

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Producción de acetato de fusel por destilación reactiva

César Augusto Sánchez Correa

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia
2020

Producción de acetato de fusel por destilación reactiva

César Augusto Sánchez Correa

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

Doctor en Ingeniería Química

Director:

Dr., M.sc., Ing. Quím., Gerardo Rodríguez Niño

Codirector:

Dr., M.sc., Ing. Quím., Iván Darío Gil Chaves

Línea de Investigación:

Procesos Catalíticos

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2020

A María Cecilia, a mi familia y a mis amigos
Por esperarme *un poco*.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Cesar Augusto Sánchez C.

César Augusto Sánchez Correa

Fecha 01/07/2020

Agradecimientos

Comenzaré por remontarme hasta el año 1993, cuando siendo estudiante del bachillerato, conocí al profesor de química industrial Juan Manuel Ospina. Mi interés por el estudio de la Ingeniería Química inició con ese contacto. Posteriormente, siendo estudiante del pregrado, en el año 2003, conocí al profesor Carlos Ariel Cardona con quien tuve oportunidad de realizar mi primer trabajo de investigación en la simulación de procesos de destilación reactiva. Mi interés por el estudio de la destilación se inició en ese entonces. También durante el pregrado encontré a los profesores Miguel Ángel Gómez y Javier Fontalvo quienes con su actitud frente a la investigación me motivaron para realizar los estudios de maestría. Algún tiempo después, en el año 2010, los profesores Miguel Ángel Gómez (director) y Gerardo Rodríguez Niño (codirector) asesoraron el desarrollo de mi tesis de maestría sobre métodos cortos para el cálculo de procesos de destilación reactiva. Para el 2014 daba inicio a la aventura del doctorado bajo la dirección del profesor Gerardo Rodríguez Niño y la codirección del profesor Iván Darío Gil Chaves. Con estos últimos aprendí a desarrollar una tesis de doctorado en Ingeniería Química en el contexto de un grupo de investigación. Durante el periodo del doctorado no puedo dejar de mencionar al profesor Álvaro Orjuela que con sus investigaciones y sus estudiantes fueron referentes para mi trabajo. A todos los profesores en esta lista les debo en gran medida mi forma de pensar como ingeniero y por eso les agradezco.

El desarrollo de habilidades para el trabajo experimental fue una componente sobresaliente del desarrollo del doctorado. Muchas personas intervinieron durante mi formación en este aspecto. Cronológicamente y a grandes rasgos son los siguientes: con el Ing. Oscar Osorio aprendí la manera de trabajar en los reactores intermitentes; con la Química Karen Mejía inicié mi estudio de la cromatografía de gases; con el Ing. Andrés Sánchez y la Ing. Grace de León inicié el estudio de los equipos para la medición del equilibrio líquido – vapor; y con la compañía del Ing. Andrés Felipe Martínez realicé el trabajo práctico en la planta piloto de destilación reactiva. Sobre la cromatografía de gases debo ampliar para incluir a los técnicos de la empresa PAF (Purificación y Análisis de Fluidos), en especial a Javier Ricardo Velandia, con quienes aprendí sobre el

mantenimiento de los cromatógrafos; y los (en ese entonces) estudiantes de la maestría Jean Pierre Pimentel, Jesús Quintero y Jesús Jaime, con quienes fue posible llevar a cabo muchas ideas relacionadas con los análisis por cromatografía. También es claro que la ayuda de los laboratoristas del LIQ (Laboratorios de Ingeniería Química) fue notable, cada quien en los siguientes laboratorios: Ricardo Cortés en Electroquímica y Catálisis, Edgar Martínez en Combustibles y Lubricantes, Oscar Camelo en Termodinámica, y Luis Carlos Gonzáles, Silvia Pedraza, Alexander Nieves y Jaime Pineda en Planta Piloto. Durante mi trabajo en el LIQ fueron tres los directores de los laboratorios: Néstor Algecira, Luis Fernando Córdoba y Orlando Manrique. Muchas gracias a todas las personas en esta lista porque hicieron más manejable mis tareas experimentales.

El Grupo de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos (GPQCB) de la Universidad Nacional sede Bogotá fue el ambiente en el que se desarrolló el doctorado. El trabajo cooperativo es una de las naturalezas de la investigación. Agradezco a todas y todos los integrantes del PQCB por su valiosa interacción, y quiero subrayar en este aspecto (además de algunos de los previamente citados) a algunas personas que contribuyeron a su manera en el desarrollo de algunos subtemas: Juan David Fonseca, Hernán Darío Gil, Miguel Augusto Santaella, Rodrigo Ibarra, Andrés Herrera, Juan Pablo Galindo y Julián Neuta.

Agradezco a los profesores Arturo Jiménez Gutiérrez, Jorge Mario Gómez Ramírez y Jaime León Aguilar Arias, quienes fueron los jurados evaluadores esta tesis, y quienes con sus comentarios, observaciones y críticas influenciaron la forma final del documento. Por último debo mencionar a los profesores Julio César Vargas y Luis Ignacio Rodríguez porque con sus apreciaciones y en algunos casos con su ayuda durante ensayos experimentales, influyeron de manera directa y positiva.

Al final esta tesis no hubiera sido posible sin ustedes y mi contribución en ella no fue siempre en el papel principal.

Resumen

En este trabajo se investigan las trayectorias directas de procesos de destilación reactiva (DR) para la síntesis de acetatos a partir de la esterificación de ácido acético con aceite de fusel (AF). El problema se encuentra limitado a una descripción aproximada donde el AF se considera como una mezcla de alcohol isoamílico + agua + etanol. Esta versión simplificada del problema puede ocurrir aproximadamente en la práctica. En este contexto el objetivo principal del trabajo consistió en diseñar un proceso de DR para la producción de acetato de fusel. Los objetivos específicos son: a) desarrollar un modelo termodinámico adecuado para predecir los equilibrios de fases líquido – vapor y líquido – líquido – vapor del sistema multicomponente a partir de la información experimental (generada y recopilada en la literatura) de los subsistemas binarios y ternarios; b) desarrollar un modelo cinético apropiado para describir la esterificación directa del ácido acético con aceite de fusel en fase líquida; c) sintetizar a nivel conceptual alternativas de proceso para la tecnología de DR; y d) calcular los tamaños de los equipos y el costo total anualizado para alternativas de proceso técnicamente factibles.

Desde el punto de vista experimental, se generó información nueva en dos casos: a) para el equilibrio líquido – vapor de las mezclas binarias de acetatos; y b) datos de velocidad de reacción para la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico (y con mezclas de alcohol isoamílico y etanol) utilizando la resina Amberlyst 70 como catalizador. La información experimental se utilizó para correlacionar y validar los modelos termodinámico y cinético.

Desde el punto de vista teórico se desarrolló la caracterización termodinámica completa del sistema multicomponente reactivo, y se usaron los planos de fases reactivos para sintetizar estructuras de proceso que se caracterizaron utilizando los estados estacionarios de máxima conversión. Se encontró que es posible implementar un proceso de DR con alimentos en la proporción estequiométrica, altas conversiones (~99%) y alta recuperación de los acetatos ($\geq 99\%$).

PALABRAS CLAVE: aceite de fusel, acetato de isoamilo, acetato de etilo, destilación reactiva.

Abstract

Fusel acetate production by reactive distillation

This work is a research on the direct trajectories of a reactive distillation process to synthesize acetates by the acetic acid esterification with fusel oil. The problem is bounding into the approximated description where the fusel oil is modeled as a mixture of isoamyl alcohol + ethanol + water. This simplified version of the problem can occur in the real world. In this context, the main objective of this work was to design a reactive distillation process for the fusel acetate production. The specific objectives are: a) to develop a thermodynamic model suitable for the prediction of the multicomponent phase equilibria (vapor – liquid and vapor – liquid – liquid) from experimental information (generated and extracted from literature) related with the associated binary and ternary subsystems; b) to develop a kinetic model suitable to describe the acetic acid esterification with fusel oil in the liquid phase; c) to synthesize, in the conceptual level, process alternatives for the reactive distillation technology; and d) to calculate the dimensions for the process units and the total annualized cost for the technically feasible process alternatives.

From the experimental view, new information was generated in two subjects: a) vapor – liquid equilibrium for binary mixtures of acetates; and b) kinetic data for the liquid phase acetic acid esterification with isoamyl alcohol (or with binary mixtures of isoamyl alcohol and ethanol) using the Amberlyst 70 resin as catalyst. The experimental information was used to correlate and validate the thermodynamic and kinetic models.

From a theoretical view, a complete thermodynamic characterization for the multicomponent reactive system was calculated, and the reactive phase diagrams were used to synthesize process structures that were characterized using the stationary states with maximum conversion. It was found that is possible to implement a reactive distillation process with the feeds in the stoichiometric proportion, high conversions for the reactants (~ 99 %) and high recoveries for the acetates (≥ 99 %)

KEYWORDS: fusel oil, isoamyl acetate, ethyl acetate, reactive distillation

Contenido

	Pág.
Resumen	XI
Lista de figuras	XVI
Lista de tablas.....	XIX
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XXII
Introducción	1
1. Producción de acetato de isoamilo por destilación reactiva. I: Equilibrio de fases.	7
1.1 Resumen.....	7
1.2 Introducción	8
1.3 Antecedentes sobre el equilibrio y selección de la información experimental	10
1.3.1 Estructura del mapa de curvas de residuo para el sistema ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo + agua	10
1.3.2 Equilibrio líquido – vapor para los subsistemas binarios del sistema ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo	14
1.3.3 Equilibrio líquido – vapor para los subsistemas binarios acuosos agua + alcohol isoamílico, agua +acetato de isoamilo y agua + ácido acético.....	15
1.4 Correlación de los parámetros del modelo NRTL	16
1.4.1 Características del problema y comparación de datos	16
1.4.2 Descripción matemática.....	25
1.5 Equilibrio de fases reactivo.....	27
1.6 Ejemplo: proceso de destilación controlado por el equilibrio.....	29
1.7 Conclusiones del capítulo 1	32
2. Esterificación directa del aceite de fusel en una columna de destilación reactiva acoplada con un decantador de cabeza	33
2.1 Resumen.....	33
2.2 Contexto.....	34
2.3 Descripción geométrica del sistema global.....	36
2.4 Caracterización termodinámica de los subsistemas reactivos constituyentes	39
2.4.1 Esterificación del ácido acético con etanol	39
2.4.2 Esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico.....	42
2.4.3 Reacción de transesterificación entre el etanol y el acetato de isoamilo.....	45
2.5 Procesos de destilación reactiva en el caso simplificado correspondiente con la suposición de equilibrio químico	46
2.5.1 Configuración básica de la planta piloto.....	46

2.5.2	Configuración de la planta piloto con recirculación parcial de la fase orgánica.....	48
2.6	Conclusiones del capítulo 2	50
3	Esterificación directa del aceite de fusel: proceso controlado por la cinética y secuencias indirectas	51
3.1	Resumen.....	51
3.2	Contexto.....	52
3.3	Configuraciones posibles en la planta piloto descrita por González et al. (González et al., 2017)	55
3.3.1	Recirculación de la fase orgánica.....	55
3.3.2	Recirculación parcial de la fase orgánica.....	57
3.4	Deshidratación parcial de la corriente de acetato de etilo.....	60
3.4.1	Otra columna con un decantador de cabeza.....	61
3.4.2	Recirculación completa desde el despojador	62
3.5	Conclusiones del capítulo 3	65
4	Esterificación de ácido acético con mezclas de los alcoholes isoamílico y etílico catalizada con la resina Amberlyst 70	67
4.1	Resumen.....	67
4.2	Introducción	68
4.3	Materiales y métodos	71
4.3.1	Materiales.....	71
4.3.2	Procedimiento experimental	71
4.3.3	Análisis	73
4.4	Factor de efectividad con las ecuaciones de Maxwell-Stefan.....	75
4.4.1	Factor de efectividad para la esterificación con alcohol isoamílico.....	75
4.4.2	Factor de efectividad para la esterificación con mezclas de etanol y alcohol isoamílico.....	82
4.5	Sobre la constante de equilibrio aparente.....	85
4.6	Ajuste del modelo cinético para la síntesis de acetato de isoamilo.....	91
4.7	Ajuste del modelo cinético para la esterificación simultánea con alcohol isoamílico y etanol	97
4.8	Conclusiones del capítulo 4	101
5	Proceso de destilación reactiva	103
5.1	Resumen.....	103
5.2	Introducción	104
5.3	Ensayos a nivel planta piloto para la síntesis de acetato de isoamilo.....	106
5.3.1	Descripción de la planta piloto y especificación de los experimentos	106
5.3.2	Comparación con los experimentos	109
5.4	Diseño básico de un proceso para la esterificación directa de ácido acético con una mezcla de etanol + agua + alcohol isoamílico en la proporción del aceite de fusel.....	114
5.4.1	Verificación del proceso sintetizado en el Capítulo 3.....	114
5.4.2	Proceso con flujos a escala industrial.....	117
5.5	Trayectoria indirecta para la esterificación del ácido acético con una mezcla de etanol + agua + alcohol isoamílico en la proporción del aceite de fusel.....	120
5.5.1	Separación de las mezclas de etanol + agua + alcohol isoamílico en la proporción del aceite de fusel.....	120
5.5.2	Proceso para la síntesis de acetato de etilo.....	122
5.5.3	Proceso para la síntesis de acetato de isoamilo.....	123
5.6	Conclusiones del capítulo 5	126
6	Conclusiones y recomendaciones.....	127

6.1	Conclusiones	127
6.2	Recomendaciones.....	129
	Bibliografía	131

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Estructura del mapa de curvas de residuo para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa calculado con el modelo UNIFAC-HOC. La envolvente líquido – líquido – vapor es el límite de las áreas sombreadas.....	13
Figura 1-2: Diagrama y-x para los sistemas ácido acético (AAc) + acetato de isoamilo (iAmAc), alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo y ácido acético + alcohol isoamílico a 101.325 kPa	15
Figura 1-3: Envolvente líquido – líquido, en fracción másica, para el sistema agua (W) + alcohol isoamílico (iAmOH) + ácido acético (AAc) a 20 °C y 101.325 kPa.	19
Figura 1-4: Diagrama T-x-y para el sistema alcohol isoamílico (iAmOH) + agua (W) y variación de la volatilidad para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico. Los dos diagramas son a 101.325 kPa.....	20
Figura 1-5: Diagrama T-x-y para el sistema acetato de isoamilo (iAmAc) + ácido acético (AAc), y diagrama T-x-x para el sistema acetato de isoamilo + agua (W). Los dos diagramas a 101.325 kPa.	22
Figura 1-6: Mapa de curvas de residuo en fracción molar para el sistema reactivo ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) calculado con el modelo UNIFAC-HOC a 101.325 kPa. La curva azul es la envolvente reactiva LLV.	29
Figura 1-7: Mapa de curvas de residuo en fracciones molares transformadas para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) calculado con el modelo NRTL ajustado en este trabajo a 101.325 kPa.	30
Figura 1-8: Columna de destilación reactiva con dos puntos de alimentación y asistida por un decantador de cima	31
Figura 1-9: Posibles estados de conversión para el proceso de destilación reactiva representado en la Figura 1-8 y especificado en la Tabla 1-14.	32
Figura 2-1: Estructura del mapa reactivo de curvas de residuo para el sistema acetato de etilo (ETAC) + etanol (EtOH) + agua (W) + ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) a 101.325 kPa.....	38
Figura 2-2: Estructura del mapa reactivo de curvas de residuo para el sistema ácido acético (AAc) + etanol (EtOH) + acetato de etilo (EtAc) + agua (W) a 101.325 kPa	40
Figura 2-3: Estructura del mapa de curvas de residuo para el sistema ácido acético (AAc) + etanol (EtOH) + acetato de etilo (EtAc) + agua (W) a 101.325 kPa	41
Figura 2-4: Proceso de destilación reactiva para la síntesis de acetato de etilo.....	42

