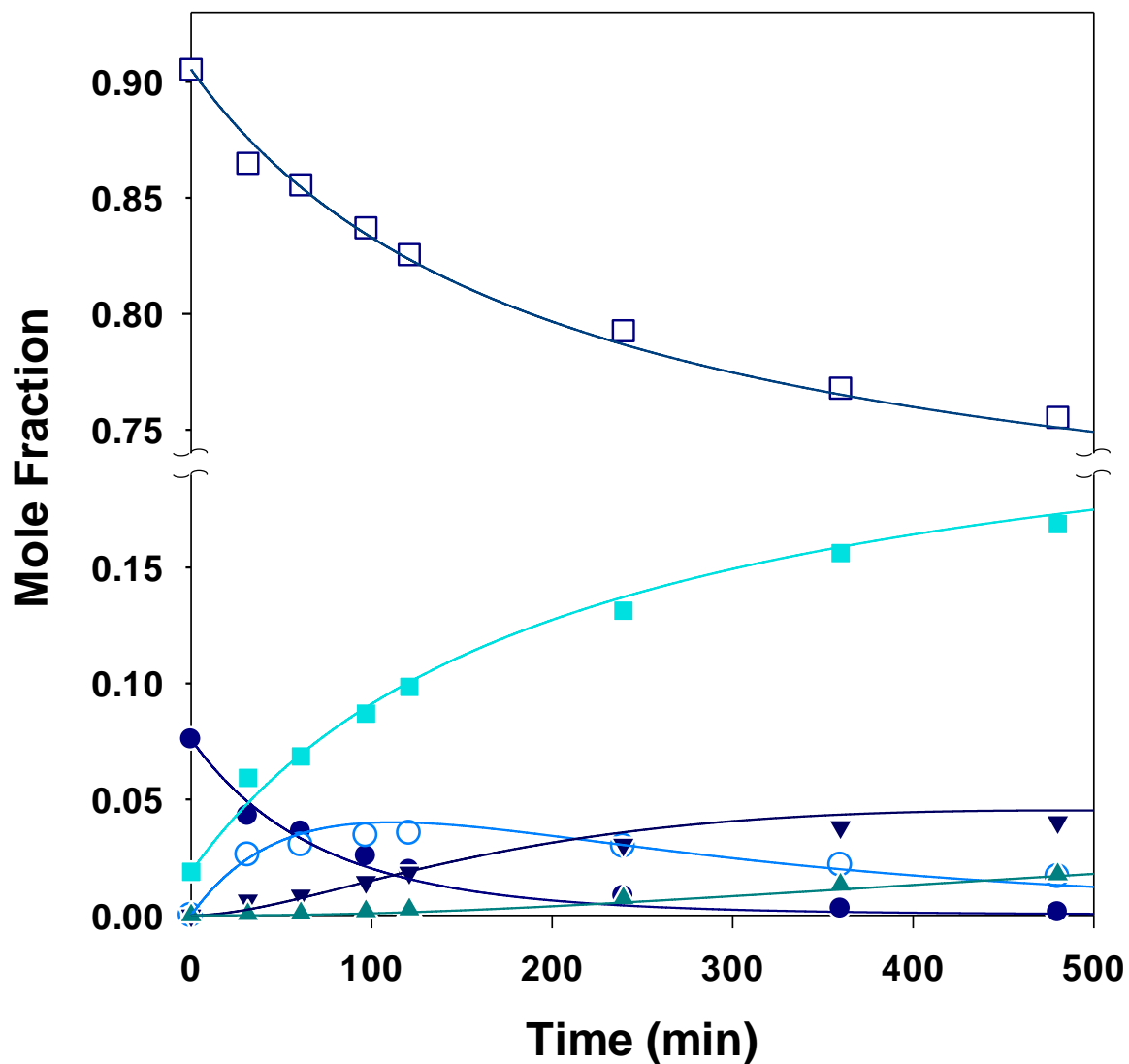


**Figure F.21.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 5b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); Temperature, 363 K; Catalyst loading, 0.5% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).

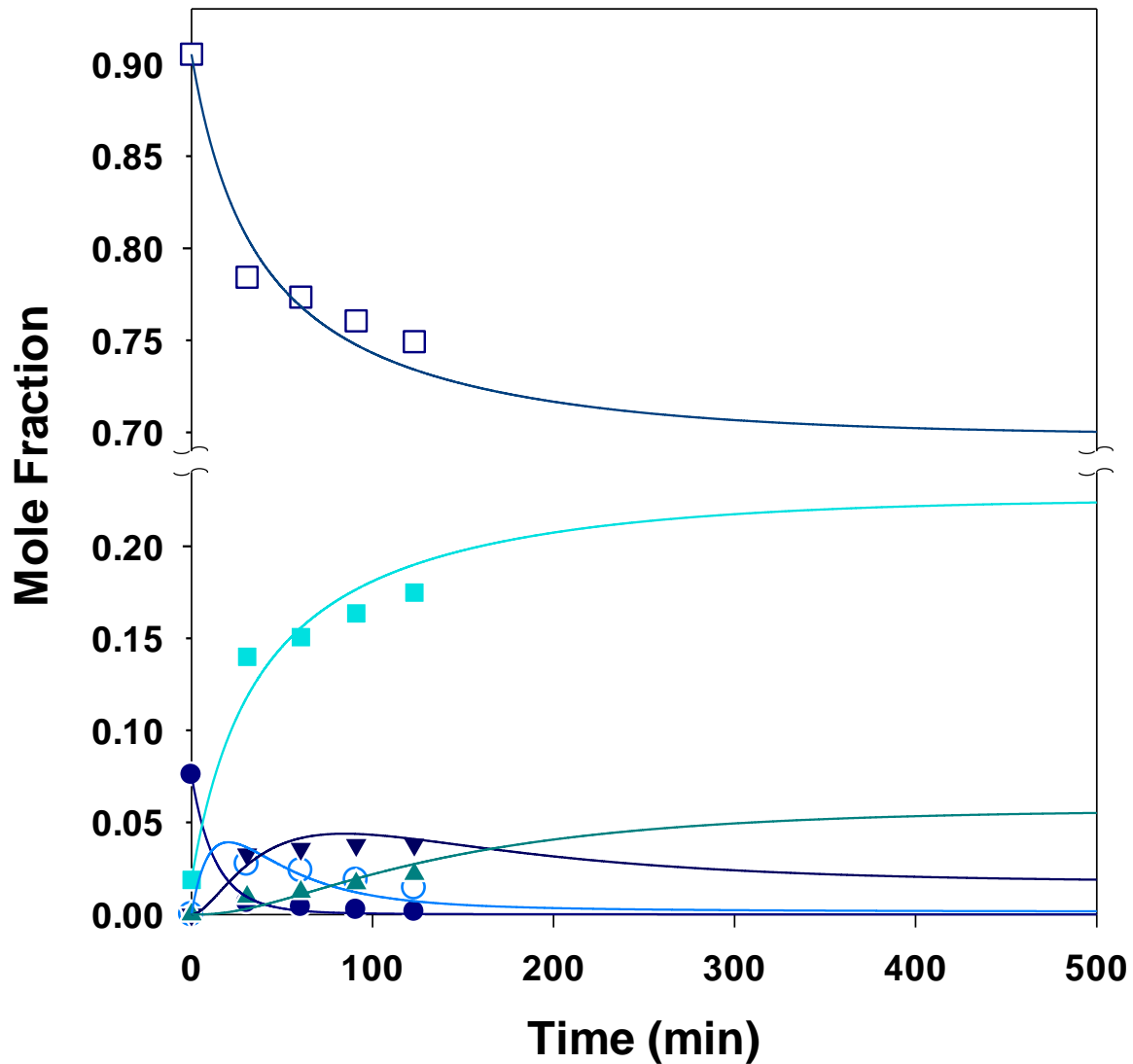


**Figure F.22.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 6b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); Temperature, 393 K; Catalyst loading, 0.5% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).