Figura 2-5: Estructura del mapa reactivo de curvas de residuo para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa calculado con el modelo NRTL-HOC.....	43
Figura 2-6: Proceso de destilación reactiva para la síntesis de acetato de isoamilo	44
Figura 2-7: Estructura del mapa de curvas de residuo para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa calculado con el modelo UNIFAC-HOC	45
Figura 2-8: Estructura del mapa reactivo de curvas de residuo para el sistema etanol (EtOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + acetato de etilo (EtAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) a 101.325 kPa.....	46
Figura 2-9: Caso base de la configuración de la planta piloto especificada en la Tabla 2-7	47
Figura 2-10: Dependencia de la conversión global ácido con la relación de rehervido para el proceso de la Figura 2-9.....	48
Figura 2-11: Configuración de la planta piloto con la recirculación parcial de la fase orgánica....	49
Figura 3-1: Esquema de la planta piloto con recirculación completa de la fase orgánica. Ver especificaciones en la Tabla 3-3	55
Figura 3-2: Variación de la conversión con la relación de rehervido para el esquema de proceso de la Figura 3-1 especificado en la Tabla 3-4	56
Figura 3-3: Configuración de la planta piloto con recirculación parcial de la fase orgánica. En estas condiciones la planta opera en un estado estacionario de baja conversión	58
Figura 3-4: Variación de la conversión con la relación de reflujo para el esquema de proceso de la Figura 3-3 especificado en la Tabla 3-5. Se observa la existencia de dos estados estacionarios nombrados SS1 (de alta conversión) y SS2 (de baja conversión).....	59
Figura 3-5: Estructura de proceso con recirculación parcial de la fase orgánica. En estas condiciones la planta opera en un estado estacionario de alta conversión	60
Figura 3-6: Subproceso para la deshidratación parcial de la corriente de acetato de etilo.....	61
Figura 3-7: Distribución de productos para el despojador de la Figura 3-6 como una función de la relación V/F.....	62
Figura 3-8: Esquema con un despojador acoplado al decantador. Las condiciones de operación corresponden al máximo de conversión de las curvas en la Figura 3-9	63
Figura 3-9: Conversión global y distribución de productos como una función de la relación de reflujo para el esquema de la Figura 3-8.....	64
Figura 3-10: Esquema de proceso a las condiciones de máxima conversión posible	64
Figura 4-1: Esquema del montaje utilizado para realizar experimentos batch isotérmicos	73
Figura 4-2: Perfil de composición experimental en fracción másica en el experimento cinético del ejemplo1	79
Figura 4-3: Factor de efectividad para la esterificación simultánea con alcohol isoamílico y alcohol etílico.....	85
Figura 4-4: Factor de efectividad riguroso para la reacción de acetato de isoamilo calculado con el modelo de Pöpkén (parámetros de la Tabla 4-10) y el modelo pseudohomogéneo basado en fracciones molares (parámetros en la Tabla 4-11). T=90 °C. Porcentajes en masa sobre la superficie del catalizador: 22.82 (ácido), 34.21 (alcohol), 5.14 (agua).	95
Figura 4-5: Perfil de composiciones para el ensayo E4	96
Figura 4-6: Perfil de composiciones para el ensayo E6	96

Figura 4-7: Perfil de composiciones para el ensayo E1	97
Figura 4-8: Perfil de composiciones para el ensayo M1	100
Figura 4-9: Perfil de composiciones para el ensayo M2	100
Figura 4-10: Perfil de composiciones para el ensayo M-3.....	101
Figura 5-1: Configuración de la planta piloto en la operación a reflujo total. Nota: las válvulas son para la toma de muestras	108
Figura 5-2: Perfil de composiciones para el ensayo no. 3. Comparación entre los modelos de equilibrio total (MEQ) y el modelo de equilibrio controlado por la cinética (MEK)	110
Figura 5-3: Perfil de composiciones para el ensayo no. 3. Comparación entre el modelo de equilibrio (MEK) y el modelo de no equilibrio (MNEK)	111
Figura 5-4: Perfil de temperatura para el ensayo no. 3. Comparación entre los modelos de equilibrio (MEQ y MEK) y el modelo de no equilibrio (MNEK)	111
Figura 5-5: Perfil de composiciones para el ensayo no. 1. Comparación entre los modelos de equilibrio total (MEQ) y el modelo de equilibrio controlado por la cinética (MEK)	113
Figura 5-6: Perfil de composiciones para el ensayo no. 1. Comparación entre el modelo de equilibrio (MEK) y el modelo de no equilibrio (MNEK)	113
Figura 5-7: Proceso de destilación reactiva con flujos y masa de catalizador a escala de planta piloto. P=101.325 kPa.....	115
Figura 5-8: Conversión global y distribución de productos como una función de la relación de reflujo para el proceso representado en la Figura 5-7	116
Figura 5-9: Caso base de un proceso con flujos a escala industrial. Los resultados son calculados con el modelo de equilibrio controlado por la cinética. P=101.325 kPa. Relación de reflujo $s=5.0$	118
Figura 5-10: Perfiles de composición para la columna reactiva en el proceso de la Figura 5.9 ...	119
Figura 5-11: Perfil de temperatura en la columna reactiva de la Figura 5.9	119
Figura 5-12: Proceso para la separación de las mezclas de etanol (EtOH) + agua (W) + alcohol isoamílico (iAmOH) en la proporción del aceite de fusel. P=101.325 kPa.	121
Figura 5-13: Estructura de proceso para la síntesis de acetato de etilo por destilación reactiva ..	123
Figura 5-14: Estructura de proceso para la síntesis de acetato de isoamilo por destilación reactiva	125

Lista de tablas

Pág.

Tabla I-1: Producción de etanol anhidro en Colombia para ser mezclado con gasolina y el aceite de fusel generado. (Asocaña, 2019) (Fedebiocombustibles, 2020).....	1
Tabla I-2: Composición del aceite de fusel: intervalos promedio de los porcentajes en masa para los ingenios colombianos (Montoya et al., 2016)	2
Tabla I-3: Producción de etanol carburante y aceite de fusel (AF) para los tres primeros productores a nivel mundial (Fedebiocombustibles, 2020)	3
Tabla I-4: Principales ideas para la valorización del aceite de fusel (Patil et al., 2002) (Küçüçük and Ceylan, 2009)	3
Tabla 1-1: Reportes experimentales para los puntos fijos en el sistema cuaternario ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa ..	9
Tabla 1-2: Predicciones para los azeótropos en el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa y utilizando algunos modelos de la literatura.....	12
Tabla 1-3: Índices topológicos para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa	13
Tabla 1-4: Información seleccionada para la correlación del modelo de actividad para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa.....	17
Tabla 1-5: Parámetros correlacionados y su desviación estándar (σ) para el sistema no reactivo ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa.....	18
Tabla 1-6: Error medio calculado en las fracciones másicas utilizando algunos modelos de la literatura para las líneas de atadura experimentales reportadas por Piha et al. (Piha et al., 2007)...	19
Tabla 1-7: Errores medios en los cálculos del ELV y el ELL, para las fracciones molares, temperaturas y volatilidades, utilizando algunos modelos de la literatura, para los sistemas binarios agua (W) + alcohol isoamílico (iAmOH) y ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico. Datos experimentales de Cho et al. (Cho et al., 1984), Stephenson y Stuart (Stephenson and Stuart, 1986) y Krokhin (Krokhin, 1967)	21
Tabla 1-8: Error medio en el cálculo del ELV y el ELL, para las fracciones molares y las temperaturas, de las mezclas binarias de agua (W) + acetato de isoamilo (iAmAc) y ácido acético (AAc) + acetato de isoamilo. Datos experimentales de Stephenson and Stuart (Stephenson and Stuart, 1986) y Krokhin (Krokhin, 1967).....	21

Tabla 1-9: Errores medios en el cálculo del ELV, utilizando algunos modelos de la literatura, para las fracciones molares y las volatilidades de las mezclas de ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) a 101.325 kPa. Datos experimentales de Krokhin (Krokhin, 1969).	22
Tabla 1-10: Error medio en el cálculo del ELV para las fracciones molares y temperaturas de las mezclas no reactivas de ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa. Datos experimentales de Lee & Lin (Lee and Lin, 1999).....	23
Tabla 1-11: Error medio en el cálculo de las fracciones molares transformadas y las temperaturas utilizando algunos modelos de la literatura para las mezclas de ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa. Datos experimentales de Lee & Lin (Lee and Lin, 1999)	23
Tabla 1-12: Composición y temperatura de los azeótropos calculados con el modelo NRTL-HOC y los parámetros en la Tabla 1-5	24
Tabla 1-13: Valores sintonizados para los factores de peso (W_j) asociados con los parámetros en la Tabla 1-5	26
Tabla 1-14: Especificaciones de proceso para la planta en la Figura 1-8	31
Tabla 2-1: Composición representativa del aceite de fusel (Ferreira et al., 2013). La temperatura normal de ebullición del AF es 87.4 °C.....	34
Tabla 2-2: Grupo de componentes que participan en el sistema que se obtiene por la esterificación directa del aceite de Fusel	35
Tabla 2-3: Origen de los parámetros binarios del modelo NRTL para representar la esterificación directa del aceite de fusel.....	36
Tabla 2-4: Puntos fijos para el sistema acetato de etilo (ETAC) + etanol (EtOH) + agua (W) + ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) a 101.325 kPa	38
Tabla 2-5: Puntos fijos para el sistema ácido acético (AAc) + etanol (EtOH) + acetato de etilo (EtAc) + agua (W) a 101.325 kPa.....	42
Tabla 2-6: Puntos fijos para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa calculados con el modelo NRTL-HOC ..	44
Tabla 2-7: Parámetros de proceso para la planta en la Figura 2-9	48
Tabla 2-8: Parámetros de proceso para la planta en la Figura 2-11	50
Tabla 3-1: Composición representativa del aceite de fusel (Ferreira et al., 2013). La temperatura normal de ebullición del AF es 87.4 °C.....	52
Tabla 3-2: Factores pre-exponenciales ($k_{f,j0}$ y $k_{b,j0}$) y energías de activación ($E_{f,j}$ y $E_{b,j}$) en las Ecuaciones (3.5) y (3.6) (Patidar and Mahajani, 2012)	54
Tabla 3-3: Constantes de adsorción ($k_{s,i}$) en las Ecuaciones (3.3) y (3.4) (Patidar and Mahajani, 2012)	54
Tabla 3-4: Parámetros de proceso para la planta en la Figura 3-1	56
Tabla 3-5: Parámetros de proceso para la planta en la Figura 3-3	58
Tabla 3-6: Parámetros de proceso para el despojador de la Figura 3-6	62
Tabla 4-1: resumen de los componentes usados en los experimentos	71
Tabla 4-2: Propiedades de la resina de intercambio Amberlyst 70 ^a	72
Tabla 4-3: Parámetros de la cromatografía para la esterificación con alcohol isoamílico	74
Tabla 4-4: Parámetros de la cromatografía para la esterificación con mezclas de alcoholes	75

Tabla 4-5: Parámetros del modelo cinético ^(a) en el rango de temperaturas 353.15-383.15.....	79
Tabla 4-6: Condiciones del experimento en el ejemplo 1	79
Tabla 4-7: Factores de efectividad correspondientes con el experimento cinético de la Figura 4-2	80
Tabla 4-8: Condiciones de un punto experimental y resultados del cálculo del factor de efectividad ^a para la esterificación con una mezcla de alcoholes	86
Tabla 4-9: Condiciones de los ensayos realizados en este trabajo	87
Tabla 4-10: Parámetros del modelo cinético en el rango de temperaturas $T \in [353.15, 383.15]$ K y usando el modelo de actividad de Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b).....	94
Tabla 4-11: Parámetros del modelo cinético en el rango de temperaturas $T \in [353.15, 383.15]$ K y usando el modelo de actividad propuesto en el capítulo 1	95
Tabla 4-12: Parámetros del modelo cinético para la esterificación simultánea en el rango de temperaturas $T \in [353.15, 383.15]$ K y usando el modelo de actividad propuesto en el capítulo 2	99
Tabla 5-1: Información requerida por los modelos básicos de una columna de destilación reactiva	104
Tabla 5-2: Parámetros del modelo NRTL para las mezclas de ácido acético (AAc) + etanol (EtOH) + agua (W) + acetato de etilo (EtAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc)	105
Tabla 5-3: Parámetros de asociación y solvatación en la ecuación de Hayden O'Connell para el sistema ácido acético (AAc) + etanol (EtOH) + agua (W) + acetato de etilo (EtAc) + alcohol isoamílico (iAmAc) + acetato de isoamilo (iAmAc)	106
Tabla 5-4: Especificación de una sección reactiva. Son reactivas las secciones 2, 3, 4 y 5.....	107
Tabla 5-5: Especificaciones de las secciones no reactivas. No tienen catalizador las secciones 1, 6 y 7.....	107
Tabla 5-6: Condiciones globales medidas experimentalmente para tres ensayos a reflujo total en la planta piloto de la Figura 5.1 a 560 mm Hg.....	109
Tabla 5-7: Factor de efectividad (η), módulo de Thiele (ϕ) y número de Damköhler (Da), para las etapas reactivas de la planta piloto en el ensayo no. 3	112
Tabla 5-8: Resultados globales de la simulación del proceso representado en la Figura 5-7.Comparación entre Amberlyst 15 y Amberlyst 70 utilizando masas con el mismo número de equivalentes ácidos	116
Tabla 5-9: Condiciones y resultados del proceso en la Figura 5.9.....	117
Tabla 5-10: Especificaciones del proceso de separación de las mezclas de etanol + agua + alcohol isoamílico	122
Tabla 5-11: Especificaciones y resultados globales para el proceso de acetato de etilo	124
Tabla 5-12: Especificaciones y resultados globales para el proceso de acetato de isoamilo	124

Lista de Símbolos y abreviaturas

Capítulo 1

y	Fracción molar en la fase vapor
x	Fracción molar en la fase líquida
ϕ	Coefficiente de fugacidad en la fase de vapor
p	Presión (kPa)
T	Temperatura (K)
γ	Coefficiente de actividad
N	Número de nodos inestables (o estables)
S	Número de puntos del tipo silla
σ	Desviación estándar
A	Parámetro ajustable del modelo NRTL
B	Parámetro ajustable del modelo NRTL (K)
ω	Parámetro de no aleatoriedad del modelo NRTL
Δ	Error medio
δ	Suma algebraica de los errores medios
n	Número de puntos experimentales
Y	Fracciones molares transformadas para el vapor
F	Función objetivo a ser minimizada
λ	Factores de peso normalizados
W	Factores de peso
f	Contribución de un grupo experimental de datos a la función objetivo
s	Selectividad
α	Volatilidad
c	Número de componentes
<i>Superíndices</i>	
j	Conjunto experimental
exp	Experimental
theo	Teórico
<i>Subíndices</i>	
i	Componente
m	Componente
k	Punto experimental
exp	Experimental
theo	Teórico
j	Conjunto experimental

Capítulo 2

K_E	Constante de equilibrio
ΔG^0_{rxn}	Cambio en la energía libre Gibbs por efecto de la reacción (kJ/mol)
x	Fracción molar en la fase líquida
y	Fracción molar en la fase vapor
X	Fracción molar transformada para el líquido
Y	Fracción molar transformada para el vapor
τ	Tiempo adimensional en las líneas de residuo
Da	Número de Damköhler
T	Temperatura (°C)
p	Presión (kPa)
<i>Abreviaturas</i>	
AAc	Ácido acético
EtOH	Etanol
EtAc	Acetato de etilo
W	Agua
iAmOH	Alcohol isoamílico
iAmAc	Aceatato de isoamilo
<i>Superíndices</i>	
o	En el estado estándar
<i>Subíndices</i>	
i	Componente

Capítulo 3

a	Actividad de un componente
k_f	Velocidad específica de la reacción directa (kmol/kg-s)
k_b	Velocidad específica de la reacción inversa (kmol/kg-s)
k_s	Constante de adsorción
E	Energía de activación (kJ/kmol)
R_g	Constante universal de los gases (kJ/kmol-K)
F	Flujo molar (mol/h)
χ	Conversión
s	Relación de reflujo
ϕ	Relación de flujos en el divisor
ψ	Relación de flujos en el decantador
p	Presión (kPa)
R	Velocidad de reacción (kmol/kg-s)
T	Temperatura (°C)
<i>Abreviaturas</i>	
AF	Aceite de fusel
LHHW	Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson

Capítulo 4

a	Actividad de un componente
T	Temperatura (°C)
W_{cat}	Porcentaje de catalizador (kg catalizador/kg mezcla alimentada)
θ	Relación de alimentación (moles de ácido/moles de alcohol)
N	Densidad de flujo molar total de materia (mol/m ² -h)
r	Posición sobre el eje radial (m)
ν	Coefficiente estequiométrico
ρ	Densidad (kg/m ³)
Υ	Velocidad de reacción (mol/g-h)
J	Densidad de flujo molar por difusión (mol/m ² -h)
x	Fracción molar en la fase líquida
Γ	Matriz de factores termodinámicos
γ	Coefficiente de actividad
ε	Porosidad
τ	Tortuosidad
$D_{i,j}$	Difusividad de Maxwell-Stefan (cm ² /s)
$D_{i,j,eff}$	Difusividad efectiva de Maxwell-Stefan (cm ² /s)
$D_{i,eff}$	Difusividad efectiva (cm ² /s)
η	Factor de efectividad
ϕ	Módulo de Thiele
Φ	Módulo de Weisz-Prater
E	Energía de activación (kJ/mol)
R_g	Constante universal de los gases (kJ/mol-K)
k_f	Velocidad específica de la reacción directa (mol/g-h)
k_b	Velocidad específica de la reacción inversa (mol/g-h)
k_s	Constante de adsorción
R	Radio de la partícula catalítica (mm)
C_i	Concentración molar del componente i (mol/m ³)
d_p	Diámetro de la partícula catalítica (mm)
K_E	Constante de equilibrio
K_x	Constante de equilibrio basada en las fracciones molares
n	Número de moles
t	Tiempo de reacción (min)
m_{cat}	Masa de catalizador (kg)
PM	Peso molecular (kg/kmol)
w	Fracción en masa
M_{tot}	Masa total (kg)
β	Coefficiente para el ajuste del factor de efectividad
<i>Superíndices</i>	
l	En el líquido
p	En el polímero
T	Total
<i>Subíndices</i>	
i	Componente

Capítulo 5

r_d	Relación de flujos en el divisor
s	Relación de reflujo
ψ	Relación de flujos en el decantador
L	Flujo molar de líquido (kmol/h)
D	Flujo de destilado (kmol/h)
B	Flujo del producto de fondos (kmol/h)
V	Flujo molar de vapor (kmol/h)
F	Flujo de alimentación (kmol/h)
N	Número de etapas
k_d	Velocidad específica de la reacción directa (mol/g-min)
E	Energía de activación (kJ/kmol)
R_g	Constante universal de los gases (kJ/kmol-K)
T	Temperatura (°C)
Y	Velocidad de reacción (mol/g-min)
x	Fracción molar en la fase líquida
<i>Abreviaturas</i>	
MEQ	Modelo de equilibrio total
MEK	Modelo de equilibrio controlado por la cinética
MNEK	Modelo de no equilibrio controlado por la cinética
HETP	Altura equivalente de un plato teórico

Introducción

En Colombia la principal materia prima para la producción del etanol carburante es la caña de azúcar. El proceso productivo se desarrolla en tres etapas bien definidas (Bastidas et al., 2012): fermentación, destilación y deshidratación. La etapa de destilación es la que más energía consume y genera un subproducto conocido como aceite de fusel (AF) constituido en su mayor parte por una mezcla de alcoholes superiores, principalmente los alcoholes isoamílico, butílico, propílico y etílico (Brau, 1957; Leyva, 2014; Montoya et al., 2016; Patil et al., 2002). Se obtienen alrededor de 2.5 L de AF por cada 1000 L de etanol anhidro (Ferreira et al., 2013). Para tener una idea de lo que esto significa en la práctica, en la Tabla I-1 se presenta la producción de etanol carburante en el país durante el periodo comprendido entre los años 2009 y 2018 junto con las cantidades de AF asociadas.

Tabla I-1: Producción de etanol anhidro en Colombia para ser mezclado con gasolina y el aceite de fusel generado. (Asocaña, 2019) (Fedebiocombustibles, 2020)

Año	Capacidad Instalada (miles de litros/día)	Etanol (millones de litros/año)	Aceite de fusel (toneladas/año)**
2009	1050	328	680
2010	1050	291	603
2011	1250	337	698
2012	1250	370	767
2013	1250	388	804
2014	1250	407	843
2015	1650	456	945
2016	1650	434	899
2017	2150	367	761
2018	2150	467	968

** Calculado considerando una producción de 2.5 L de AF por cada 1000 L de etanol anhidro

Las características específicas del aceite de fusel dependen de las materias primas y condiciones del proceso de fermentación y del método empleado para su recuperación en la columna rectificadora. Para el caso particular de los ingenios colombianos, en la Tabla I-2 se presentan las composiciones típicas obtenidas en las caracterizaciones realizadas por el grupo de investigación

en Procesos Químicos y Bioquímicos (GPQB) de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá (Montoya et al., 2016). Como se observa en esta tabla, el AF se divide en dos cortes o fracciones, uno de bajo punto de ebullición (denominado FBE que destila por debajo de 405.15 K a 1 atm absoluta) y otro de alto punto de ebullición (denominado FAE que destila por encima de 405.15 K a 1 atm absoluta); la primera fracción constituye alrededor del 94% en masa y es la que es objeto de estudio en las investigaciones presentadas en la literatura abierta, mientras la segunda constituye alrededor del 6% en masa y faltan trabajos en la dirección de su aprovechamiento. En lo sucesivo se hará referencia solamente a la FBE.

Tabla I-2: Composición del aceite de fusel: intervalos promedio de los porcentajes en masa para los ingenios colombianos (Montoya et al., 2016)

Fracción	Compuesto	Intervalo
		% másico
FBE*	Etanol	2 - 4
	n-propanol	0 - 2
	n-butanol	0 - 2
	Alcohol isobutílico	0 - 14
	Alcohol isoamílico	64 - 80
	Agua	10 - 11
FAE**	FAE	1 - 4
No detectados	No detectados	2 - 4

(*) Fracción de bajo punto de ebullición (en una destilación diferencial se obtiene por debajo de 405.15 K a 1 atm)

(**) Fracción de alto punto de ebullición (en una destilación diferencial se obtiene por encima de 405.15 K a 1 atm)

En países donde el bioetanol tiene un papel importante en la economía (e.g. Estados Unidos, Brasil, China, etc.), la valorización del AF es un aspecto importante relacionado con la sostenibilidad del proceso global, y también con la oportunidad de crear nuevos productos asociados a la industria del bioetanol. La Tabla I-3 reporta la producción de etanol carburante para los principales países productores a nivel mundial y una aproximación de las cantidades de AF implicadas. Esto con el fin de valorar desde el punto de vista de las cantidades la disponibilidad de AF.

Las principales posibilidades de valorización del AF fueron revisadas por Patil et al. (Patil et al., 2002) y Küçüçük & Ceylan (Küçüçük and Ceylan, 2009) y se presentan de manera resumida en la Tabla I-4. Para el caso local colombiano, algunas propuestas se estudiaron en el Grupo de

Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos a través de la ejecución del proyecto titulado “Estudio técnico-económico de alternativas para la valorización del aceite de fusel, generado en la producción de bioetanol en Colombia” (Rodríguez, 2012). Dos conclusiones importantes del trabajo de Rodríguez (Rodríguez, 2012) son: a) existe el mercado para la venta de ésteres del alcohol isoamílico (principalmente solventes, saborizantes y fragancias) y b) el caso de la síntesis de acetatos podría dar lugar a la producción de solventes para la formulación de thinneres utilizando los productos de la esterificación del ácido acético y el alcohol isoamílico refinado.

Tabla I-3: Producción de etanol carburante y aceite de fusel (AF) para los tres primeros productores a nivel mundial (Fedebiocombustibles, 2020)

Año	Estados Unidos		Brasil		Unión Europea	
	Etanol*	AF**	Etanol	AF	Etanol	AF
2015	56051	116156	29662	61469	5107	10583
2016	58032	120261	26506	54929	4791	9928
2017	59879	124088	24807	51408	5221	10820

* Etanol en millones de litros

** Aceite de fusel en toneladas. Calculado considerando una producción de 2.5 L de AF por cada 1000 L de etanol anhidro

Tabla I-4: Principales ideas para la valorización del aceite de fusel (Patil et al., 2002) (Küçüçük and Ceylan, 2009)

Idea	Usos
Recuperación de los alcoholes en su forma pura	Producción de los alcoholes isoamílico, isobutílico, propílico y etílico
Síntesis de ésteres, principalmente a partir del alcohol isoamílico	Solventes, sabores y fragancias
Aditivo para los combustibles	Mezclas de fusel refinado y diesel.

Los procesos para la transformación del AF en ésteres pueden dividirse en dos tipos (Patidar & Mahajani 2012; Patidar & Mahajani 2013): a) la separación de los alcoholes y su posterior esterificación (se denomina trayectoria indirecta); y b) la esterificación directa de la mezcla de alcoholes para obtener ésteres puros o mezclas de estos (se denomina la trayectoria directa).

Algunos aspectos de la ruta indirecta son bastante conocidos porque la esterificación con cada alcohol por separado permite utilizar explícitamente el conocimiento disponible sobre cada sistema de esterificación particular. La característica de esta trayectoria es la posibilidad de utilizar distintas tecnologías para la síntesis de los ésteres individuales. En este sentido, los trabajos se

orientan a la producción de ésteres del alcohol isoamílico debido a que es el compuesto que se encuentra en mayor proporción en el AF.

Conviene señalar que para este tipo de proceso la aplicación de la tecnología de la Destilación Reactiva (DR) recibe prácticamente toda la atención en la literatura disponible. En este sentido se cuenta con los siguientes ejemplos: Durán (Durán, 2013) estudió la síntesis de butirato de isoamilo sobre la resina de intercambio Amberlyst 35 Wet y encontró que un proceso convencional es ligeramente más económico que un proceso de DR; Leyva (Leyva, 2014) investigó la síntesis de propionato de isoamilo sobre la resina de intercambio Amberlyst 70 y presentó los parámetros de un proceso de DR para su producción; Bastidas (Bastidas, 2015) diseñó y construyó un sistema piloto con dos columnas de destilación reactiva empacadas con la resina Amberlyst 70 para la síntesis de acetato de isoamilo. En el ámbito internacional se encuentran pocas publicaciones que incluyan modelos cinéticos para la formación del acetato de isoamilo: tres trabajos de Saha (Teo & Saha, 2004; Saha et al. 2005; Saha, Alqahtani, et al. 2005), donde se probaron las resinas de intercambio Purolite CT-175 y CT-275 tendientes a la recuperación de ácido acético (en la forma de acetato de isoamilo) desde soluciones acuosas diluidas, y dos trabajos de Mahajani (Patidar & Mahajani 2012; Patidar & Mahajani 2013) donde se utilizó la resina Amberlyst 15 en el contexto de la esterificación directa del aceite de fusel (considerando el AF como una solución anhidra constituida por los alcoholes presentes en la Tabla I-2).

Por otra parte, siguiendo una trayectoria diferente a la Destilación Reactiva, el Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías (GIANT) de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales desarrolló un proceso para la síntesis de acetato de isoamilo utilizando membranas selectivas al agua y la resina Amberlite IR-120 como catalizador (Osorio, 2014). Allí se estableció que los procesos híbridos del tipo destilación – pervaporación son superiores a los procesos convencionales en términos del ahorro de energía y del costo total anualizado.

En este trabajo se estudian las trayectorias directas de procesos de destilación reactiva para la síntesis de acetatos a partir de la esterificación de ácido acético con aceite de fusel. El problema se encuentra limitado a una descripción aproximada donde el AF se considera como una mezcla de alcohol isoamílico + agua + etanol. Esta versión simplificada del problema puede ocurrir aproximadamente en la práctica (Ferreira et al., 2013) (Montoya et al., 2016). En este contexto el objetivo principal del trabajo consiste en diseñar un proceso de destilación reactiva para la producción de acetato de fusel. Los objetivos específicos son: a) Desarrollar un modelo

termodinámico adecuado para predecir los equilibrios de fases líquido – vapor y líquido – líquido – vapor del sistema multicomponente a partir de la información experimental (generada y recopilada en la literatura) de los subsistemas binarios y ternarios; b) desarrollar un modelo cinético apropiado para describir la esterificación directa del ácido acético con aceite de fusel en fase líquida; c) sintetizar a nivel conceptual alternativas de proceso para la tecnología de la destilación reactiva; d) calcular los tamaños de los equipos y el costo total anualizado para alternativas de proceso técnicamente factibles.

La aplicación de las herramientas de la Ingeniería Química al diseño de procesos de destilación reactiva requiere de información concreta de la termodinámica, la cinética química y los fenómenos de transporte (Harmsen, 2007; Kiss, 2018; Krishna, 2002; Shah et al., 2012). El punto de vista en este trabajo es utilizar una base experimental para los modelos termodinámico y cinético, y utilizar después (a nivel computacional) el modelo de equilibrio controlado por la cinética. Este es un nivel de análisis intermedio que toman en cuenta la resistencia a la transferencia de masa en el catalizador utilizando las ecuaciones de Maxwell-Stefan y considera equilibrio entre las fases fluidas.

Desde el punto de vista experimental se generó información nueva en dos casos: a) para el ELV de las mezclas binarias de acetatos (Sánchez et al., 2017, 2019); y b) datos de velocidad de reacción para la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico (y con mezclas de alcohol isoamílico y etanol) utilizando la resina Amberlyst 70 como catalizador (ver el Capítulo 4, secciones 4.3, 4.6 y 4.7). La información experimental se utilizó para correlacionar y validar los modelos termodinámico y cinético.

Desde el punto de vista teórico se desarrolló la caracterización termodinámica completa del sistema multicomponente reactivo y se usaron los planos de fases reactivos para sintetizar estructuras de proceso que se calcularon en el simulador Aspen Plus® empleando el módulo RADFRAC. Las estructuras de proceso se caracterizaron utilizando los estados estacionarios de máxima conversión. Se encontró que es posible desarrollar un proceso de destilación reactiva con alimentos en la proporción estequiométrica, alta conversión de los reactivos (~99%) y alta recuperación de los acetatos ($\geq 99\%$).

La correspondencia entre los temas y los capítulos es la siguiente. El equilibrio de fases (reactivo y no reactivo) para la producción de acetato de isoamilo por destilación reactiva se trata en el primer

capítulo. La síntesis de secuencias de destilación utilizando el modelo de equilibrio total para la esterificación simultánea se trata en el segundo capítulo. En el tercero se utiliza el modelo de equilibrio controlado por la cinética eliminando la suposición de equilibrio químico y estudiando los mismos escenarios del capítulo 2. En el cuarto se adecua el modelo cinético para la resina Amberlyst 70 aplicando un análisis riguroso de la transferencia de masa intrapartícula con las ecuaciones de Maxwell-Stefan. En el último capítulo se calculan los parámetros de los estados de máxima conversión utilizando solamente los submodelos desarrollados en este trabajo.

1. Producción de acetato de isoamilo por destilación reactiva. I: Equilibrio de fases¹.

1.1 Resumen

En este capítulo se presenta un nuevo conjunto de parámetros para el modelo de actividad NRTL para el sistema cuaternario ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo + agua. Los parámetros se correlacionaron a partir del análisis de información experimental publicada en la literatura científica relacionada con estudios experimentales de los equilibrios líquido – vapor, líquido – líquido y líquido – líquido – vapor.

La información experimental consolidada en la literatura permite establecer que la estructura del mapa de curvas de residuo del sistema cuaternario no reactivo presenta cuatro azeótropos binarios y dos azeótropos ternarios. El mapa reactivo de curvas de residuo no presenta azeótropos reactivos. Los cálculos de los equilibrios de fases realizados utilizando el nuevo conjunto de parámetros para el modelo NRTL son más consistentes con la información experimental disponible que las predicciones realizadas con los modelos disponibles en la literatura. El modelo ajustado se aplicó en combinación con un modelo de fugacidad para la fase gaseosa, para calcular la caracterización termodinámica completa del sistema cuaternario (reactivo o no reactivo) a la presión atmosférica. Los resultados tienen utilidad en la síntesis y diseño conceptual de procesos de destilación reactiva.

¹ Este capítulo es la traducción al español del artículo “**Fluid phase equilibria for the isoamyl acetate production by reactive distillation**” que se publicó en la revista Fluid Phase Equilibria (<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112647>).

1.2 Introducción

El aceite de fusel (AF) es un subproducto generado en las destilerías de las plantas de bioetanol y es una mezcla de alcoholes (en un rango que va desde el etílico hasta el isoamílico) y agua (Ferreira et al., 2013; Montoya et al., 2016; Patil et al., 2002). La valorización económica de este subproducto incrementa la sostenibilidad del proceso global y también ofrece la oportunidad para el desarrollo de nuevos productos asociados a la industria del bioetanol. Este es un tema importante para los grandes productores de etanol (i.e. USA, Brasil, China, etc.). Debido a que el alcohol isoamílico (iAmOH) constituye alrededor del 65% en masa del AF, la síntesis y el diseño básico de procesos para la producción de ésteres del alcohol isoamílico aparece de manera razonable, y algunos trabajos en esta dirección están propuestos en la literatura abierta (Bi et al., 2008; Güvenc et al., 2007; Küçüçük and Ceylan, 2009; Leyva et al., 2015; Osorio-Viana et al., 2014; Özgülsün et al., 2000). La atención se encuentra orientada principalmente en los ésteres utilizados para fragancias y aromas, de interés en la industria de los alimentos, bebidas y cosméticos.

En el contexto previo, la producción de acetato de isoamilo (iAmAc) por destilación reactiva (DR) ha recibido cierta atención (Patidar and Mahajani, 2013; Saha et al., 2005a, 2005b). La descripción de un proceso convencional posible es proporcionada por Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2014). En los dos tipos de procesos (convencional y DR) los resultados de los estudios teóricos (síntesis y diseño básico) se encuentran fuertemente influenciados por el submodelo para el equilibrio de fases. Particularmente, la predicción correcta del número y tipo de azeótropos juega un papel esencial en los análisis desarrollados utilizando los mapas de curvas de residuo (Kiva et al., 2003; Serafimov, 2009).