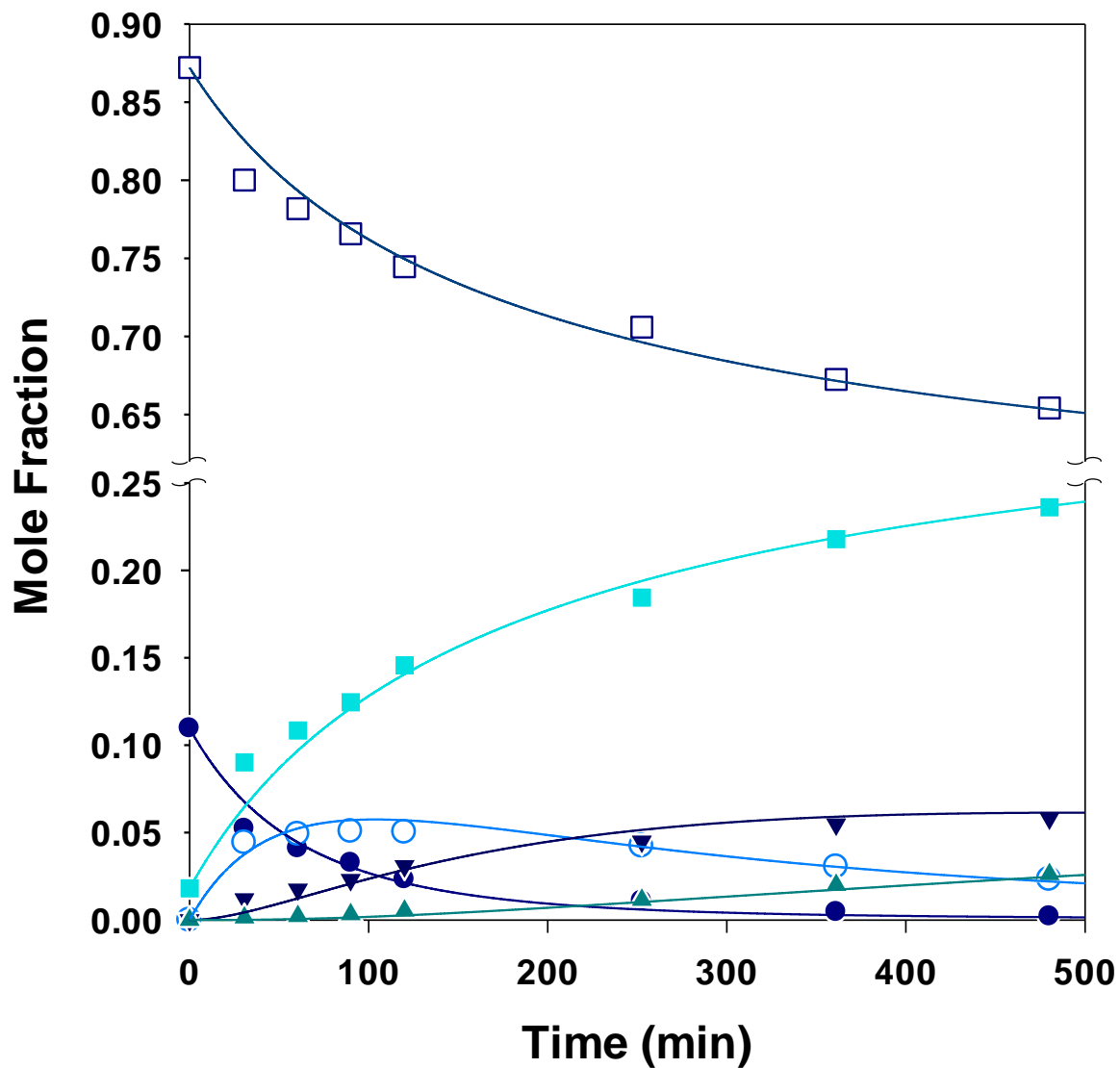




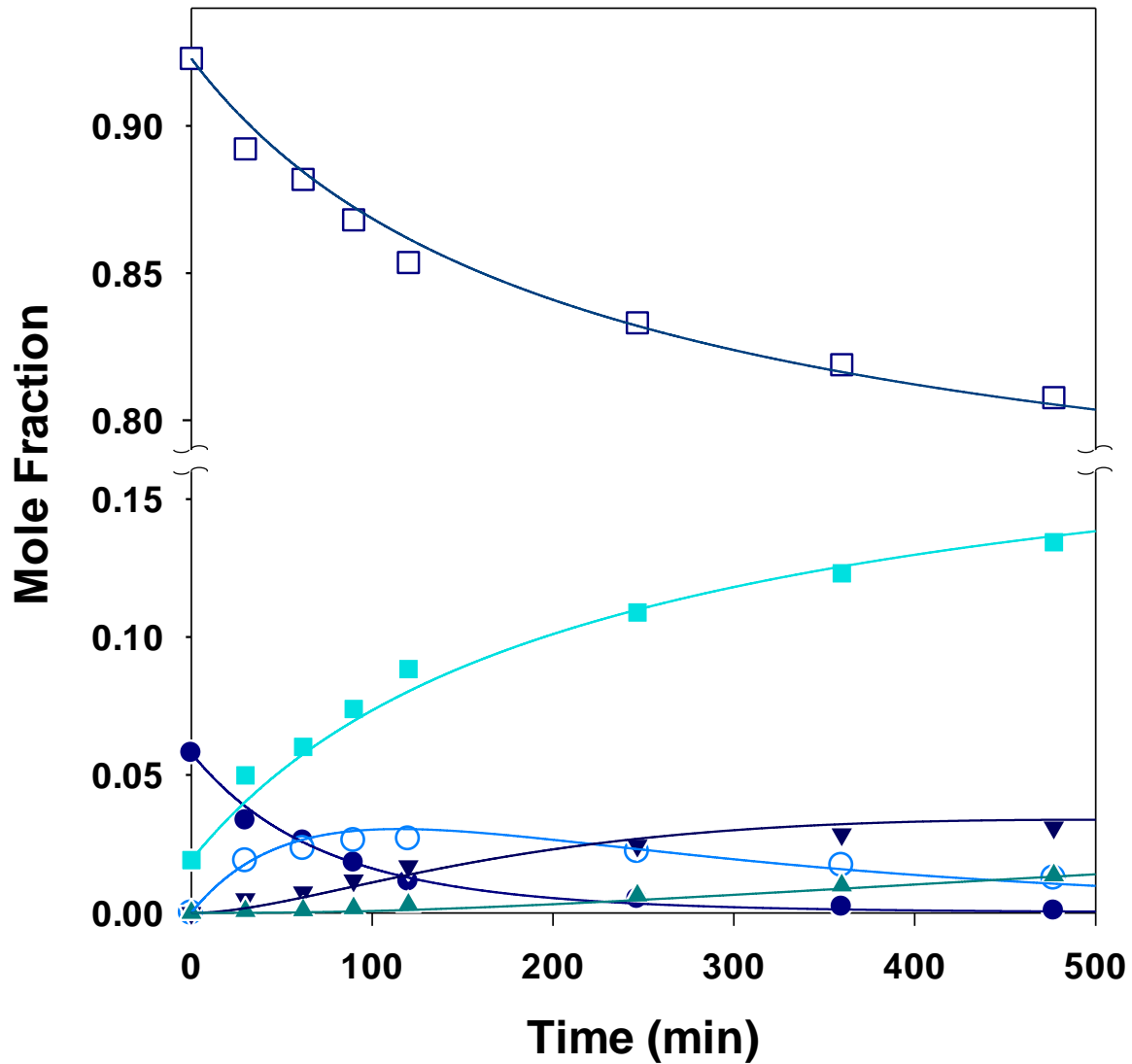
**Figure F.23.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 7b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); Temperature, 363 K; Catalyst loading, 1.5% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



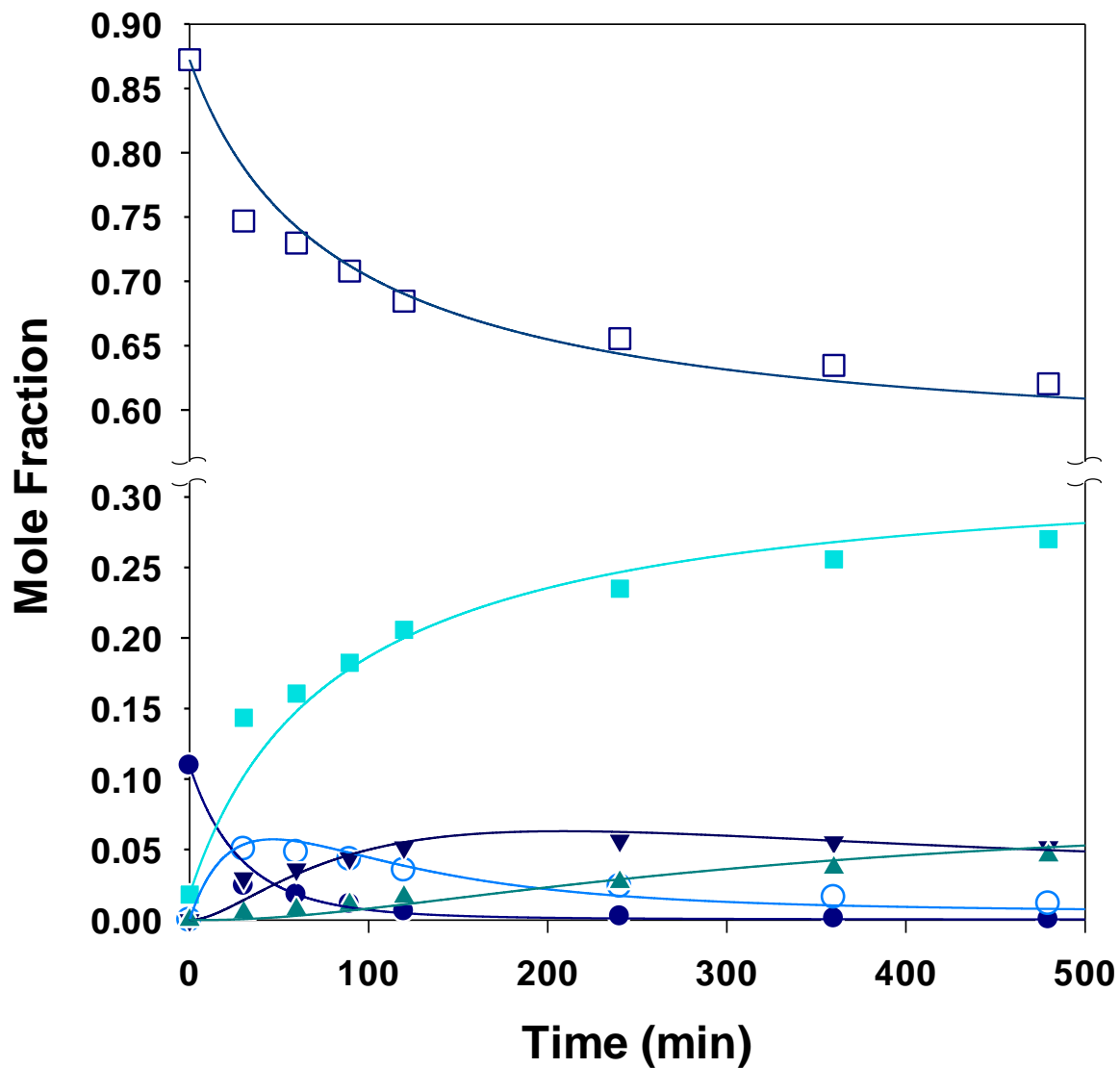
**Figure F.24.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 8b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); Temperature, 393 K; Catalyst loading, 1.5% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