La Tabla 1-1 muestra desde el punto de vista de la destilación las principales características del sistema cuaternario ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W). Existen seis azeótropos: cuatro binarios (iAmOH-iAmAc, AAc-iAmOH, W-iAmOH, W-iAmAc) y dos ternarios (W-iAmOH-iAmAc, AAc-iAmOH-iAmAc). De acuerdo a la revisión de los antecedentes en la literatura abierta, en relación con los submodelos para el cálculo del equilibrio de fases, sólo hay una publicación que trata el tema de la consistencia topológica y el acuerdo con la información experimental disponible (Osorio-Viana et al., 2013b). En ese artículo se calculó un grupo de parámetros para el modelo NRTL (Renon and Prausnitz, 1968) utilizando un método de optimización en Aspen Plus® para ajustar conjuntos de datos experimentales de equilibrio líquido – vapor (ELV) y equilibrio líquido – líquido (ELL). Utilizando el grupo de

parámetros ajustados por Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b) se predicen tres azeótropos (W-iAmAc, W-iAmOH, W-iAmOH-iAmAc) para el mapa de curvas de residuo cuaternario. Los autores reconocen que el modelo es incapaz de predecir el azeotrópo binario iAmOH-iAmAc, y que los azeotrópos reportados por Krokhin (Krokhin, 1969, 1967) no se consideraron.

Tabla 1-1: Reportes experimentales para los puntos fijos en el sistema cuaternario ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa

	T (°C)	Porcentaje molar y referencia
Componentes puros		
W	100	100, (Horsley, 1973)
AAc	118	100, (Horsley, 1973)
iAmOH	132.05	100, (Horsley, 1973)
iAmAc	142	100, (Horsley, 1973)
Azeótropos binarios		
W-iAmAc (het) ^a	93.8	80.5 W, (Horsley, 1973)
W-iAmOH (het)	95.15	82.8 W, (Horsley, 1973)
iAmOH-iAmAc (hom) ^b	130.0	93.0 iAmOH, (Krokhin, 1967)
	130.95	89.48 iAmOH, (Rojas et al., 2016)
AAc-iAmOH (hom)	133.0	22.00 AAc, (Krokhin, 1967)
Azeótropos ternarios		
W-iAmOH-iAmAc (het)	93.6	82.2 W, 11.7 iAmOH, 6.1 iAmAc (Hyatt Jr Campbell, 1939)
AAc-iAmOH-iAmAc (hom)	132	22.6 AAc, 55.6 iAmOH, 21.8 iAmAc (Krokhin, 1969)

(a) “het” significa heteroazeótropo

(b) “hom” significa homoazeótropo

Por otra parte, la evidencia reciente tiende a confirmar los reportes experimentales de Krokhin (Krokhin, 1969, 1967) ([ver la sección 1.3](#)). En el trabajo de Rojas et al. (Rojas et al., 2016) se confirmó la existencia de un azeótropo de mínimo punto de ebullición en las mezclas binarias de iAmOH + iAmAc a 101.325 kPa, y Bastidas (Bastidas, 2015) confirmó el ELV para las mezclas de AAc + iAmAc.

Tomando en cuenta los párrafos anteriores es posible argumentar que, para el sistema cuaternario ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo + agua, una configuración con seis azeótropos es más coherente con la información experimental disponible que una configuración con otro número de azeótropos. Más aun, desde un punto de vista topológico, el sistema cuaternario es consistente a nivel teórico con tres (caso que demostró Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b)) y con seis azeótropos ([caso que se demuestra en este capítulo en la sección 1.3](#)).

Para el sistema cuaternario objeto de estudio es necesario adaptar un modelo para el equilibrio de fases que pueda ser utilizado en cálculos de procesos de destilación. La predicción de los puntos fijos de los mapas de curvas de residuo (i.e. los azeótropos y los componentes puros) es la cualidad básica del modelo de equilibrio de fases. En este trabajo se presenta un nuevo grupo de parámetros para el modelo de actividad NRTL, tal que las predicciones realizadas usando el modelo de equilibrio de fases son más consistentes con la información experimental disponible que los modelos actuales.

Al final del capítulo se presenta un ejemplo de un proceso de destilación reactiva calculado con la aproximación de equilibrio total (i.e. equilibrio de fases más equilibrio químico) para demostrar la aplicación del modelo de actividad ajustado en un caso típico de destilación. Se calcularon los posibles estados de conversión y se concluyó que el acetato de isoamilo puede ser sintetizado como producto de fondos en un proceso con conversión total.

1.3 Antecedentes sobre el equilibrio y selección de la información experimental

1.3.1 Estructura del mapa de curvas de residuo para el sistema ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo + agua

Como fue indicado por Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b), los modelos de actividad son altamente sensitivos a los parámetros ajustables, por lo que el número y la naturaleza de los azeótropos puede diferir de un conjunto de parámetros a otro. La Tabla 1-2 muestra las predicciones para los azeótropos con algunos modelos tomados de la literatura. En todos los casos se utilizó la formulación gamma – phi del ELV (Abbott et al., 2005) sin tomar en cuenta el factor de Poynting (y tal y como está implementada en el Aspen Plus V9):

$$y_i \varphi_i P = x_i \gamma_i \varphi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \quad (1.1)$$

Para calcular los coeficientes de fugacidad de la fase gaseosa (φ_i para un componente en una mezcla, y φ_i^{sat} para un componente puro saturado), se utilizó la correlación de Hayden-O'Connell (Hayden and O'Connell, 1975; Prausnitz et al., 1980) (llamada HOC), con los parámetros de asociación y solvatación presentados por Lee et al. (Lee and Lin, 1999). Esta elección del modelo

para describir la no idealidad de la fase gaseosa es el método estandar para tomar en cuenta la asociación y solvatación del ácido acético (Carlson, 1996; Tang et al., 2005; Wyczesany, 2009).

Los resultados para cada modelo en la Tabla 1-2 ameritan un comentario cualitativo: la combinación NRTL – HOC de Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b) no considera los datos experimentales de Krokhin (Krokhin, 1969, 1967), y en consecuencia, predice tres azeótropos; el modelo NRTL – HOC de Lee & Lin (Lee & Lin 1999) predice un azeótropo en el subsistema zeotrópico W + AAc, no predice el azeótropo ternario W-iAmOH-iAmAc, y predice un azeótropo ternario (sobre el cual no existe evidencia experimental) en el subsistema W + AAc + iAmOH; el modelo UNIQUAC – HOC de Patidar & Mahajani (Patidar and Mahajani, 2013) predice un azeótropo binario para el subsistema zeotrópico AAc + iAmAc; los modelos NRTL – HOC de González et al. (González et al., 2017) y UNIFAC – HOC de Aspen Properties V9, son cualitativamente correctos.

En resumen, desde un punto de vista cualitativo, existen modelos consistentes con los reportes para los azeótropos. La última cuestión con estos modelos está relacionada con el cumplimiento de la regla de azeotropía (Kiva et al., 2003; Pisarenko et al., 2008). Para confirmar esta regularidad se calculó y graficó el mapa de curvas de residuo (ver la Figura 1-1) utilizando la misma descomposición del tetraedro aplicada por Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b). A partir de la Figura 1-1 es posible concluir acerca de la naturaleza de los puntos fijos y evaluar entonces la regla de azeotropía por un sistema cuaternario (Kiva et al., 2003; Pisarenko et al., 2008):

$$2(N_1^+ + S_1^+ - N_1^- - S_1^-) + 4(N_2^+ + S_2^+ - N_2^- - S_2^-) + 8(N_3^+ + S_3^+ - N_3^- - S_3^-) = 0 \quad (1.2)$$

En la Ecuación (1.2) $S_k^{(+)}$ (o $S_k^{(-)}$) es el número de puntos silla de k componentes con un índice positivo (o negativo), $N_k^{(+)}$ (o $N_k^{(-)}$) es el número de nodos estables (o inestables) de k componentes con índice positivo (o negativo). Los índices topológicos para las mezclas cuaternarias pueden consultarse en el trabajo de Kiva et al. (Kiva et al., 2003). La Tabla 1-3 muestra los tipos de puntos fijos asociados con la estructura del mapa de curvas de residuo (MCR) de la Figura 1-1. Con los valores en la Tabla 1-3, la evaluación de la regla de azeotropía resulta directa:

$$2(0 + 2 - 1 - 1) + 4(0 + 0 - 1 - 3) + 8(1 + 1 - 0 - 0) = 0$$

En vista de lo anterior, se concluye que una configuración con seis azeótropos es posible en la naturaleza, y que la evidencia experimental respalda este hecho. En términos cualitativos, el modelo para calcular el equilibrio de fases del sistema ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo + agua debe predecir una estructura como la ilustrada en la Figura 1-1.

Tabla 1-2: Predicciones para los azeótropos en el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa y utilizando algunos modelos de la literatura

Modelo	T (°C)	Tipo	C ^(b)	Fracción Molar			
				W	AAc	iAmOH	iAmAc
NRTL + Hayden O'connell (Osorio-Viana et al., 2013b)	94.77	het	3	0.8074	0.0000	0.0220	0.1706
	94.79	het	2	0.8070	0.0000	0.0000	0.1930
	95.19	het	2	0.8272	0.0000	0.1728	0.0000
NRTL + Hayden O'connell (Lee and Lin, 1999)	96.46	hom	2	0.5632	0.4368	0.0000	0.0000
	98.50	het	2	0.9477	0.0000	0.0000	0.0523
	99.97	hom	2	0.9697	0.0000	0.0303	0.0000
	99.98	hom	3	0.9710	0.0013	0.0277	0.0000
	128.71	hom	2	0.0000	0.0000	0.3819	0.6181
	132.03	hom	3	0.0000	0.2547	0.2401	0.5052
	132.90	hom	2	0.0000	0.3303	0.6697	0.0000
UNIFAC + Hayden O'connell (Aspen Properties V9)	93.22	het	3	0.7790	0.0000	0.0768	0.1443
	93.73	het	2	0.7957	0.0000	0.0000	0.2043
	94.78	het	2	0.8229	0.0000	0.1771	0.0000
	129.48	hom	2	0.0000	0.0000	0.7225	0.2775
	130.92	hom	3	0.0000	0.2107	0.5141	0.2752
	132.44	hom	2	0.0000	0.2184	0.7816	0.0000
UNIQUAC + Hayden O'connell ^(a) (Patidar and Mahajani, 2013)	93.99	het	2	0.8041	0.0000	0.0000	0.1959
	94.74	het	2	0.8264	0.0000	0.1736	0.0000
	95.74	het	3	0.8571	0.0000	0.0930	0.0500
	128.82	hom	2	0.0000	0.0000	0.8182	0.1818
	147.28	hom	3	0.0000	0.6168	0.3042	0.0791
	147.96	hom	2	0.0000	0.5830	0.4170	0.0000
	154.19	hom	2	0.0000	0.4926	0.0000	0.5074
NRTL + Hayden O'connell (González et al., 2017)	92.88	het	3	0.7644	0.0000	0.1751	0.0605
	93.21	het	2	0.7713	0.0000	0.2287	0.0000
	93.35	het	2	0.7844	0.0000	0.0000	0.2156
	130.73	hom	2	0.0000	0.0000	0.9035	0.0965
	131.66	hom	3	0.0000	0.1706	0.7682	0.0612
	131.80	hom	2	0.0000	0.1602	0.8398	0.0000

(a) Todos los parámetros son tomados del Aspen Properties con la excepción del binario iAmOH-iAmAc.

(b) C es el número de componentes

Figura 1-1: Estructura del mapa de curvas de residuo para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa calculado con el modelo UNIFAC-HOC. La envolvente líquido – líquido – vapor es el límite de las áreas sombreadas.

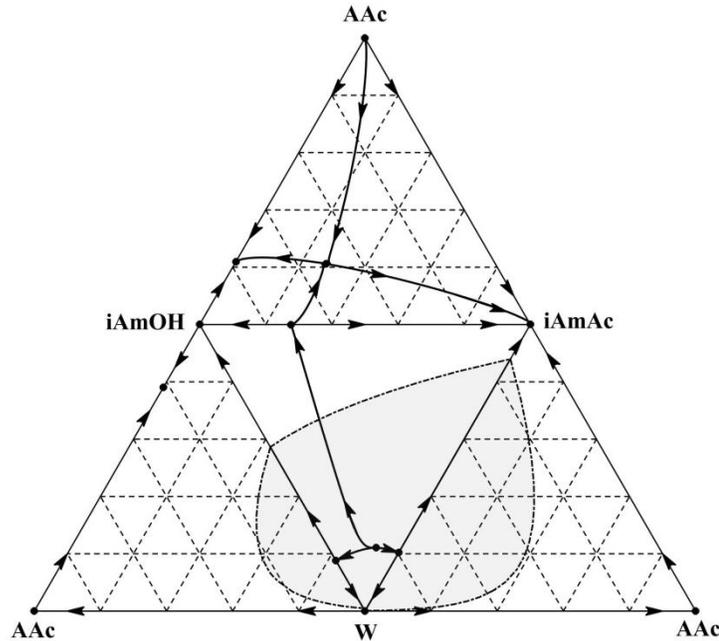


Tabla 1-3: Índices topológicos para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa

Punto singular	Tipo	Índice topológico	Nominación
Componentes puros			
W	Silla	+1	S_1^+
AAc	Silla	-1	S_1^-
iAmOH	Silla	+1	S_1^+
iAmAc	Estable	-1	N_1^-
Azeótropos binarios			
W-iAmAc	Silla	-1	S_2^-
W-iAmOH	Silla	-1	S_2^-
iAmOH-iAmAc	Silla	-1	S_2^-
AAc-iAmOH	Estable	-1	N_2^-
Azeótropos ternarios			
W-iAmOH-iAmAc	Inestable	+1	N_3^+
AAc-iAmOH-iAmAc	Silla	+1	S_3^+

Debido a que la consistencia topológica para el caso con tres azeótropos fue revisada por Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b), se concluye que, desde un punto de vista teórico, el sistema cuaternario es consistente con tres y también con seis azeótropos.

1.3.2 Equilibrio líquido – vapor para los subsistemas binarios del sistema ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo

El equilibrio líquido vapor para el sistema ternario ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo + agua a 101.325 kPa fue medido por Krokhin (Krokhin, 1969). Los datos son un conjunto de puntos con las fracciones molares en las fases vapor y líquida (i.e. un diagrama y-x). En la práctica, Krokhin midió los subsistemas binarios (Krokhin, 1967) y utilizando la termodinámica topológica concluyó que debería existir un azeótropo ternario. La prueba experimental fue presentada posteriormente (Krokhin, 1969). No se encontraron otras publicaciones con medidas del ELV para este sistema ternario. El inconveniente con los datos de Krokhin es que las temperaturas se reportan sólo para los azeótropos y los componentes puros.

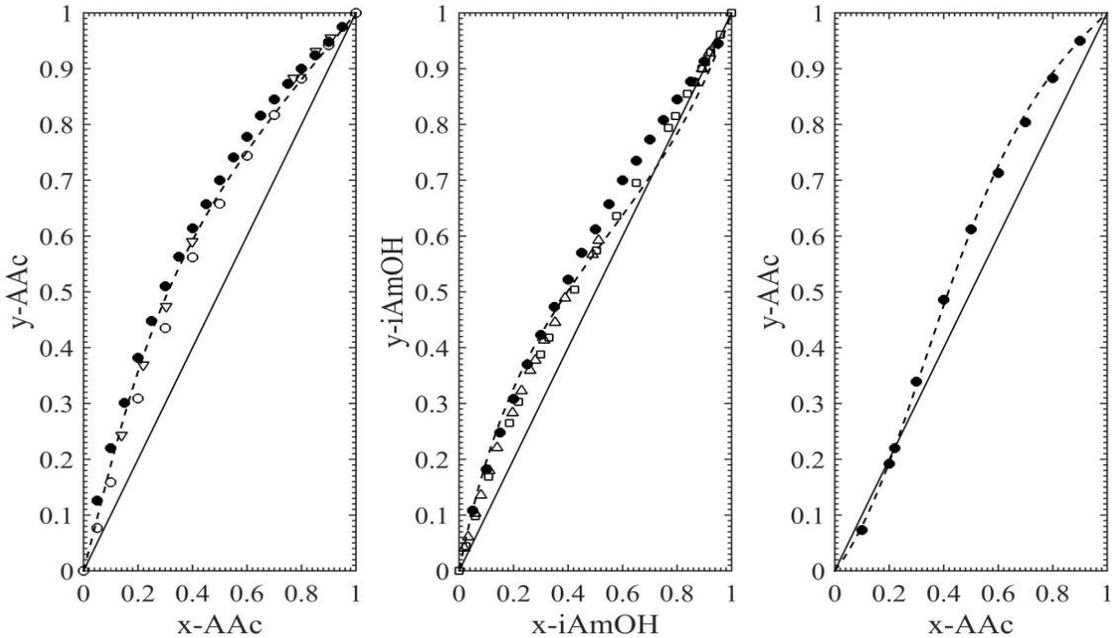
Para revisar el ELV reportado por Krokhin, los datos de este investigador se contrastaron con datos de otras fuentes (cuando esto fue posible) y con las predicciones calculadas utilizando la combinación UNIFAC – Hayden O’Connell (nombrada UNIFAC – HOC). La Figura 1-2 muestra la implementación de la idea. Con base en esta Figura se pueden realizar las siguientes afirmaciones:

a) El modelo predictivo UNIFAC – HOC es una alternativa realista para describir los datos experimentales y-x de Krokhin para las mezclas binarias de AAc + iAmOH y AAc + iAmAc. Las diferencias medias (y sus desviaciones estándar) entre UNIFAC – HOC y los datos experimentales son 0.007 (0.005) y 0.022 (0.007) para las mezclas de AAc + iAmOH y AAc + iAmAc, respectivamente. No obstante, permanece alguna incertidumbre en el error asociado con las predicciones de la temperatura. Un cálculo aproximado de este error para la mezcla binaria AAc + iAmOH se puede realizar comparando con la temperatura reportada para el azeótropo. Esto resulta en $\Delta T=0.56$ K (que es equivalente a una diferencia de 0.42% en las temperaturas). Finalmente, los datos experimentales reportados por Bastidas (Bastidas, 2015) para la mezcla AAc + iAmAc confirman y completan los reportes de Krokhin (Krokhin, 1967).

b) Para las mezclas binarias de iAmOH + iAmAc, el modelo UNIFAC – Hayden O’Connell constituye una descripción solamente cualitativa. La predicción del azeótropo ($x_{iAmOH} = 0.72$) resulta algo diferente de los reportes experimentales de Krokhin ($x_{iAmOH} = 0.93$) (Krokhin, 1967) y (Rojas et al., 2016) ($x_{iAmOH} = 0.895$). Por otra parte, los datos experimentales en el diagrama del medio de la Figura 1-2 explican por qué en la literatura no hay consenso acerca de las condiciones del azeótropo: la volatilidad tiende asintóticamente a la unidad para altas concentraciones de

alcohol (Cepeda, 2010; Krokhin, 1967; Rojas et al., 2016) y es necesario realizar un análisis muy cuidadoso de la información experimental del tipo T-x-y para calcular correctamente la concentración y temperatura en el punto azeotrópico.