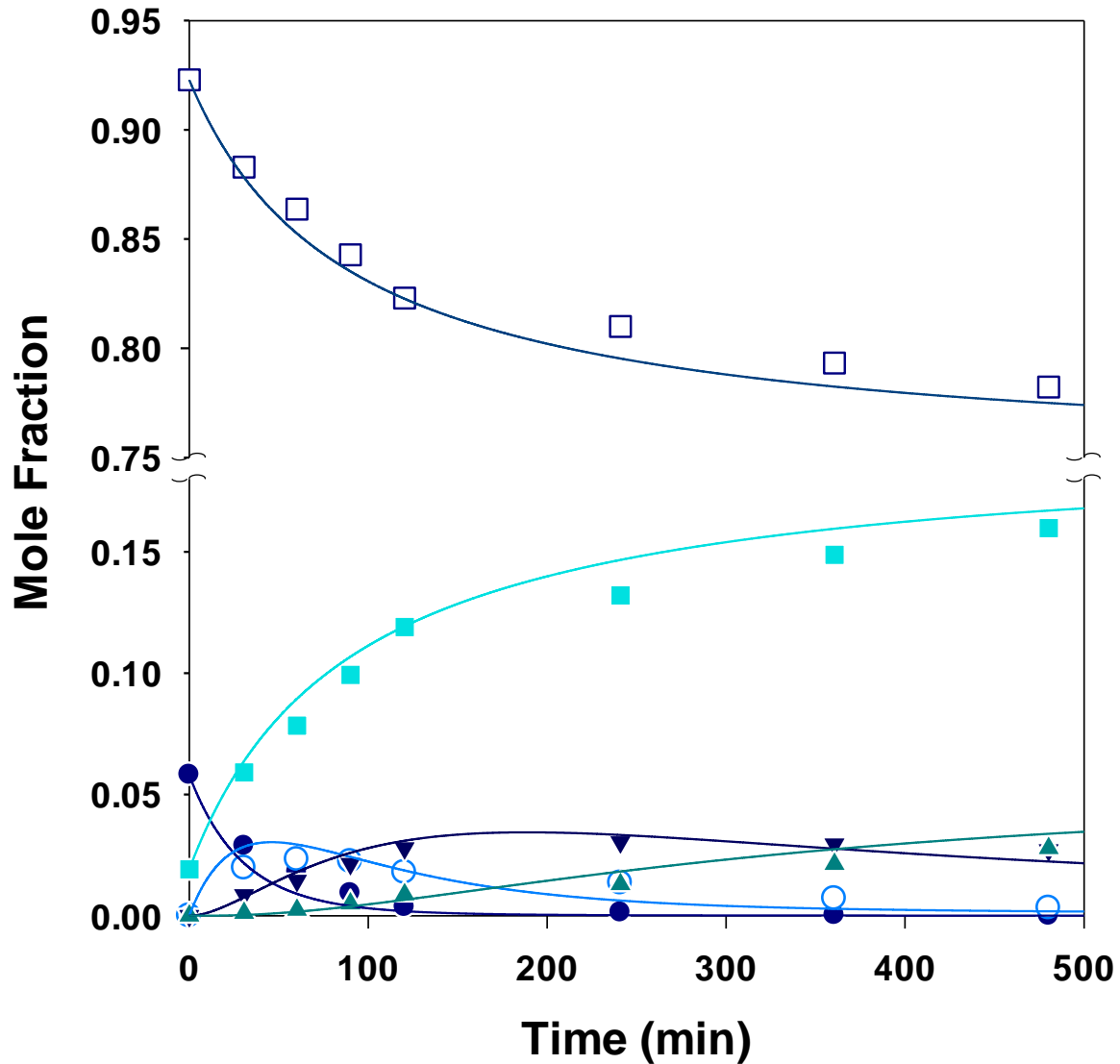
**Figure F.25.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 9b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 0.5% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



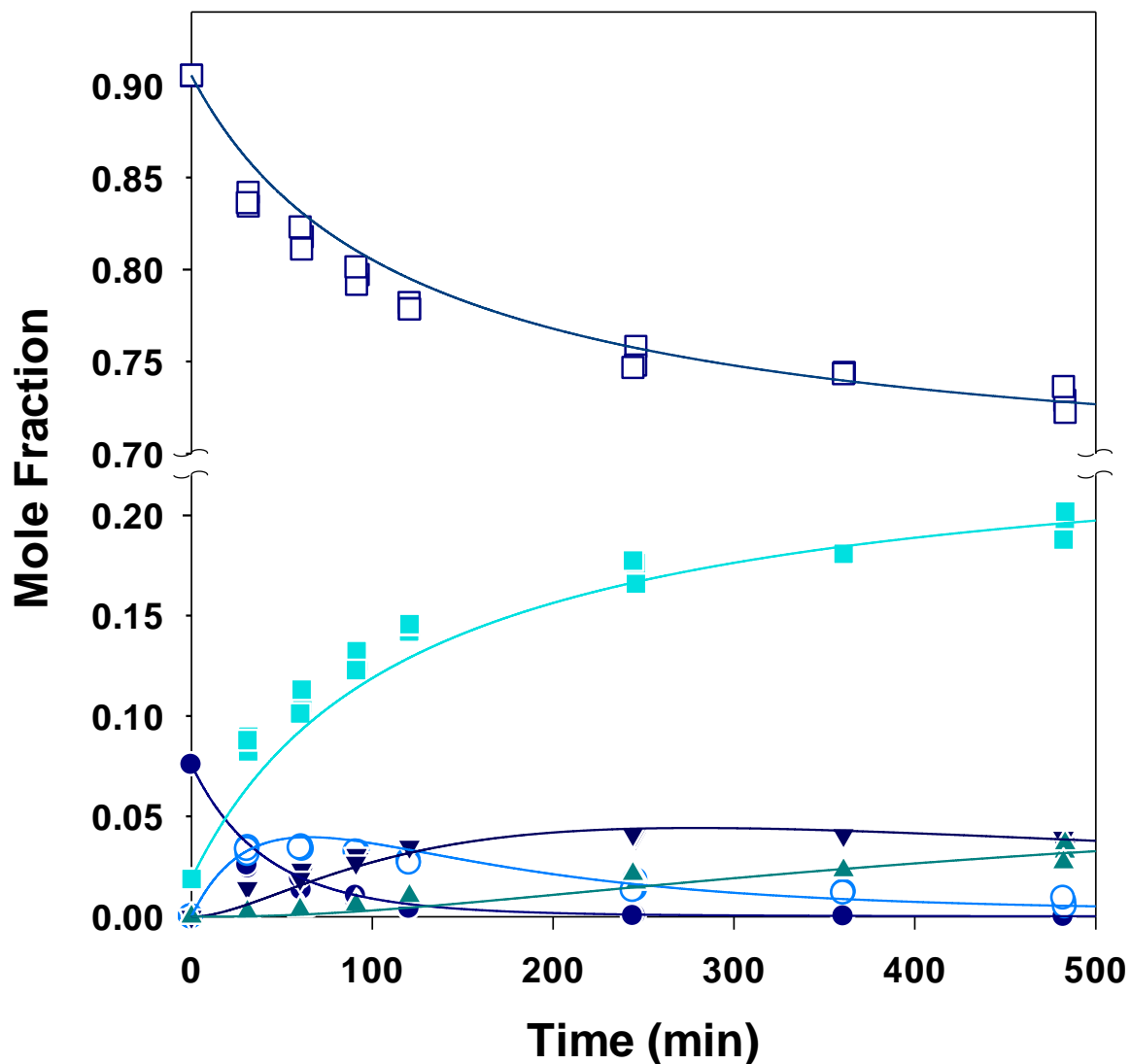
**Figure F.26.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 10b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 16:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 0.5% wt. (-●-, CA; -○-, MBC; -▼-, DBC; -▲-, TBC; -□-, BtOH; -■-, H<sub>2</sub>O).



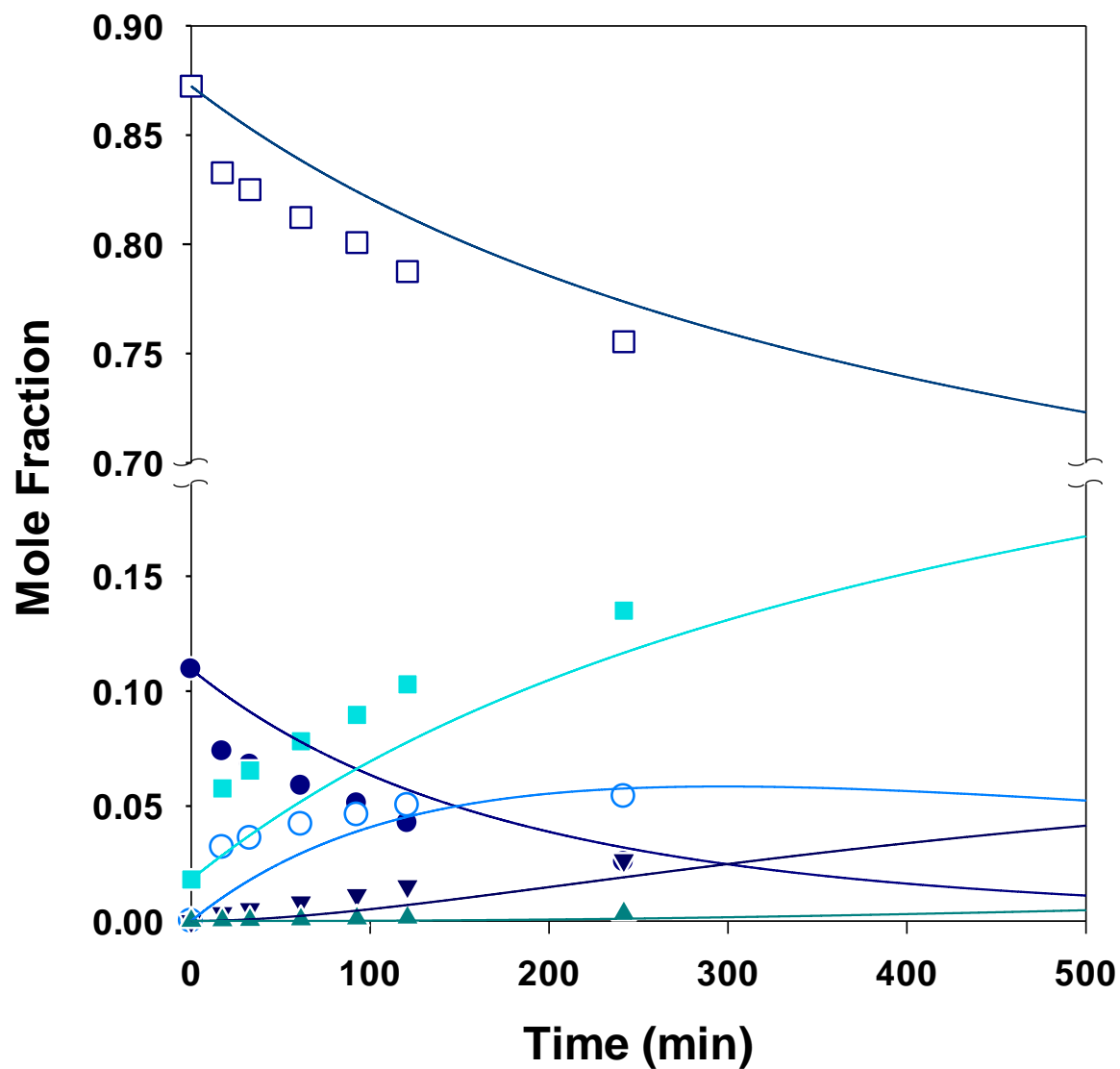
**Figure F.27.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 11b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 1.5% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



**Figure F.28.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 12b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 16:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 1.5% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).

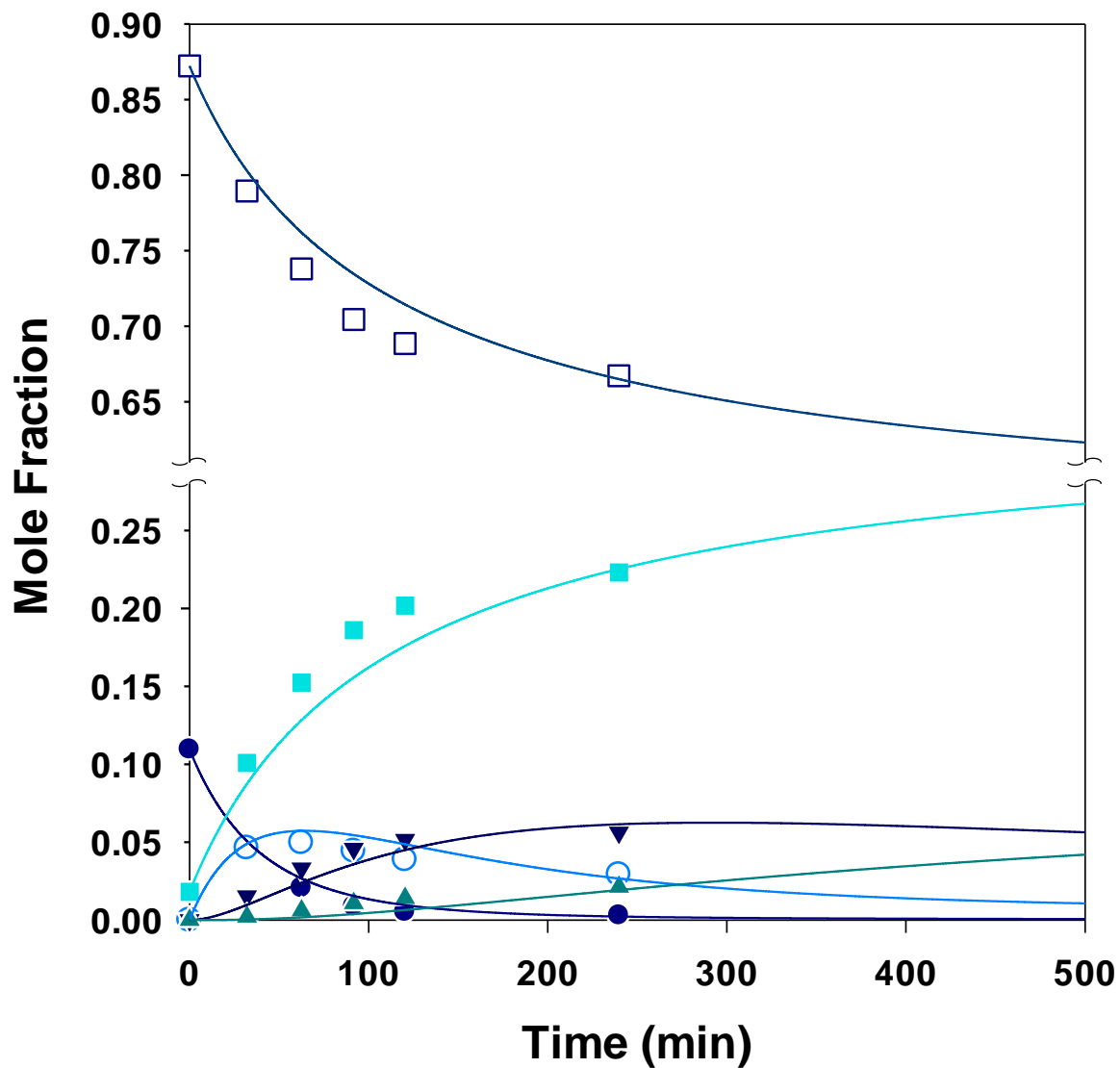


**Figure F.29.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 13b). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).