Figura 1-2: Diagrama y-x para los sistemas ácido acético (AAc) + acetato de isoamilo (iAmAc), alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo y ácido acético + alcohol isoamílico a 101.325 kPa



Ácido acético (AAc) + acetato de isoamilo (iAmAc): izquierda

Alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo: centro

ácido acético + alcohol isoamílico: derecha

(●) – reportado por Krokhin (Krokhin, 1969, 1967), (○) – reportado por Othmer (Othmer, 1943), (□) – reportado por Cepeda (Cepeda, 2010), (Δ) – reportado por Rojas et al. (Rojas et al., 2016), (▽) – Reportado por Bastidas (Bastidas, 2015), (--) – calculado con UNIFAC – Hayden O’Connel.

1.3.3 Equilibrio líquido – vapor para los subsistemas binarios acuosos agua + alcohol isoamílico, agua + acetato de isoamilo y agua + ácido acético

La elección de los datos usados se realizó con los criterios de la calidad (datos termodinámicamente consistentes), datos reportados sobre un amplio intervalo de temperatura (para el equilibrio líquido – líquido), o en forma sencilla, sólo los datos disponibles (cuando existe sólo un conjunto de datos). Se utilizaron las herramientas ThermoLit (creada por NIST y

disponible en la web) y Thermo Data Engine (disponible en Aspen Plus V9) para el proceso de revisión. En este sentido, para cada mezcla binaria en esta sección se proporciona un breve comentario:

a) Agua + alcohol isoamílico. Se eligieron los datos isobáricos de equilibrio líquido – líquido – vapor (ELLV) presentados por Chou (Cho et al., 1984) y los datos de ELL reportados por Stephenson & Stuart (Stephenson and Stuart, 1986). Los primeros porque los datos son termodinámicamente consistentes y los segundos porque el rango de temperaturas (273-363 K) es amplio y cercano a la temperatura del punto azeotrópico (368.3 K).

b) Agua + acetato de isoamilo. Sólo se encontró un trabajo que trata con medidas de datos de ELLV (Andreeva et al., 1978). Los reportes experimentales de Andreeva et al. (Andreeva et al., 1978) están enfocados en la condiciones del punto azeotrópico, y por lo tanto los valores reportados (con una excepción para un punto de ELV) están localizados en la región heterogénea. Los puntos experimentales de ELLV de Andreeva et al. (Andreeva et al., 1978) no son consistentes con otros reportes confirmados para el ELL por (Arce et al., 1994; Stephenson and Stuart, 1986). La inconsistencia consiste en que la región heterogénea aparece mucho más pequeña de lo que en realidad es. En vista de esto, para este sistema acuoso sólo se usaron datos de ELL. Se eligieron los datos de Stephenson & Stuart (Stephenson and Stuart, 1986) porque el intervalo de temperaturas es amplio (273-363 K) y cercano a la temperatura del azeótropo (366.95 K).

c) Agua + ácido acético. No se emplearon datos experimentales. Se considera que la descripción de esta mezcla binaria utilizando los parámetros de la base de datos “VLE-HOC” en Aspen Plus es adecuada (Osorio-Viana et al., 2013b; Patidar and Mahajani, 2013; Tang et al., 2003).

1.4 Correlación de los parámetros del modelo NRTL

1.4.1 Características del problema y comparación de datos

En una primera prueba, se utilizaron solamente datos binarios en la correlación de los parámetros (ver detalles en la sección 1.4.2), pero el modelo ajustado resultante no predice el azeótropo ternario AAc-iAmOH-iAmAc. Esto ocurre (probablemente) porque existen múltiples soluciones locales para el problema de optimización (un problema numérico) y porque la condición sobre la existencia del azeótropo impone restricciones sobre el dominio de los parámetros. Por otra parte, el

cálculo del dominio de los parámetros no es posible a priori (Kudryavtseva and Toome, 1984; Raeva et al., 2009, 2006). Por lo tanto, en vista de lo anterior, en una segunda prueba se decidió incluir información adicional en la correlación de los parámetros. A este respecto, de la misma manera que en investigaciones previas (Osorio-Viana et al., 2013b; Patidar and Mahajani, 2013), se utilizaron los datos de ELL reportados por Piha et al. (Piha et al., 2007) para las mezclas de $iAmOH + AAc + W$. Se incluyó también el dato reportado para el azeótropo ternario $AAc-iAmOH-iAmAc$ (ver Tabla 1-1). Esta elección de la información requiere un ajuste simultáneo porque los parámetros binarios están acoplados en la comparación de los equilibrios ternarios. Los cálculos realizados con el modelo ajustado en la segunda prueba se compararon con los datos experimentales de ELV reportados para el sistema cuaternario por Lee & Lin (Lee and Lin, 1999) y se observaron altas desviaciones en la temperatura. Se conjeturó que un modelo con una descripción más realista debería incluir en el ajuste de los parámetros información experimental sobre el sistema multicomponente.

Considerando fijos los parámetros para las dos mezclas binarias $iAmOH - iAmAc$ y $W - AAc$, se correlacionaron simultáneamente los parámetros para las cuatro mezclas binarias $AAc+iAmOH$, $W+iAmOH$, $AAc-iAmAc$, $W-iAmAc$. Una descripción de la información utilizada se presenta en la Tabla 1-4. Los parámetros resultantes están reportados en la Tabla 1-5.

Tabla 1-4: Información seleccionada para la correlación del modelo de actividad para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico ($iAmOH$) + acetato de isoamilo ($iAmAc$) + agua (W) a 101.325 kPa.

Subsistema y referencia	Detalles
$iAmOH-iAmAc$; (Rojas et al., 2016)	VLE, T-x-y Parámetros fijos
W-AAc; Aspen Properties® V9	AP90 VLE-HOC databank, T-x-y Parámetros fijos
AAc- $iAmOH$; (Krokhin, 1969); (Krokhin, 1967)	VLE, y-x Azeótropo binario, T-x-y
AAc- $iAmAc$; (Bastidas, 2015)	VLE, T-x-y
W- $iAmOH$; (Cho et al., 1984); (Stephenson and Stuart, 1986)	VLE+VLLE, T-x-y LLE (273 K -363 K), T-x-x
W- $iAmAc$; (Stephenson and Stuart, 1986)	LLE (273 K - 363 K), T-x-x
W-AAc- $iAmOH$; (Piha et al., 2007)	LLE (293.15 K), x-x
AAc- $iAmOH-iAmAc$; (Krokhin, 1969)	Azeótropo ternario, T-x-y VLE, y-x
AAc-OH- $iAmAc$ -W; (Lee and Lin, 1999)	VLE, T-x-y

Tabla 1-5: Parámetros correlacionados y su desviación estándar (σ) para el sistema no reactivo ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa

i	AAc ^a	iAmOH ^b	iAmOH	AAc	AAc	iAmAc
m	W ^a	iAmAc ^b	W	iAmOH	iAmAc	W
A _{i,m} (σ)	-1.9763 (-)	0.0000 (-)	-2.2557 (1.3792)	0.9632 (2.7904)	-0.8170 (1.3745)	-0.2871 (7.3629)
A _{m,i} (σ)	3.3293 (-)	0.0000 (-)	4.6762 (2.6441)	-1.6140 (1.8404)	-0.2909 (0.9699)	7.9245 (8.7721)
B _{i,m} (σ)	609.8886 (-)	700.2695 (-)	1203.4889 (1.0617)	-214.4767 (5.3540)	525.2573 (1.7995)	754.0128 (1.0016)
B _{m,i} (σ)	-723.8881 (-)	-379.4592 (-)	-93.3626 (1.0285)	469.0395 (4.4567)	238.9644 (1.8271)	-906.0089 (1.0002)
$\omega_{i,m} = \omega_{m,i}$	0.30	0.30	0.40	0.47	0.47	0.32

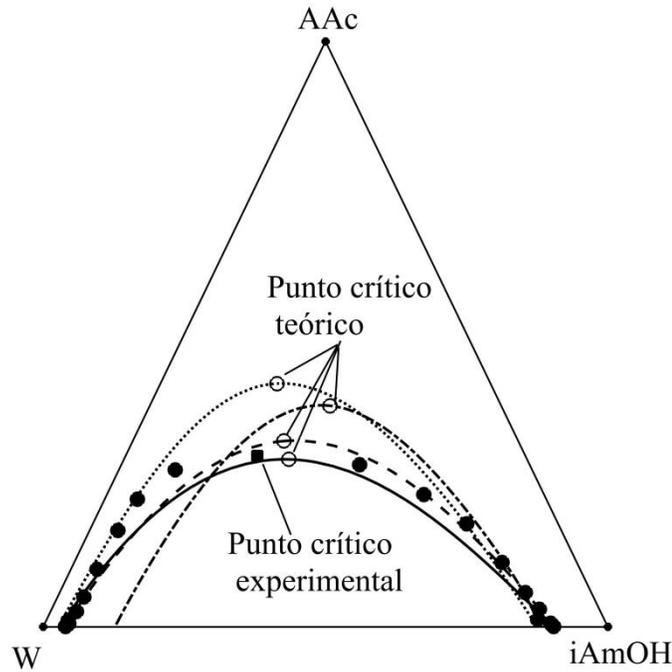
(a) Parámetros no correlacionados. Los valores se tomaron de la base de datos de Aspen Plus® V9.

(b) Parámetros no correlacionados. Los valores se tomaron del trabajo de Rojas et al (Rojas et al., 2016).

La Figura 1-3 muestra una primera comparación en función de los datos de ELL reportados por Piha et al. (Piha et al., 2007). Se observa que los modelos UNIFAC y NRTL (con los parámetros de González et al. (González et al., 2017) fallan en la predicción del punto crítico de la envolvente LL, pues los dos modelos predicen una envolvente más grande que la indicada por los datos experimentales. El modelo NRTL, con los parámetros ajustados por Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b) o con los parámetros ajustados en este trabajo, presenta las mejores predicciones para el punto de pliegue. La Tabla 1-6 compila los errores medios sobre las fracciones másicas para las líneas de atadura experimentales. Se concluye que el modelo NRTL, con los parámetros correlacionados por Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b) predice las menores desviaciones en el cálculo de las líneas de atadura (ver Tabla 1-6).

La Figura 1-4 muestra una segunda comparación en función de los datos experimentales para dos sistemas binarios. En el diagrama de la izquierda, correspondiente con las mezclas de iAmOH – W, lo más sobresaliente es que los parámetros de González et al. (González et al., 2017) predicen un ELLV anómalo. En el diagrama de la derecha, correspondiente con las mezclas de AAc – iAmOH, lo más sobresaliente es que los parámetros de Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b) no predicen la existencia del azeótropo. En general (ver Tabla 1-7), la mejor correlación, corresponde con los resultados de este trabajo (para el primer caso) y con las predicciones de UNIFAC (para el segundo caso).

Figura 1-3: Envolvente líquido – líquido, en fracción másica, para el sistema agua (W) + alcohol isoamílico (iAmOH) + ácido acético (AAc) a 20 °C y 101.325 kPa.



(▲) – datos experimentales de Piha (Piha et al., 2007); calculado con los parámetros de: (--) Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b); (—) este trabajo; (••) UNIFAC; (•-) González et al. (González et al., 2017). El punto crítico experimental se calculó con el método de la línea conjugada.

Tabla 1-6: Error medio calculado en las fracciones másicas utilizando algunos modelos de la literatura para las líneas de atadura experimentales reportadas por Piha et al. (Piha et al., 2007)

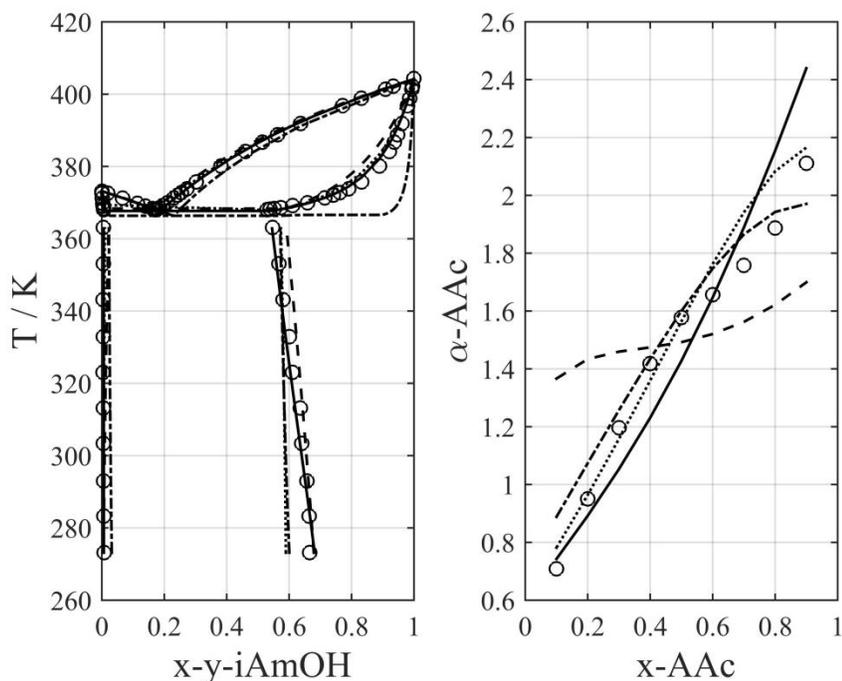
Referencia	Δw^* – orgánica			Δw – acuosa			δw^{**}
	AAc	iAmOH	W	AAc	iAmOH	W	
(Osorio-Viana et al., 2013b)	0.0015	0.0058	0.0056	0.0023	0.0156	0.0141	0.0449
Este trabajo	0.0030	0.0147	0.0177	0.0072	0.0281	0.0326	0.1033
UNIFAC	0.0020	0.0296	0.0303	0.0041	0.0145	0.0186	0.0991
(González et al., 2017)	0.0040	0.0358	0.0322	0.0055	0.0881	0.0935	0.2591

(*) Δw se calcula como $\Delta w_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{k=n} |w_{k,i}^{exp} - w_{k,i}^{theo}|$; (***) δ se calcula como $\delta w = \sum_i \Delta w_i$

En la Figura 1-5, los reportes para otros dos binarios se contrastan con los cálculos realizados con los modelos considerados. El diagrama de la izquierda es para las mezclas de AAc-iAmAc y el de la derecha para las mezclas de W-iAmAc. En los dos casos la mejor correlación se obtiene

utilizando los parámetros de González et al. (González et al., 2017). Los resultados de este trabajo también proporcionan buenas predicciones (ver la Tabla 1-8) que son comparables con la mejor correlación.

Figura 1-4: Diagrama T-x-y para el sistema alcohol isoamílico (iAmOH) + agua (W) y variación de la volatilidad para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico. Los dos diagramas son a 101.325 kPa.