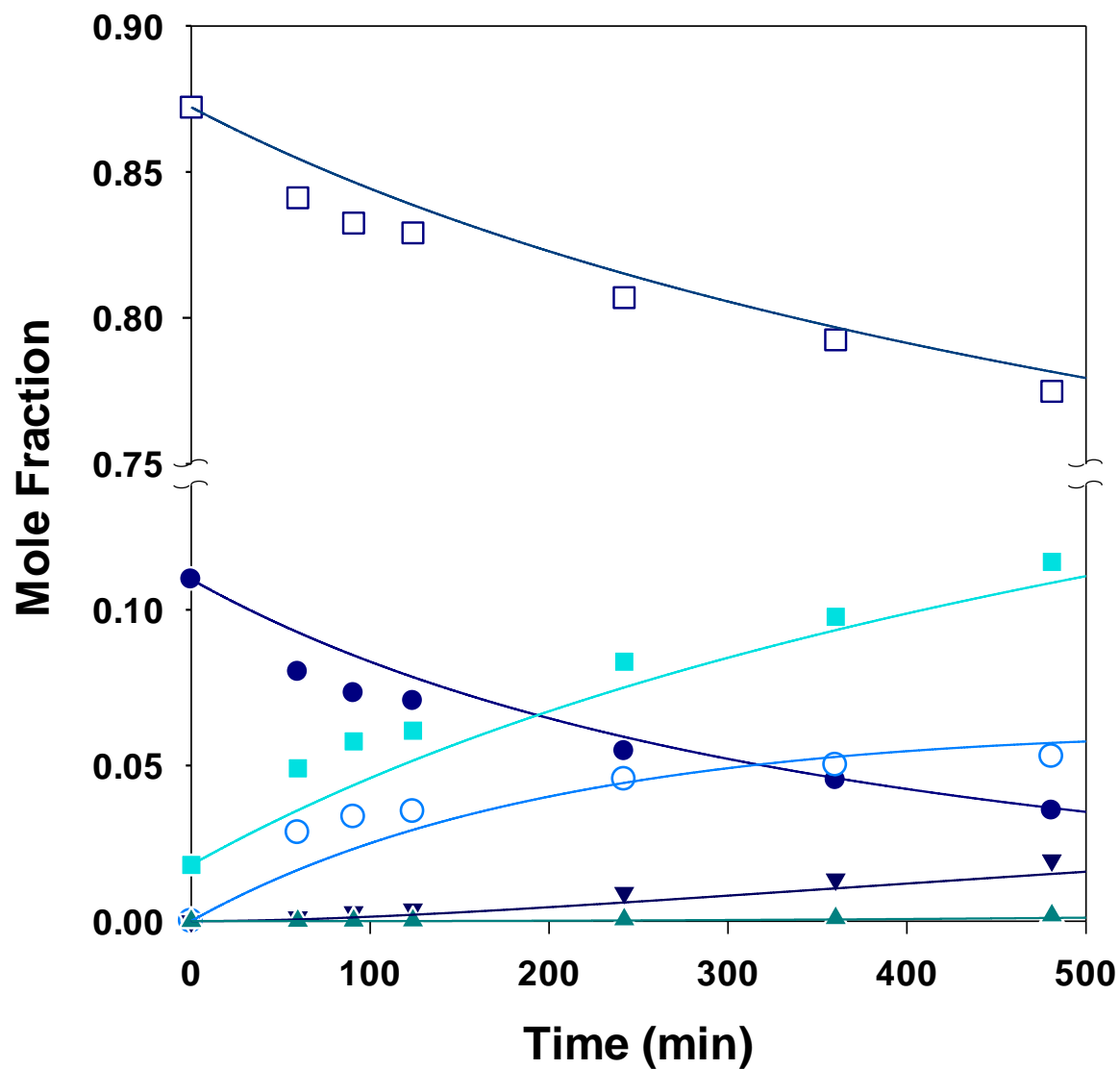


**Figure F.30.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 14b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 353 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (-●-, CA; -○-, MBC; -▼-, DBC; -▲-, TBC; -□-, BtOH; -■-, H<sub>2</sub>O).

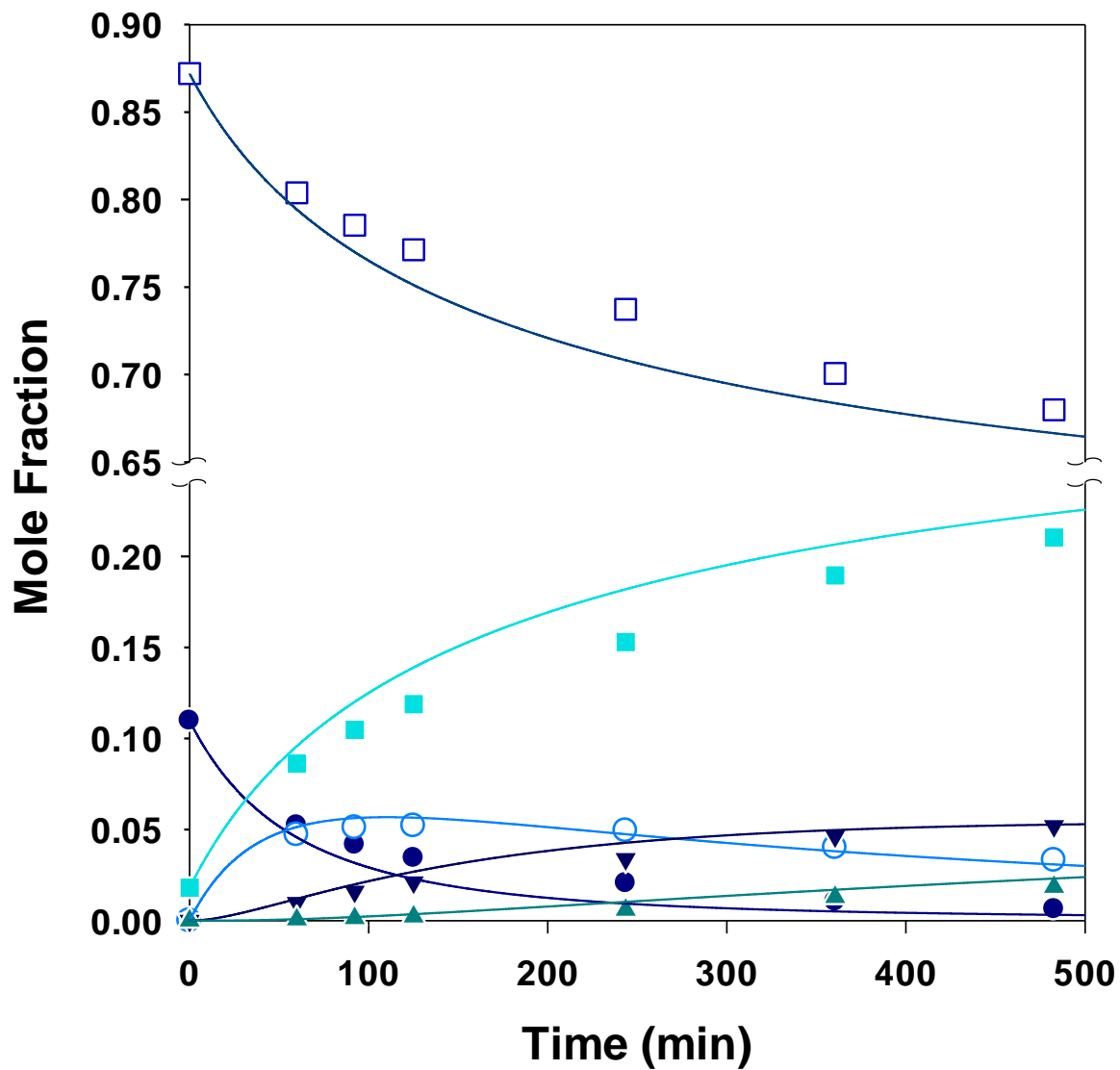




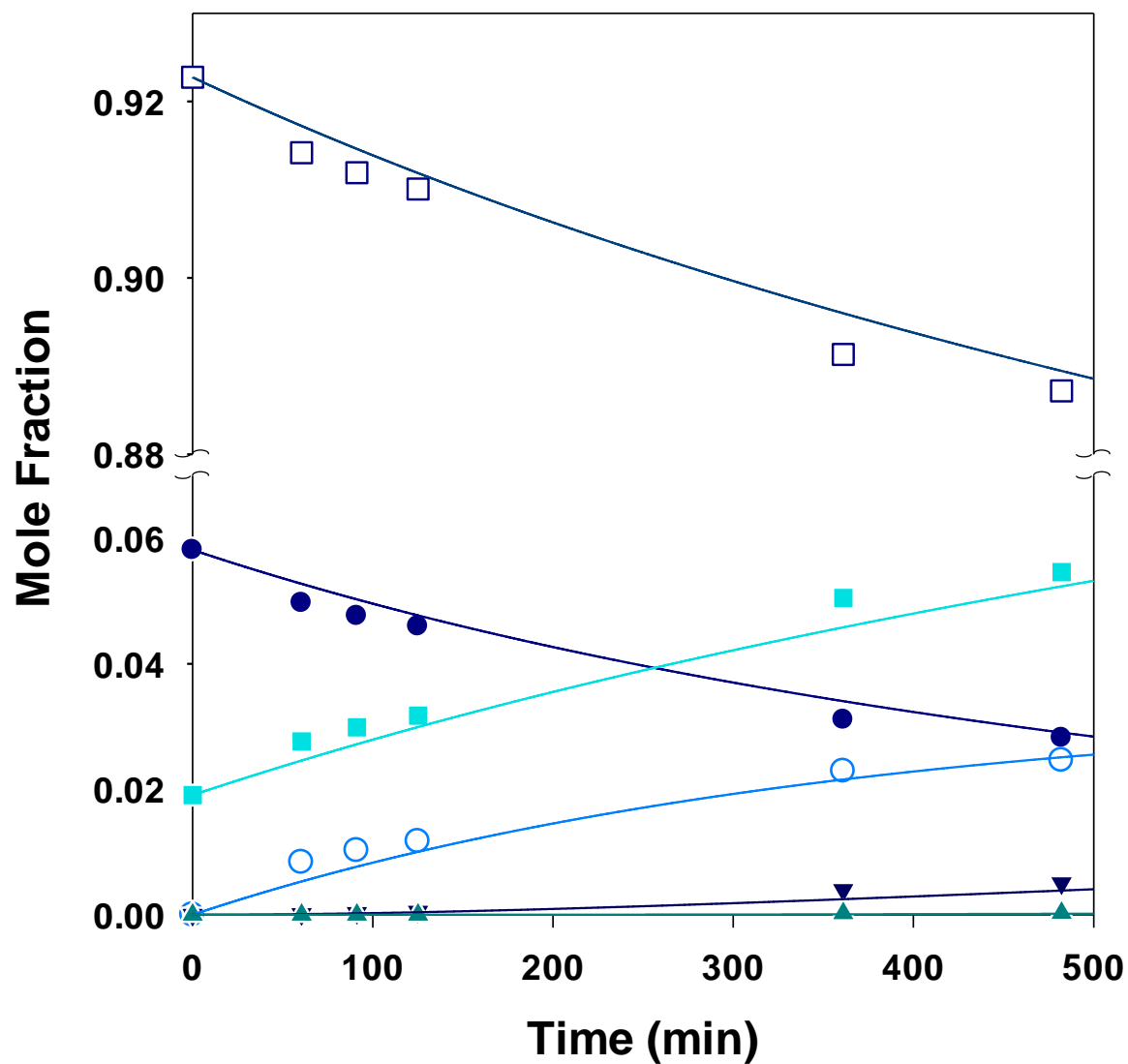
**Figure F.31.** Esterification of citric acid with 1-butanol catalyzed with Amberlyst 70 resin (run 15b). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); Temperature, 378 K; Catalyst loading, 1.0% wt. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



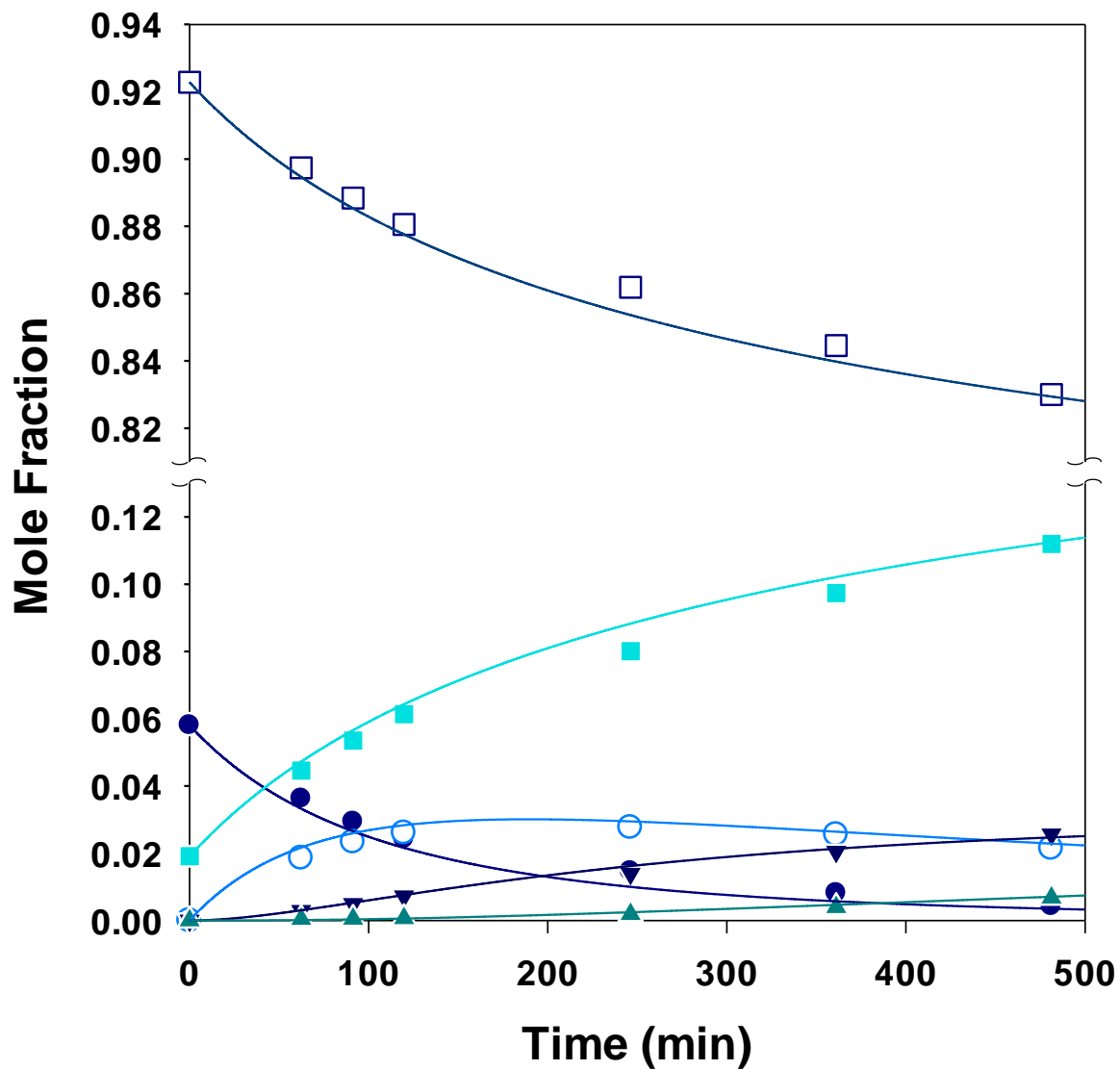
**Figure F.32.** Esterification of citric acid with 1-butanol self-catalyzed (run 17). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); temperature, 363 K. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



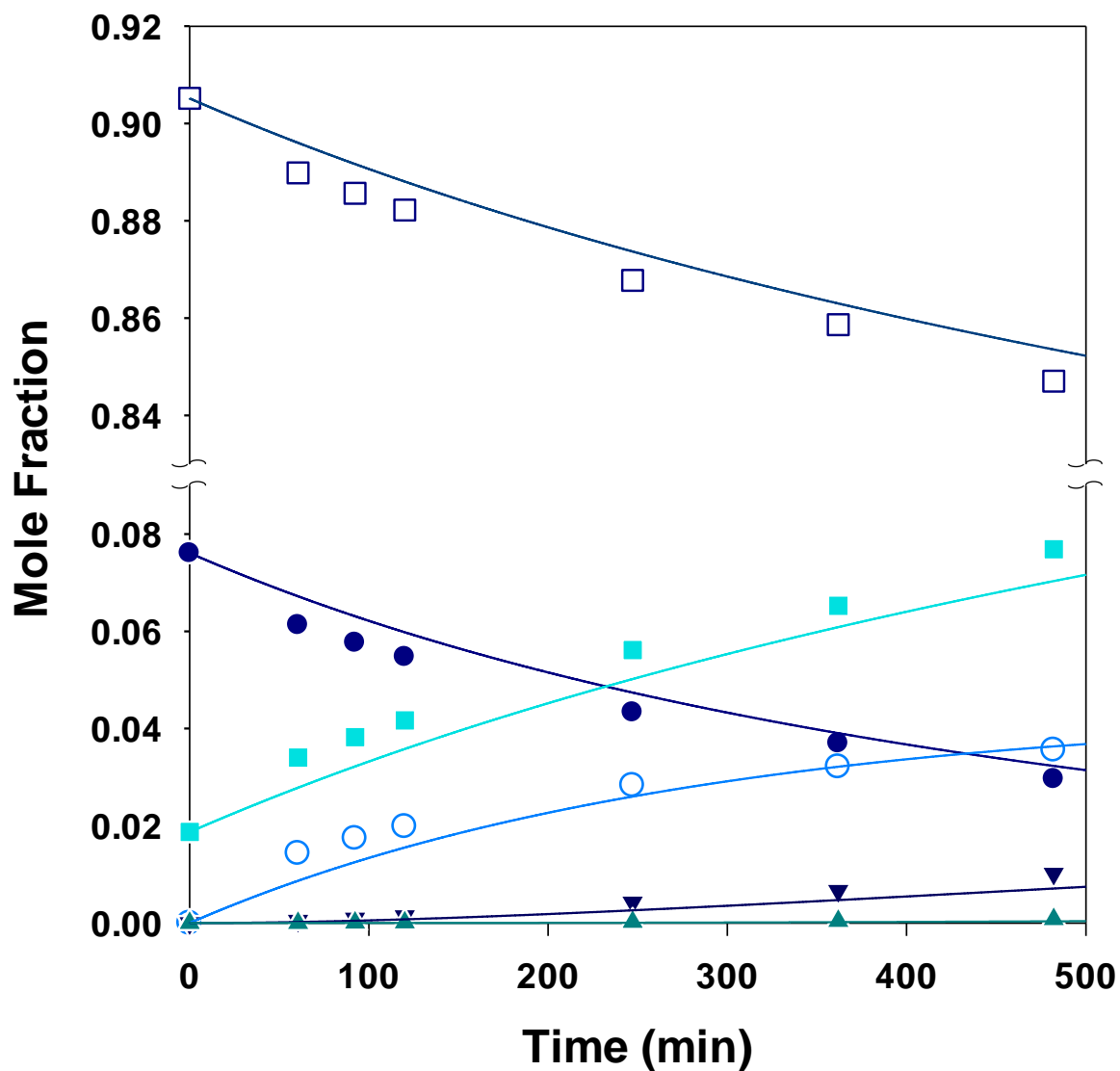
**Figure F.33.** Esterification of citric acid with 1-butanol self-catalyzed (run 18). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); temperature, 393 K. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