(o) – datos experimentales de Stephenson and Stuart (Stephenson and Stuart, 1986) (ELL), Cho et al. (Cho et al., 1984) (VLLE) y Krokhin (Krokhin, 1967) (y-x). Calculado con los parámetros de: (- -) Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b), (—) este trabajo, (••) UNIFAC, (-·-) González et al. (González et al., 2017).

En la Tabla 1-9 se contrastan los cálculos realizados con los modelos y los datos experimentales de Krokhin (Krokhin, 1969) para las mezclas ternarias de ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo. El modelo predictivo UNIFAC es el que mejor describe los datos experimentales, seguido por el ajuste realizado en este trabajo. Las comparaciones con las temperaturas no son posibles porque los reportes de Krokhin (Krokhin, 1969) son datos del tipo y-x.

En la Tabla 1-10 se contrastan las predicciones de algunos modelos tomados de la literatura y los datos experimentales reportados por Lee & Lin (Lee and Lin, 1999) para la mezcla no reactiva

ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo + agua. La mejor correlación se obtiene usando los parámetros ajustados por Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b). La segunda mejor correlación se obtiene usando los parámetros ajustados en este trabajo. Las predicciones de la temperatura resultan ser la principal debilidad del modelo. Es importante subrayar que el modelo NRTL con los parámetros de Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b) no es apropiado cualitativamente (desde el punto de vista de la destilación) porque no predice los tres azeótropos del sistema ternario AAc-iAmOH-iAmAc.

Tabla 1-7: Errores medios en los cálculos del ELV y el ELL, para las fracciones molares, temperaturas y volatilidades, utilizando algunos modelos de la literatura, para los sistemas binarios agua (W) + alcohol isoamílico (iAmOH) y ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico. Datos experimentales de Cho et al. (Cho et al., 1984), Stephenson y Stuart (Stephenson and Stuart, 1986) y Krokhin (Krokhin, 1967)

Referencia	W + iAmOH (ELV)		AAc + iAmOH (ELV)		W + iAmOH (ELL)		
	Δy_{iAmOH}^*	$\Delta T/K$	Δy_{AAc}	$\Delta \alpha$	$\Delta x^{aqueous}$	$\Delta x^{organic}$	δ^{**}
(Osorio-Viana et al., 2013b)	0.0497	2.3893	0.0294	0.2837	0.0078	0.0201	0.0279
Este trabajo	0.0141	0.7140	0.0146	0.1455	0.0012	0.0081	0.0093
UNIFAC	0.0217	1.1531	0.0075	0.0819	0.0027	0.0414	0.0441
(González et al., 2017)	0.1113	6.7863	0.0089	0.0885	0.0214	0.0388	0.0602

(*) Δy se calcula como $\Delta y_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{k=n} |y_{k,i}^{exp} - y_{k,i}^{theo}|$; ΔT , $\Delta \alpha$ and Δx se calculan de manera análoga

(**) δ se calcula como $\delta = \Delta x^{aqueous} + \Delta x^{organic}$

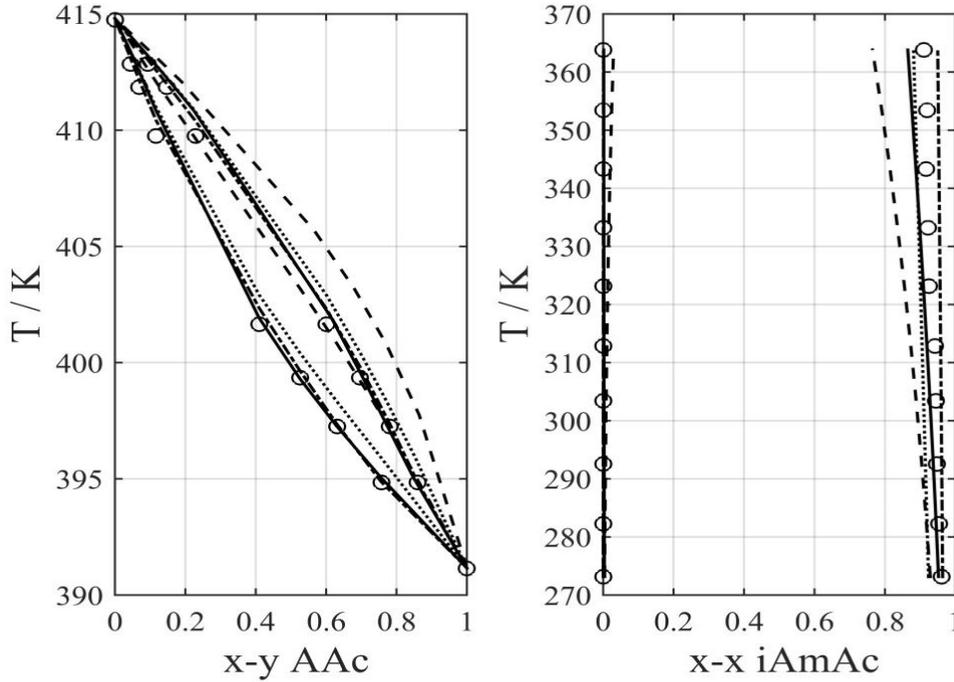
Tabla 1-8: Error medio en el cálculo del ELV y el ELL, para las fracciones molares y las temperaturas, de las mezclas binarias de agua (W) + acetato de isoamilo (iAmAc) y ácido acético (AAc) + acetato de isoamilo. Datos experimentales de Stephenson and Stuart (Stephenson and Stuart, 1986) y Krokhin (Krokhin, 1967)

Referencia	AAc + iAmAc (ELV)		W + iAmAc (ELL)		
	Δy_{iAmAc}^*	$\Delta T/K$	$\Delta x^{aqueous}$	$\Delta x^{organic}$	δ^{**}
(Osorio-Viana et al., 2013b)	0.0177	2.1113	0.0135	0.0768	0.0903
Este trabajo	0.0078	0.3142	0.0021	0.0223	0.0244
UNIFAC	0.0056	0.7726	0.0003	0.0315	0.0317
(González et al., 2017)	0.0023	0.2600	0.0003	0.0229	0.0232

(*) Δy se calcula como $\Delta y_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{k=n} |y_{k,i}^{exp} - y_{k,i}^{theo}|$; ΔT y Δx se calculan de manera análoga.

(**) δ se calcula como $\delta = \Delta x^{aqueous} + \Delta x^{organic}$

Figura 1-5: Diagrama T-x-y para el sistema acetato de isoamilo (iAmAc) + ácido acético (AAc), y diagrama T-x-x para el sistema acetato de isoamilo + agua (W). Los dos diagramas a 101.325 kPa.



(o) – datos experimentales de Stephenson & Stuart (Stephenson and Stuart, 1986) (ELL) y Krokhin (Krokhin, 1967) (ELV). Calculado con los parámetros de: (--) Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b), (—) this work, (••) UNIFAC, (·-) González et al. (González et al., 2017).

Tabla 1-9: Errores medios en el cálculo del ELV, utilizando algunos modelos de la literatura, para las fracciones molares y las volatilidades de las mezclas de ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) a 101.325 kPa. Datos experimentales de Krokhin (Krokhin, 1969).

Referencia	$\Delta\alpha^*$		$\delta\alpha$	Δy			δy^{**}
	AAc	iAmOH		AAc	iAmOH	iAmAc	
(Osorio-Viana et al., 2013b)	0.4512	0.2891	0.7403	0.0306	0.0252	0.0273	0.0832
Este trabajo	0.1214	0.1344	0.2559	0.0112	0.0142	0.0107	0.0361
UNIFAC	0.0813	0.0896	0.1709	0.0104	0.0136	0.0105	0.0345
(González et al., 2017)	0.3261	0.2085	0.5346	0.0254	0.0103	0.0257	0.0613

(*) $\Delta\alpha$ se calcula como $\Delta\alpha_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{k=n} |\alpha_{k,i}^{\text{exp}} - \alpha_{k,i}^{\text{theo}}|$; Δy se calcula de manera análoga

(**) $\delta\alpha$ se calcula como $\delta\alpha = \sum_i \Delta\alpha_i$; δy se calcula de manera análoga

En la Tabla 1-11 se contrastan los modelos y los experimentos de Lee & Lin (Lee and Lin, 1999) para el sistema reactivo ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo + agua. Esta comparación es de naturaleza predictiva porque para el ajuste de los parámetros sólo se emplearon datos de equilibrios no reactivos. El problema de la temperatura de burbuja reactiva se resolvió utilizando las fracciones molares transformadas de Ung & Doherty (Ung and Doherty, 1995b). En este caso, la mejor descripción de los datos experimentales se obtiene usando los parámetros ajustados en este trabajo.

Tabla 1-10: Error medio en el cálculo del ELV para las fracciones molares y temperaturas de las mezclas no reactivas de ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa. Datos experimentales de Lee & Lin (Lee and Lin, 1999)

Referencia	$\Delta T/K$	Δy^*				δy^{**}
		AAc	iAmOH	iAmAc	W	
(Osorio-Viana et al., 2013b)	2.38	0.0379	0.0155	0.0414	0.0779	0.1727
Este trabajo	3.70	0.0471	0.0124	0.0307	0.0697	0.1600
UNIFAC	5.02	0.0705	0.0135	0.0364	0.1029	0.2233
(González et al., 2017)	14.50	0.1307	0.0139	0.0322	0.1697	0.3465

(*) Δy se calcula como $\Delta y_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{k=n} |y_{k,i}^{\text{exp}} - y_{k,i}^{\text{theo}}|$

(**) δy se calcula como $\delta y = \sum_i \Delta y_i$

Tabla 1-11: Error medio en el cálculo de las fracciones molares transformadas y las temperaturas utilizando algunos modelos de la literatura para las mezclas de ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa. Datos experimentales de Lee & Lin (Lee and Lin, 1999)

Referencia	$\Delta T/K$	ΔY^*		δY^{**}
		AAc	iAmOH	
(Osorio-Viana et al., 2013b)	3.54	0.0673	0.0645	0.1318
Este trabajo	2.32	0.0571	0.0556	0.1127
UNIFAC	1.39	0.0660	0.0750	0.1411
(González et al., 2017)	5.48	0.0500	0.0892	0.1392

(*) ΔY se calcula como $\Delta Y_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{k=n} |Y_{k,i}^{\text{exp}} - Y_{k,i}^{\text{theo}}|$

(**) δ se calcula como $\delta Y = \sum_i \Delta Y_i$

En resumen, tomando en cuenta las observaciones anteriores, el modelo más equilibrado es el correlacionado en este trabajo. La optimización de parámetros en un escenario con múltiples

objetivos puede resultar (usualmente) en un caso donde no es posible satisfacer simultáneamente todos los objetivos en toda su extensión. Desde la perspectiva de este trabajo (enfocada en el análisis de procesos de destilación), los modelos de Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b) y González et al. (González et al., 2017), son cualitativamente incorrectos. En el primer caso porque el modelo no predice los azeótropos del sistema ternario AAc + iAmOH + iAmAc, y en el segundo caso, porque no hay coherencia entre el ELL y el ELLV para los subsistemas que contienen el par iAmOH-W (e.g. el caso más simple se ilustra en la Figura 1-4). Por otra parte, el modelo UNIFAC es cualitativamente correcto y su principal debilidad es la predicción confiable del equilibrio líquido – líquido. En términos puramente académicos, el modelo UNIFAC proporciona una buena representación del equilibrio de fases para esta mezcla.

En la Tabla 1-12 se presentan las predicciones para los azeótropos (composición y temperatura) usando el modelo NRTL-HOC con los parámetros de la Tabla 1-5 (i.e. los parámetros correlacionados en este trabajo). Este conjunto de puntos singulares (seis azeótropos más cuatro componentes puros) satisface la estructura ilustrada en la Figura 1-1. Las condiciones de los azeótropos se calcularon con la herramienta “Distillation Synthesis” de Aspen Plus® V9. La Tabla 1-12 se refiere al caso no reactivo. La consideración de equilibrio químico elimina la posibilidad de azeótropos en mezclas reactivas que no contienen todas las especies, por lo que, considerando que no existen azeótropos reactivos (ver sección 1.5), los mapas reactivos de curvas de residuo incluyen azeótropos solamente sobre los lados no reactivos del tetraedro.

Tabla 1-12: Composición y temperatura de los azeótropos calculados con el modelo NRTL-HOC y los parámetros en la Tabla 1-5

T/°C	Fracción molar			
	Ácido	Alcohol	Acetato	Agua
93.63	0	0.0836	0.1250	0.7914
93.68	0	0	0.2064	0.7936
94.51	0	0.1826	0	0.8174
130.73	0	0.9043	0.0957	0
132.68	0.2635	0.6528	0.0837	0
132.81	0.2673	0.7327	0	0

Información experimental sobre los equilibrios de las mezclas ternarias W + iAmOH + iAmAc (ELL) y AAc + iAmOH + iAmAc (ELV) podrían completar un grupo de datos más robusto para adecuar el modelo de actividad.

1.4.2 Descripción matemática

En la revisión previa se establecieron las restricciones que los azeótropos imponen sobre la estructura de las curvas de residuo no reactivas y se seleccionaron algunos conjuntos de datos experimentales de la literatura científica con el propósito de correlacionar el modelo de NRTL sujeto a estas restricciones. En lo que sigue se describe la metodología para el cálculo de los parámetros del modelo.

El cálculo de los parámetros se interpreta como una regresión en el sentido de los mínimos cuadrados aplicada sobre la función en la Ecuación (1.3):

$$F = \sum_j \lambda_j f_j \quad (1.3)$$

El contador (llamado j) en la suma se refiere a un grupo de datos experimentales (i.e. una fila en la Tabla 4) que puede ser del tipo de ELV o ELL. Las comparaciones entre los datos experimentales y las predicciones del modelo se realizan en función de cálculos estándar en termodinámica: el flash isotérmico para el ELL y el punto de burbuja para el ELV. De acuerdo con esto, la Ecuación (1.4) se utiliza con conjuntos con datos de ELL y la Ecuación (1.5) para conjuntos con datos de ELV. Para los datos experimentales de Krokhin (Krokhin, 1969, 1967), sólo la volatilidad relativa (α) fue usada como variable de comparación porque los datos de Krokhin son del tipo y - x .

$$f_j^{\text{LL}} = \frac{1}{n_j} \sum_{k=1}^{k=n_j} \sum_{i=1}^{i=c-1} \left(s_{k,i,\text{theo}}^j - s_{k,i,\text{exp}}^j \right)^2 + \frac{1}{n_j} \sum_{k=1}^{k=n_j} \sum_{i=1}^{i=c-1} \left(x_{k,i,\text{theo}}^{j,\text{aqueous}} - x_{k,i,\text{exp}}^{j,\text{aqueous}} \right)^2 \quad (1.4)$$

$$f_j^{\text{LV}} = \frac{1}{n_j} \sum_{k=1}^{k=n_j} \sum_{i=1}^{i=c-1} \left(\alpha_{k,i,\text{theo}}^j - \alpha_{k,i,\text{exp}}^j \right)^2 + \frac{1}{n_j} \sum_{k=1}^{k=n_j} \left(T_{k,\text{theo}}^j - T_{k,\text{exp}}^j \right)^2 \quad (1.5)$$

Desde un punto de vista cualitativo, las ecuaciones anteriores indican las siguientes comparaciones: la selectividad (s) y las fracciones molares del líquido (nombradas x con superíndices “aqueous” en la Ecuación (1.4)) para el ELL; la temperatura (T) y las volatilidades (α) para el ELV. Los factores de peso (λ) pueden seleccionarse o calcularse. En el problema clásico de los mínimos cuadrados (PMC), las funciones de peso se fijan en algún valor conveniente (e.g. $\lambda=1$ en la formulación más simple del PMC (Deming, 1964; Sands, 1974)). En la formulación general del PMC las funciones de peso se calculan para minimizar F . Debido a que esta minimización en

términos de λ es una tarea compleja y costosa computacionalmente, la práctica común consiste en “pesar” manualmente (i.e. incrementando el valor de λ) algún subconjunto de datos para mejorar las predicciones sobre éste.

Los factores de peso (λ) se eligieron en forma normalizada (i.e. $\sum\lambda=1$, $0<\lambda<1$), tal que (en una primera mirada) pueden ser interpretados como un porcentaje de contribución al valor de F en la Ecuación (1.3). La implementación práctica de este concepto utiliza el siguiente cambio de variable:

$$\lambda_j = \frac{W_j}{\sum W_j}, \quad W_j > 0 \quad (1.6)$$

Los valores “sintonizados” de los factores de peso (W_j) para los parámetros correlacionados en este trabajo se presentan en la Tabla 1-13.