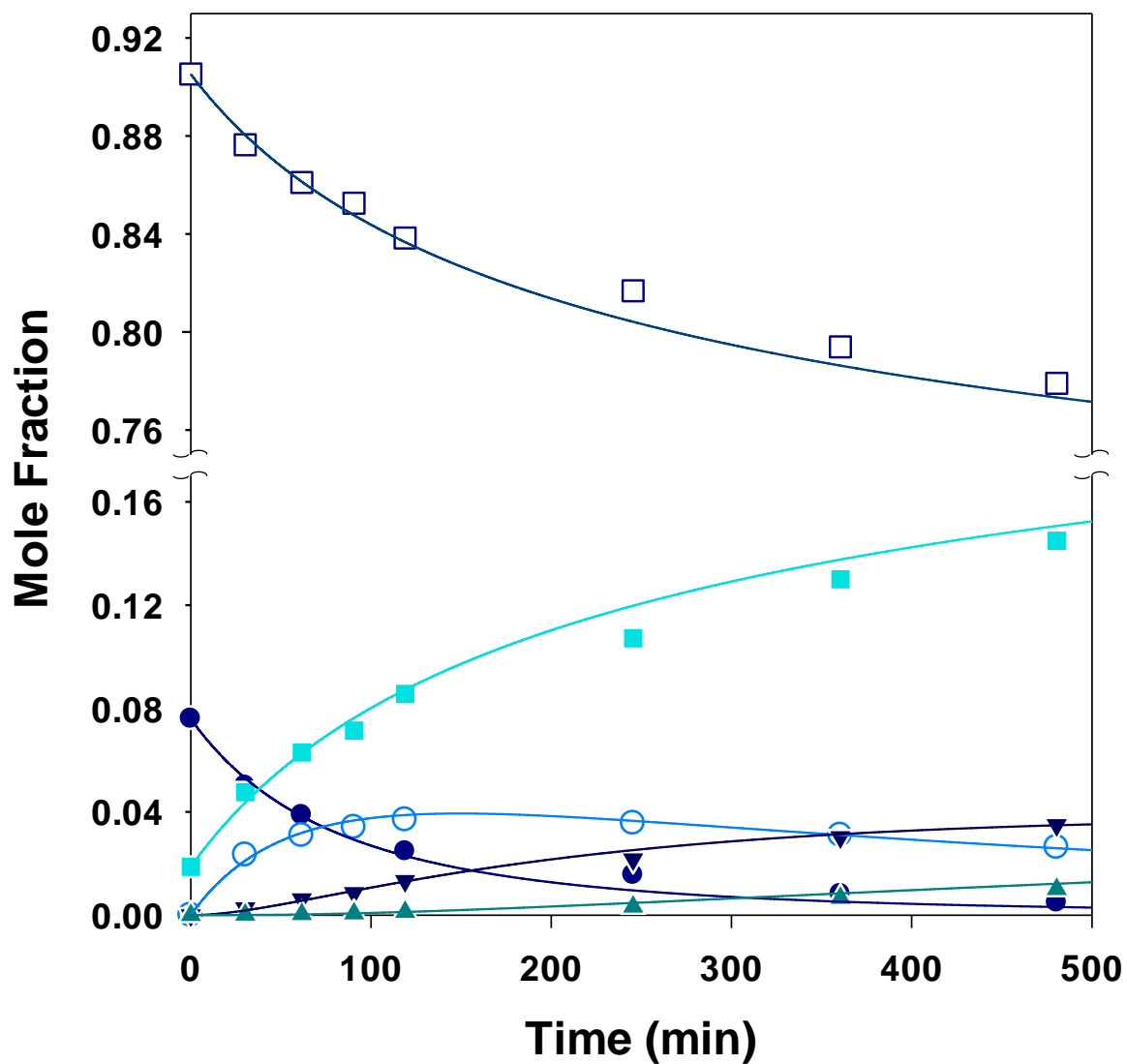
**Figure F.34.** Esterification of citric acid with 1-butanol self-catalyzed (run 19). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 16:1 (alcohol:acid); temperature, 363 K. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



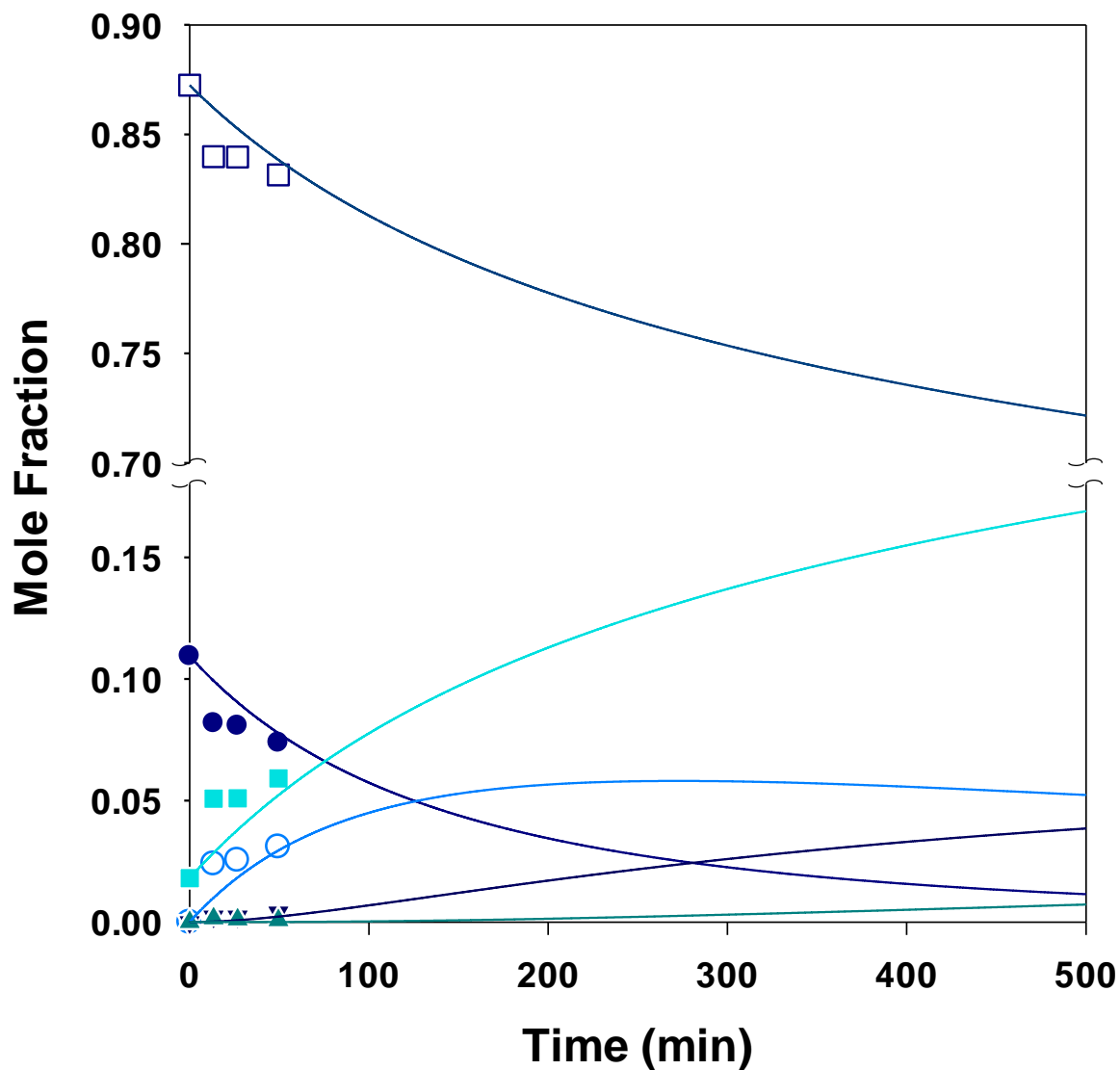
**Figure F.35.** Esterification of citric acid with 1-butanol self-catalyzed (run 20). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 16:1 (alcohol:acid); temperature, 393 K. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



**Figure F.36.** Esterification of citric acid with 1-butanol self-catalyzed (run 21). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); temperature, 363 K. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).

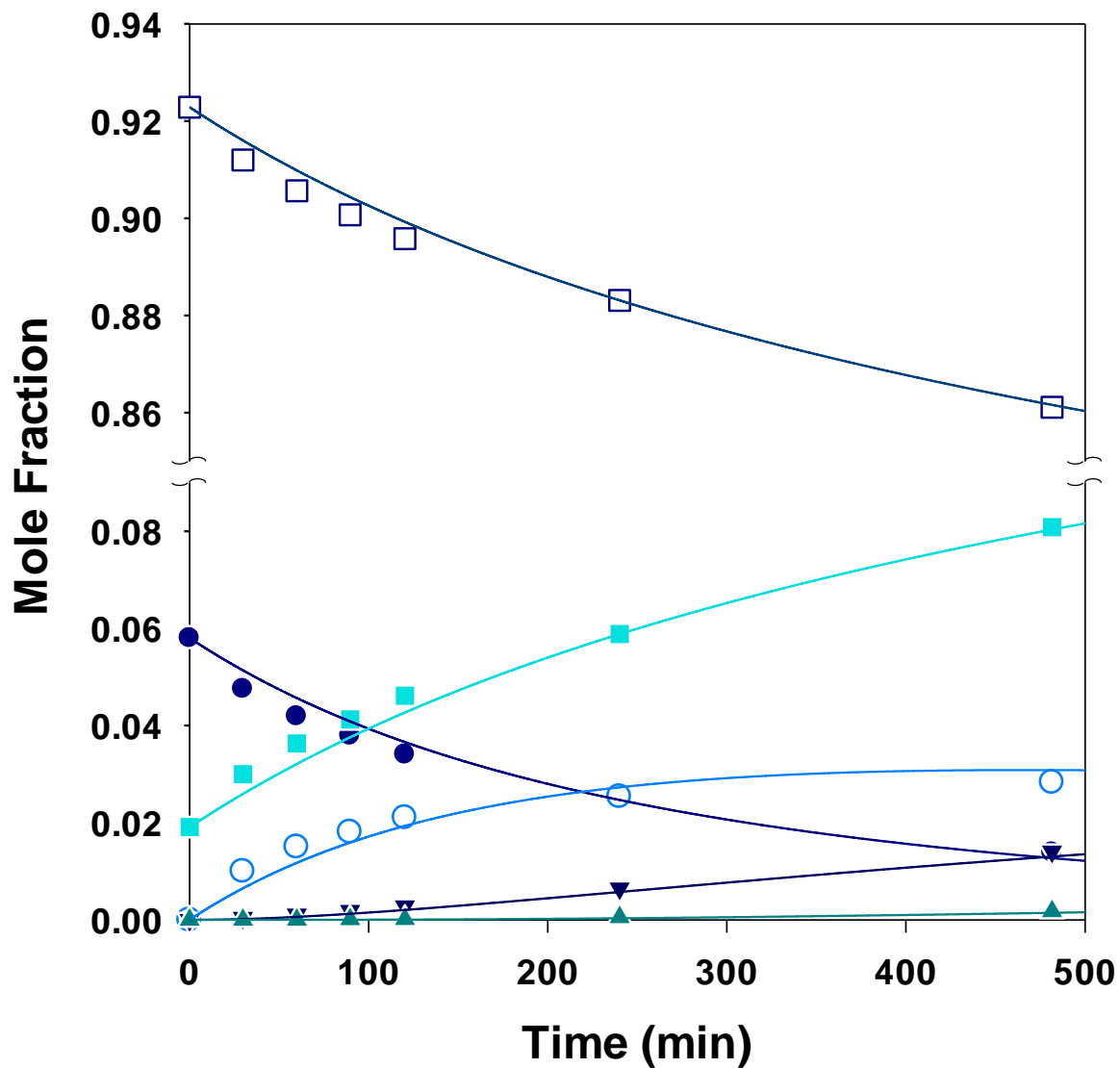


**Figure F.37.** Esterification of citric acid with 1-butanol self-catalyzed (run 22). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); temperature, 393 K. (-●-, CA; -○-, MBC; -▼-, DBC; -▲-, TBC; -□-, BtOH; -■-, H<sub>2</sub>O).

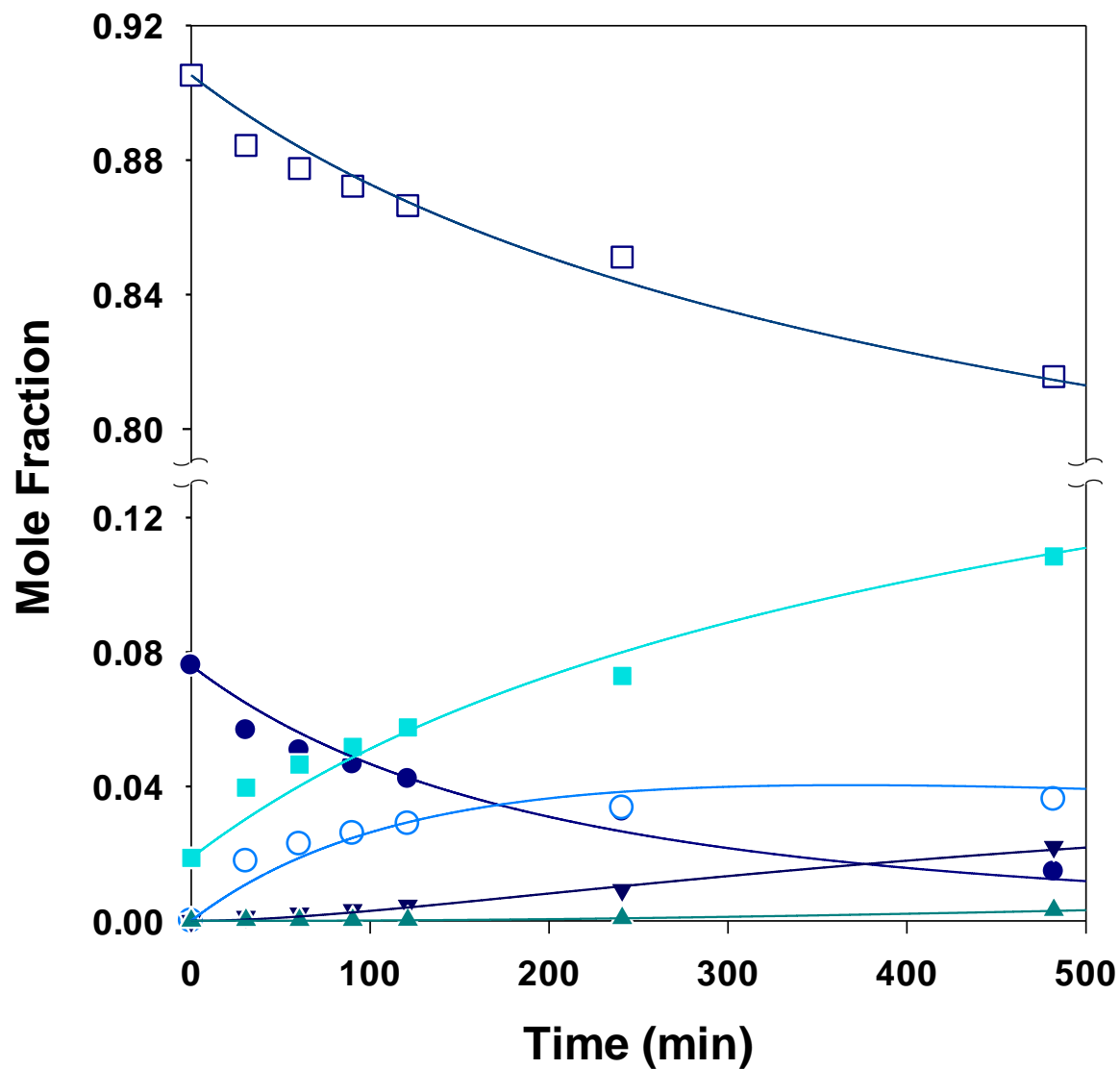


**Figure F.38.** Esterification of citric acid with 1-butanol self-catalyzed (run 23). The reaction conditions are: Initial reactant molar ratio, 8:1 (alcohol:acid); temperature, 378 K. (-●-, CA; -○-, MBC; -▼-, DBC; -▲-, TBC; -□-, BtOH; -■-, H<sub>2</sub>O).





**Figure F.39.** Esterification of citric acid with 1-butanol self-catalyzed (run 24). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 16:1 (alcohol:acid); temperature, 378 K. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).



**Figure F.40.** Esterification of citric acid with 1-butanol self-catalyzed (run 25). The reaction condition are: Initial reactant molar ratio, 12:1 (alcohol:acid); temperature, 378 K. (●, CA; ○, MBC; ▼, DBC; ▲, TBC; □, BtOH; ■, H<sub>2</sub>O).