Tabla 1-13: Valores sintonizados para los factores de peso (W_j) asociados con los parámetros en la Tabla 1-5

Subsistema y referencia	Detalles	n [*]	W _j
AAc-iAmOH, (Krokhin, 1969)	VLE, y-x	9	1
AAc-iAmOH, (Krokhin, 1967)	Azeótropo binario, T-x-y	1	1
AAc-iAmAc, (Bastidas, 2015)	VLE, T-x-y	9	3
W-iAmOH, (Cho et al., 1984)	VLE+VLLE, T-x-y	29	10
W-iAmOH, (Stephenson and Stuart, 1986)	LLE (273 K -363 K), T-x-x	10	10
W-iAmAc, (Stephenson and Stuart, 1986)	LLE (273 K – 363 K), T-x-x	10	100
W-AAc-iAmOH, (Piha et al., 2007)	LLE (293.15 K), x-x	10	3
AAc-iAmOH-iAmAc, (Krokhin, 1969)	Azeótropo ternario, T-x-y	1	2
AAc-iAmOH-iAmAc, (Krokhin, 1969)	VLE, y-x	36	3
AAc-iAmOH-iAmAc-W, (Lee and Lin, 1999)	VLE, T-x-y	49	2

(*) n es el número de puntos experimentales en el subsistema

Los parámetros binarios del modelo NRTL se consideraron dependientes de la temperatura a través de la siguiente relación típica:

$$\tau_{i,m} = A_{i,m} + \frac{B_{i,m}}{T} \quad (1.7)$$

La minimización de la función F en la Ecuación (1.3) utilizando los parámetros de NRTL ($A_{i,m}$ y $B_{i,m}$) como las variables independientes se programó en MATLAB® utilizando la función

“fmincon”. El criterio de convergencia utilizado fue que la norma euclidiana del vector de derivadas fuese menor o igual a 10^{-5} . El algoritmo empleado fue el SQP. Las desviaciones estándar (σ en la Tabla 1-5) son los elementos de la diagonal de la matriz de covarianza (i.e. la matriz hessiana).

Las especificaciones anteriores y el método de solución son similares a los disponibles en la utilidad de optimización de Aspen Plus®; sin embargo, esta utilidad utiliza solamente datos completos de equilibrio (i.e. un punto de equilibrio es caracterizado por las medidas experimentales de la temperatura, presión y composición de las fases en equilibrio) y no es posible manejar con ella datos del tipo y-x (i.e. donde no se conoce la temperatura de equilibrio) como los reportados por Krokhin.

1.5 Equilibrio de fases reactivo

Las reacciones de esterificación están limitadas por el equilibrio. El cálculo y la determinación experimental de la constante de equilibrio resultan importantes en el estudio de los equilibrios de fases reactivos (Okasinski and Doherty, 1997; Toikka et al., 2009). Para la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico el reporte más seguro es proporcionado por Duque et al. (Duque-Bernal et al., 2013) en un estudio sobre la cinética de la reacción homogénea ($KE=4.9$). En un trabajo anterior, Wyczesyany (Wyczesyany, 2009) mostró que la información experimental disponible (en ese momento) sobre el equilibrio químico era contradictoria.

No existe evidencia teórica o experimental sobre la existencia de azeótropos reactivos (Osorio-Viana et al., 2013b) (Lee and Lin, 1999). La única particularidad a este respecto fue señalada por Saha et al. (Saha et al., 2005a), quien reportó que para altas concentraciones de agua existe un azeótropo reactivo (de tipo cinético) de mínimo punto de ebullición. El azeótropo cinético reportado por Saha et al. (Saha et al., 2005a) es algo dudoso. Primero, porque el equipo utilizado por Saha (un destilador diferencial) no puede utilizarse para localizar azeótropos de mínimo punto de ebullición, y segundo, porque en los experimentos de Saha no se observan dos fases líquidas en condiciones donde está claro que el líquido es materialmente inestable (Osorio-Viana et al., 2013b). Por otra parte, este azeótropo cinético dependería del catalizador, y este último aspecto está fuera del alcance de este trabajo.

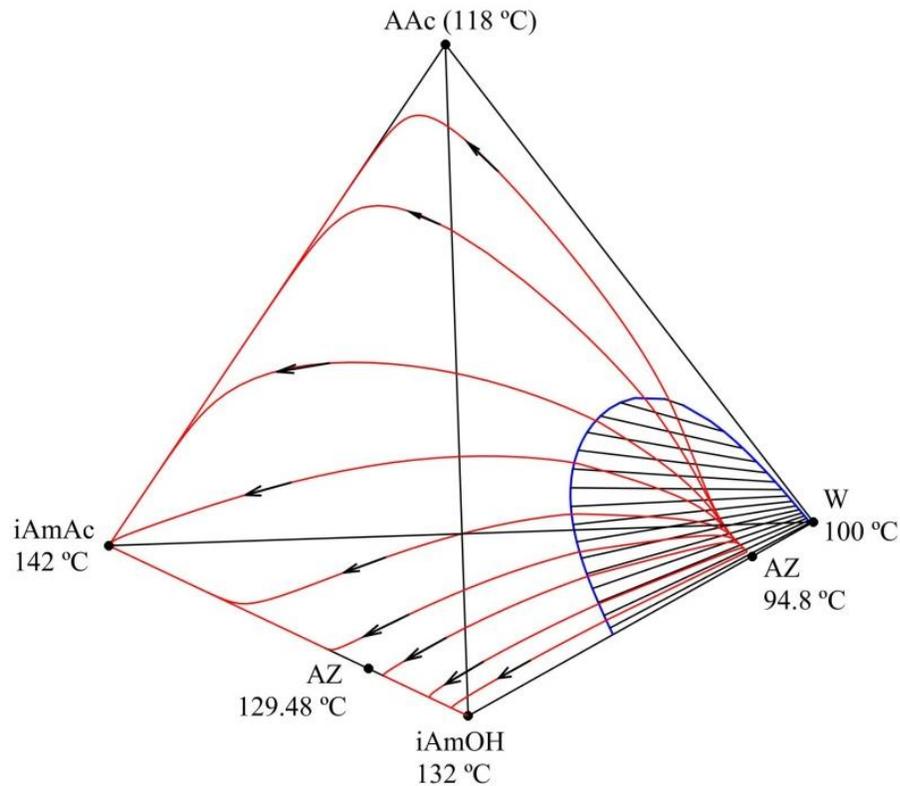
Para el sistema reactivo multicomponente están disponibles los datos T-x-y de Lee & Lin (Lee and Lin, 1999) a 101.325 kPa y los datos T-p-x-y de Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b) en el intervalo de presiones $8.1 \text{ kPa} \leq p \leq 30 \text{ kPa}$. Debido a que este trabajo se enfoca en condiciones cercanas a la presión atmosférica, no se consideraron los datos de Osorio. Es importante subrayar que las restricciones (e.g. la regla de azeotropía) para datos con presión variable son más complicadas porque la localización (y la existencia) de los azeótropos depende de la presión, y consecuentemente la estructura de los mapas de curvas de residuo puede depender también de la presión. En la comparación con el modelo se utilizaron sólo los reportes de Lee & Lin (Lee and Lin, 1999) (ver Tabla 1-11).

La Figura 1-6 muestra el mapa reactivo de curvas de residuo para el sistema cuaternario ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) en el espacio de las fracciones molares para un número de Damköhler $Da=\infty$. Los cálculos se realizaron con el modelo UNIFAC-HOC. Dos azeótropos no reactivos (i.e. localizados sobre los lados no reactivos del tetraedro) sobreviven el efecto de la reacción. Existen dos regiones de destilación con un nodo inestable (el azeótropo agua-alcohol) y dos nodos estables (los componentes puros alcohol isoamílico y acetato de isoamilo). La Figura 1-6 incluye la envolvente líquido – líquido – vapor reactiva (la curva azul) con el fin de localizar la superficie sobre la que ocurre la separación de fases líquidas. El conocimiento cualitativo de la estructura del MCR es importante en la síntesis de procesos de destilación. Por ejemplo, de acuerdo con las trayectorias de las curvas de residuo, es posible, desde el punto de vista termodinámico, un proceso de destilación donde mezclas de ácido acético y alcohol isoamílico se transforman en acetato de isoamilo puro (como producto de fondos) y agua (separada en un decantador como destilado).

La Figura 1-7 muestra el MCR en el espacio de las fracciones molares transformadas. Los cálculos se realizaron con el modelo NRTL-HOC y los parámetros en la Tabla 1-5 (i.e. el modelo ajustado en este trabajo). Las características cualitativas son las mismas que las indicadas para la Figura 1-6. La consistencia topológica para este MCR fue verificada por Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b) aplicando la metodología desarrollada por Doherty (Doherty, 1990). La Figura 1-7 también incluye la binodal LLV reactiva (la curva azul) y la línea de vapor reactiva asociada (curva roja). Estos resultados completan la caracterización termodinámica correspondiente con el modelo ajustado en este trabajo.

Desde un punto de vista cualitativo, para el sistema reactivo, los MCR calculados con los parámetros de González et al (González et al., 2017) son los mismos que los ilustrados en las Figuras 1-6 y 1-7; y los MCR calculados con los parámetros de Osorio et al (Osorio-Viana et al., 2013b) son algo distintos porque el azeótropo iAmOH-iAmAc no se predice con este modelo.

Figura 1-6: Mapa de curvas de residuo en fracción molar para el sistema reactivo ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) calculado con el modelo UNIFAC-HOC a 101.325 kPa. La curva azul es la envolvente reactiva LLV.

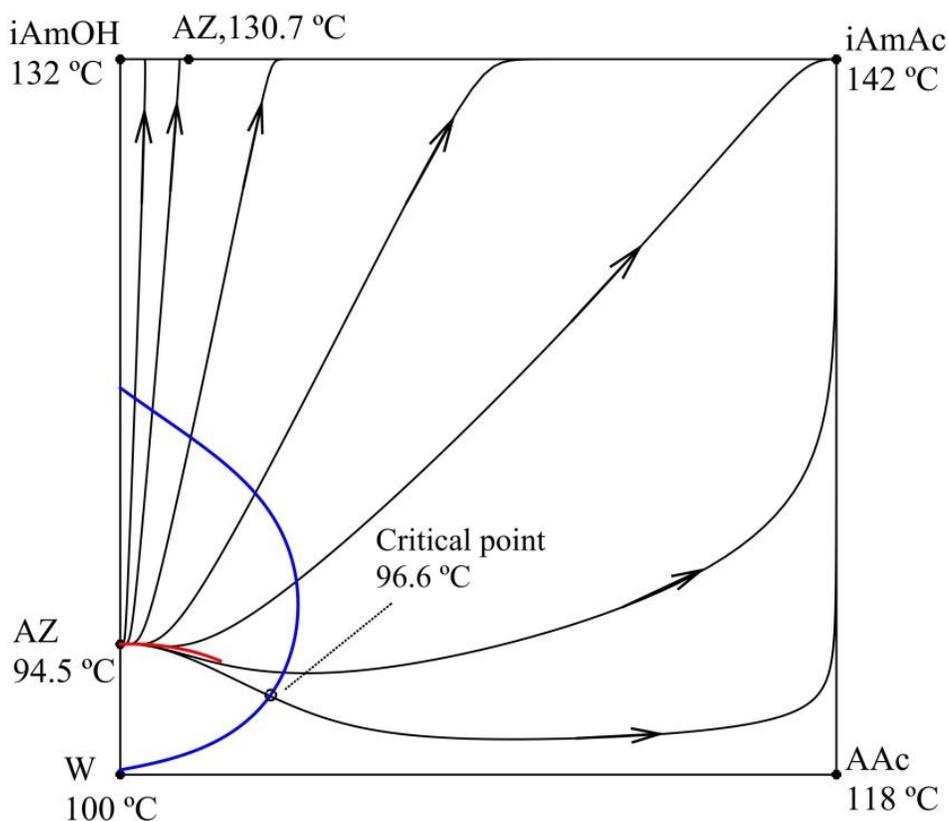


1.6 Ejemplo: proceso de destilación controlado por el equilibrio

Se consideró una versión simplificada del estudio teórico a nivel de planta piloto realizado por González et al. (González et al., 2017). Los cálculos se realizaron en el simulador Aspen Plus® V9 empleando el módulo RADFRAC. La Figura 1-8 muestra una representación esquemática para una columna de destilación reactiva con dos alimentos acoplada con un decantador para el destilado. La columna cuenta con tres secciones: rectificación (etapas 1 a 4, sin incluir el condensador), reacción (etapas 5 a 20) y despojamiento (etapas 21 a 25, incluyendo el rehervidor). Para las especificaciones en la Tabla 1-14, resulta de interés calcular los posibles estados de conversión.

Suponiendo que la reacción de esterificación ocurre en el equilibrio químico (el modelo más simple para la descripción de este proceso reactivo), entonces la planta piloto tiene sólo un grado de libertad. En la práctica la variable manipulada es el calor transferido en el rehervidor, pero en las simulaciones son posibles otras opciones (e.g. el flujo de vapor que ingresa al condensador, el flujo de la fase acuosa desde el decantador, entre otras.).

Figura 1-7: Mapa de curvas de residuo en fracciones molares transformadas para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) calculado con el modelo NRTL ajustado en este trabajo a 101.325 kPa.



La Figura 1-9 muestra los posibles estados de conversión para la configuración del proceso de la Figura 1-8 y especificada en la Tabla 1-14. El diagrama de la izquierda considera la relación molar entre el flujo de vapor y el flujo total de alimentación y el diagrama de la derecha considera el flujo de calor transferido en el rehervidor. Es interesante observar que existe un estado de mínima conversión (diferente de cero) predicho por todos los modelos usados, y cerca de este mínimo existen múltiples soluciones para los estados estacionarios (i.e. la multiplicidad es 2). Este es un ejemplo típico donde el modelo de equilibrio de fases se requiere en los siguientes cálculos: a)

ELV reactivo en la sección reactiva; b) ELV en las secciones de rectificación y despojamiento; c) ELL en el decantador.

Figura 1-8: Columna de destilación reactiva con dos puntos de alimentación y asistida por un decantador de cima

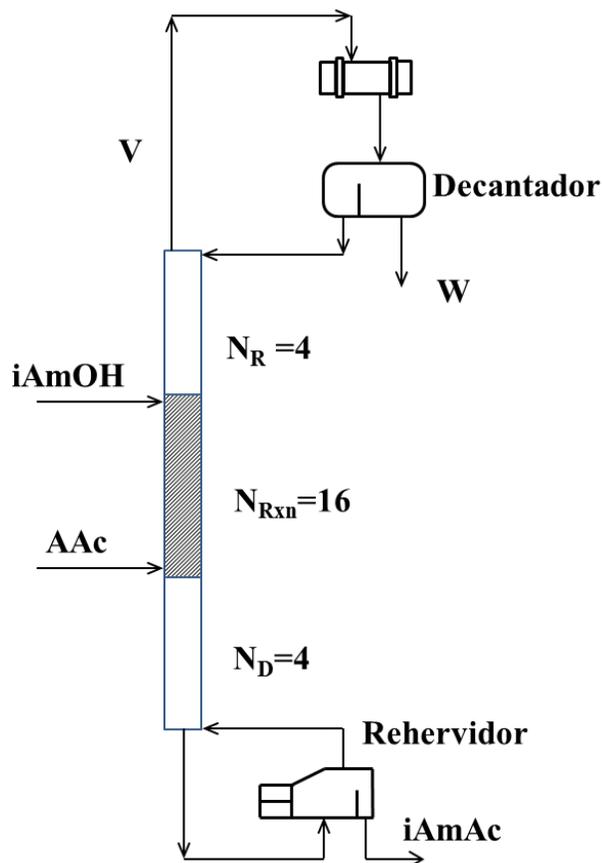
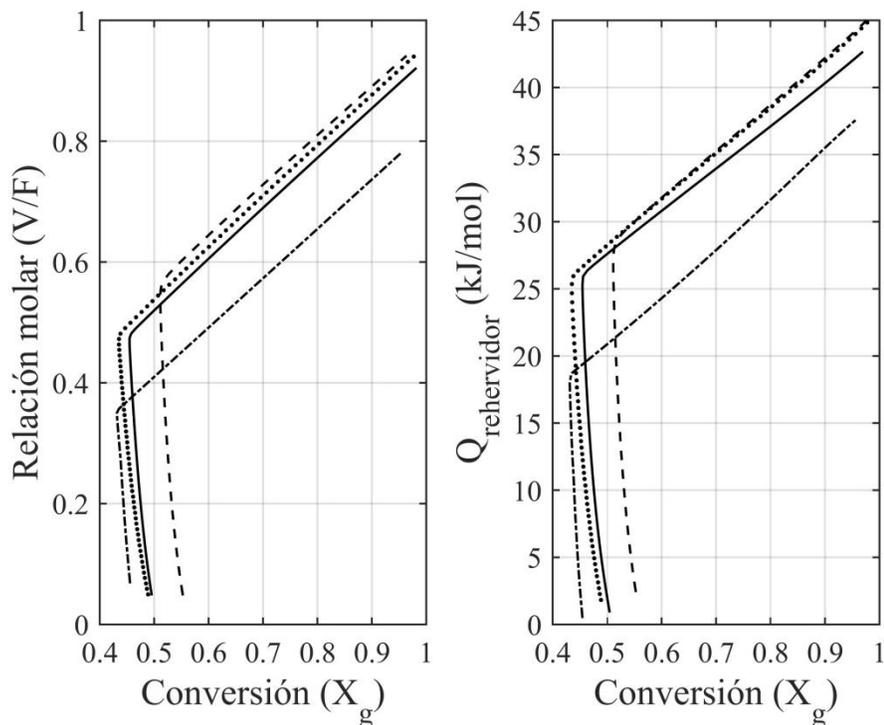


Tabla 1-14: Especificaciones de proceso para la planta en la Figura 1-8

Parámetro	Valor
p / kPa	101.325
Número de etapas	25
Etapas reactivas (equilibrio químico)	5-20
Temperatura de alimentación del alcohol (K)	373.15
Etapas de alimentación del alcohol	3
Temperatura de alimentación del ácido (K)	373.15
Etapas de alimentación del ácido	13
Relación molar de alimentación (ácido/alcohol)	1

Figura 1-9: Posibles estados de conversión para el proceso de destilación reactiva representado en la Figura 1-8 y especificado en la Tabla 1-14.



Calculado con los parámetros de: (--) Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b), (—) este trabajo, (··) UNIFAC, (-·-) González et al. (González et al., 2017).

1.7 Conclusiones del capítulo 1

Se presentó la caracterización termodinámica de los planos de fases (reactivos o no reactivos) para las mezclas cuaternarias de ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo + agua. Se correlacionó un nuevo conjunto de parámetros para el modelo de actividad NRTL utilizando información experimental publicada en la literatura científica para los equilibrios líquido – vapor y líquido – líquido. Este modelo explica una mayor cantidad de datos que los modelos actuales y puede emplearse en cálculos de destilación reactiva, tales como los relacionados con la síntesis y el diseño conceptual.

2. Esterificación directa del aceite de fusel en una columna de destilación reactiva acoplada con un decantador de cabeza

2.1 Resumen

En este capítulo se investiga la esterificación directa del ácido acético con aceite de fusel (AF) utilizando una columna de destilación reactiva asistida por un decantador de cabeza. El AF es considerado como una mezcla de etanol + agua + alcohol isoamílico y el modelo aplicado es el de equilibrio total (equilibrio de fases y equilibrio químico simultáneos para las secciones reactivas de las columnas de destilación) con dos reacciones de esterificación.

Utilizando las fracciones molares transformadas de Ung y Doherty (Ung and Doherty, 1995b, 1995c) se encuentra que el equilibrio de fases reactivo (y en particular las curvas de residuo reactivas) se puede representar en un poliedro con cinco caras y seis vértices (un vértice para cada componente puro). Este poliedro se puede desarrollar en tres caras cuadradas reactivas (una por cada reacción de esterificación y otra para la reacción de transesterificación asociada) y dos caras triangulares no reactivas.

Los tres subsistemas cuaternarios reactivos son analizados utilizando las curvas de residuo (CR) reactivas y no reactivas. Se localizan los azeótropos y se describen las regiones de destilación. Este conocimiento es importante porque los productos de destilación de la esterificación directa del AF pueden llegar a estar localizados sobre estas caras reactivas.

En este capítulo se considera como objeto de estudio teórico la planta piloto descrita por González (González et al., 2017) y se analizan las posibilidades de transformación del aceite de fusel. Se encontró que un proceso con recirculación parcial de la fase orgánica puede convertir el 99% del ácido acético y recuperar el 99% del acetato de isoamilo como producto de fondos. Procesos con la recirculación completa de la fase orgánica tienen una conversión máxima inferior al 100%.

2.2 Contexto

Desde un punto de vista cualitativo enfocado en el análisis de procesos de destilación, el aceite de fusel (AF) puede considerarse como una solución de etanol + agua + alcohol isoamílico (Ferreira et al., 2013; Patil et al., 2002). Esta puede ser una representación bastante buena para el AF producido realmente en algunos ingenios en Colombia (Montoya et al., 2016). Una composición representativa se presenta en la Tabla 2-1 con el fin de tener una idea sobre las proporciones entre las masas (o las moles).

Tabla 2-1: Composición representativa del aceite de fusel (Ferreira et al., 2013). La temperatura normal de ebullición del AF es 87.4 °C.

Compuesto	% molar	% másico	T ^{sat} (°C)
Etanol	24.9	24.0	78.3
Agua	42.5	16.0	100.0
Alcohol isoamílico	32.6	60.0	132.05

Tomando en cuenta la descripción anterior, se consideran dos reacciones de esterificación (Ecuaciones (2.1) y (2.2)) ocurriendo simultáneamente. La Tabla 2-2 presenta el grupo de componentes que participan en el sistema que se obtiene por la esterificación directa del AF. En la Tabla 2-3 se muestran las 15 combinaciones binarias posibles para los componentes reportados en la Tabla 2-2.



En el régimen cinético toma lugar (en forma independiente) la reacción de transesterificación entre el acetato de isoamilo y el alcohol etílico (según la estequiometría de la Ecuación (2.3)). Se sabe que las reacciones de transesterificación son mucho más lentas que las reacciones de esterificación asociadas (Patidar and Mahajani, 2012) y no suelen considerarse en el estudio de procesos de destilación reactiva para la esterificación de mezclas de alcoholes (Lee et al., 2009) (Wu et al., 2013b) (Wu et al., 2013a). En el caso límite del equilibrio químico la reacción de transesterificación (Ecuación (2.3)) resulta linealmente dependiente y los cambios en las propiedades por efecto de la reacción pueden obtenerse a partir de los cambios en las propiedades ocasionados por las dos reacciones de esterificación (Ecuaciones (2.1) y (2.2)). Por ejemplo, es fácil demostrar que las constantes de equilibrio químico se relacionan según la Ecuación (2.4), o lo

que es lo mismo, que los cambios estándar en la energía libre de Gibbs por efecto de la reacción se relacionan según la Ecuación (2.5).



$$K_{E3} = \frac{K_{E1}}{K_{E2}}, \quad (2.4)$$

$$\Delta G_{rxn,1}^0 - \Delta G_{rxn,2}^0 = \Delta G_{rxn,3}^0, \quad (2.5)$$

Tabla 2-2: Grupo de componentes que participan en el sistema que se obtiene por la esterificación directa del aceite de Fusel

Nombre	Formula semidesarrollada	T ^{sat} (°C)*	Alias
Acetato de etilo	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	77.15	EtAc
Etanol	OHCH ₂ CH ₃	78.3	EtOH
Agua	HOH	100	W
Ácido acético	CH ₃ COOH	118	AAc
3-metil-1-butanol	OHCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	132.05	iAmOH
Acetato de isoamilo	CH ₃ COOCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	142	iAmAc

* Las temperaturas de los componentes puros se tomaron de Horsley (Horsley, 1973)

Resumiendo, en una perspectiva general, se trata de un sistema con seis componentes y dos reacciones químicas. En fracción molar (o fracción másica) el espacio de composiciones tiene cinco dimensiones. El número de dimensiones se puede reducir en dos utilizando las fracciones molares transformadas de Ung y Doherty (Ung and Doherty, 1995b, 1995c). Para un sistema con seis componentes y dos reacciones químicas, el número de coordenadas transformadas independientes es igual a tres. Por lo tanto, las líneas de residuo reactivas se pueden representar en un espacio de tres dimensiones. Los aspectos teóricos en lo relacionado con las fracciones molares transformadas pueden consultarse en: (Ung and Doherty, 1995a, 1995b, 1995c, 1995d; Wasylkiewicz and Ung, 2000).

Las fuentes de la información para los parámetros binarios del modelo de actividad NRTL (Renon and Prausnitz, 1968) se presentan en la Tabla 2-3. Los parámetros se compilaron, en primer lugar, en función de los subsistemas reactivos de manera individual (i.e. las dos reacciones de esterificación), y, en segundo lugar, en función de las interacciones adicionales que tienen lugar cuando las reacciones ocurren simultáneamente. Para la síntesis de acetato de etilo se eligió el

conjunto de parámetros reportado por Tang et al. (Tang et al., 2003) y para la síntesis de acetato de isoamilo se seleccionó el conjunto calculado en este trabajo en el Capítulo 1.

Tabla 2-3: Origen de los parámetros binarios del modelo NRTL para representar la esterificación directa del aceite de fusel

EtAc	--					
EtOH	1	--				
W	1	1	--			
AAc	1	1	1	--		
iAmOH	5	7	2	2	--	
iAmAc	4	6	2	2	3	--
	EtAc	EtOH	W	AAc	iAmOH	iAmAc

¹ Parámetros reportados por Tang et al (Tang et al., 2003)

² Parámetros calculados en este trabajo en función del modelo termodinámico para la síntesis de acetato de isoamilo por destilación reactiva

³ Parámetros reportados por Rojas et al (Rojas et al., 2016)

⁴ Parámetros reportados por Sánchez et al (Sánchez et al., 2019)

⁵ Parámetros calculados a partir de los datos reportados por Savescu et al (Savescu et al., 1997)

⁶ Parámetros calculados a partir de los datos reportados por Perelygin y Volkov (Perelygin and Volkov, 1971)

⁷ Parámetros calculados a partir de los datos reportados por Duran et al (Durán et al., 2013)

2.3 Descripción geométrica del sistema global

Utilizando la definición de las fracciones molares transformadas (Ung and Doherty, 1995b, 1995c) y eligiendo como componentes de referencia el agua (W) y el acetato de isoamilo (iAmAc) se tienen las siguientes ecuaciones para las variables transformadas:

$$X_{\text{EtOH}} = x_{\text{EtOH}} + x_{\text{W}} - x_{\text{iAmAc}}, \quad (2.6)$$

$$X_{\text{iAmOH}} = x_{\text{iAmOH}} + x_{\text{iAmAc}}, \quad (2.7)$$

$$X_{\text{AAc}} = x_{\text{AAc}} + x_{\text{W}}, \quad (2.8)$$

$$X_{\text{EtAc}} = x_{\text{EtAc}} - x_{\text{W}} + x_{\text{iAmAc}}, \quad (2.9)$$

En el grupo de Ecuaciones (2.6) a (2.9) las letras minúsculas se refieren a las fracciones molares y las mayúsculas se refieren a las fracciones molares transformadas. Utilizando tres de las cuatro variables transformadas se puede determinar un poliedro con cinco caras (ver la Figura 2-1). Las

curvas de residuo del sistema están definidas solamente en el volumen fijado por el poliedro y se calculan integrando las siguientes tres ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{dX_i}{d\tau} = X_i - Y_i, \quad i = \text{EtOH, iAmOH, AAc} \quad (2.10)$$

Las fracciones molares transformadas del vapor (Y en la Ecuación (2.10)) y las fracciones molares transformadas del líquido (X en la Ecuación (2.10)) se relacionan a través del grupo de ecuaciones que definen el equilibrio líquido vapor reactivo (ELVR) en el punto de burbuja (Ung and Doherty, 1995a, 1995b). En este trabajo se calculó el mapa de curvas de residuo y se representó en la Figura 2-1. De acuerdo con la figura, existen dos regiones de destilación. En ambas regiones las curvas inician en el azeótropo reactivo EtOH-AAc-EtAc-W (71.4 °C). En una de las regiones las curvas terminan en el acetato de isoamilo (142 °C) y en la otra región terminan en el alcohol isoamílico (132 °C). La ventaja de este tipo de diagramas consiste en que es posible usarlos en forma análoga a los diagramas triangulares utilizados en el análisis de procesos de destilación o extracción. Por ejemplo, la línea punteada en la Figura 2-1, es una línea de mezclado que representa las mezclas resultantes al mezclar aceite de fusel (punto AF en la Figura) y ácido acético en diferentes proporciones. El punto P0 corresponde a una mezcla con la proporción estequiométrica, el punto P1 corresponde a una mezcla con exceso de ácido acético y el punto P2 corresponde a una mezcla con exceso de AF. En la Figura 2-1 pueden observarse las curvas de residuo que pasan por los puntos P0, P1 y P2. Los puntos P0 y P1 están localizados en la misma región de destilación (la que se llamará región 1) que es diferente de la región donde está localizado P2 (que se llamará región 2). Es posible pasar de la región 2 a la región 1 por la adición de ácido acético. Se concluye entonces que existe una cantidad mínima de ácido tal que el punto de mezcla se localiza en la región 1. En principio, utilizando columnas simples, es necesario destilar en la región 1 para obtener acetato de isoamilo como el producto de fondos (i.e. utilizando una separación indirecta).

Las curvas de residuo en la Figura 2-1 son homogéneas en toda su extensión. No se encontró ningún caso de equilibrio líquido – líquido vapor reactivo para el sistema de seis componentes. La separación de fases sólo tiene lugar en el sistema no reactivo o fuera del equilibrio químico (i.e. en el régimen cinético). Este mismo comportamiento se observa en el subsistema cuaternario EtOH+AAc+EtAc+W (ver [sección 2.4](#)). En consecuencia con esto, el uso de un decantador de cabeza requiere que por lo menos el condensador sea no reactivo. La estabilidad material se

analizó (para cada solución del ELVR) utilizando el algoritmo de Michelsen (Michelsen, 1982; Michelsen and Mollerup, 2004).

La Tabla 2-4 compila los puntos fijos del sistema de seis componentes dividiéndolos en tres categorías: los componentes puros, los azeótropos no reactivos que sobreviven al efecto de las dos reacciones y el azeótropo reactivo del subsistema EtOH+AAc+EtAc+W.

Figura 2-1: Estructura del mapa reactivo de curvas de residuo para el sistema acetato de etilo (ETAC) + etanol (EtOH) + agua (W) + ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) a 101.325 kPa

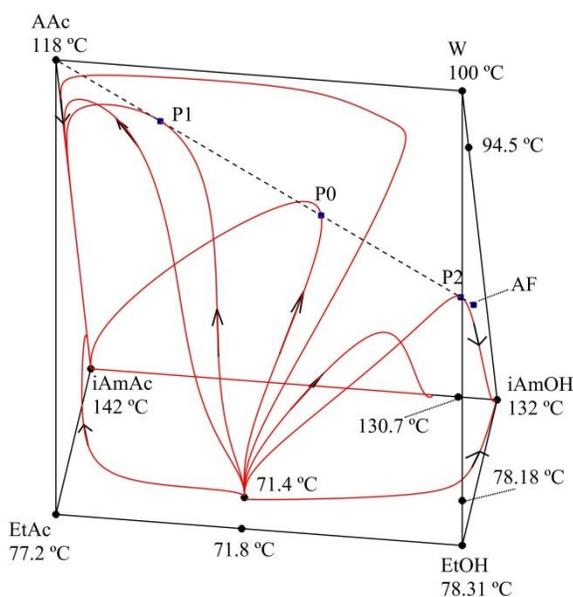


Tabla 2-4: Puntos fijos para el sistema acetato de etilo (ETAC) + etanol (EtOH) + agua (W) + ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) a 101.325 kPa

Tipo	no. comp.	T/°C	Fracción molar					
			EtAc	EtOH	W	AAc	iAmOH	iAmAc
	1	77.20	1	0	0	0	0	0
	1	78.31	0	1	0	0	0	0
	1	100.02	0	0	1	0	0	0
	1	118.01	0	0	0	1	0	0
	1	132	0	0	0	0	1	0
	1	142	0	0	0	0	0	1
Azeótropos no reactivos								
hom	2	71.81	0.5429	0.4571	0	0	0	0
hom	2	78.18	0	0.9016	0.0984	0	0	0
het	2	94.51	0	0	0.81740	0	0.18260	0
hom	2	130.73	0	0	0	0	0.9043	0.0957
Azeótropo reactivo								
hom	4	71.37	0.5204	0.4133	0.0504	0.0159	0	0

En la siguiente sección (sección 2.4) se revisa de manera concisa la termodinámica de los tres subsistemas reactivos que aparecen en el poliedro de la Figura 2-1, y en la última sección (sección 2.5) se consideran las configuraciones básicas que sugieren los mapas de curvas de residuo para la planta piloto estudiada por González et al. (González et al., 2017).

2.4 Caracterización termodinámica de los subsistemas reactivos constituyentes

El desarrollo geométrico del poliedro en la Figura 2-1 (i.e. el espacio de fracciones molares en variable transformada) produce tres caras cuadradas reactivas y dos caras triangulares no reactivas. Esta sección describe los mapas de curvas de residuo de los tres subsistemas cuaternarios (i.e. las caras cuadradas del poliedro) con el propósito de interpretarlos desde el punto de vista de la destilación. Estos subsistemas son:

- a) Esterificación del ácido acético con alcohol etílico
- b) Esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico
- c) Reacción de transesterificación entre el etanol y el acetato de isoamilo

2.4.1 Esterificación del ácido acético con etanol

Para describir este subsistema en función de las fracciones molares transformadas (Ung and Doherty, 1995b, 1995c) se eligió como componente de referencia el acetato y se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

$$X_{AAc} = x_{AAc} + x_{EtAc}, \quad (2.11)$$

$$X_{EtOH} = x_{EtOH} + x_{EtAc}, \quad (2.12)$$

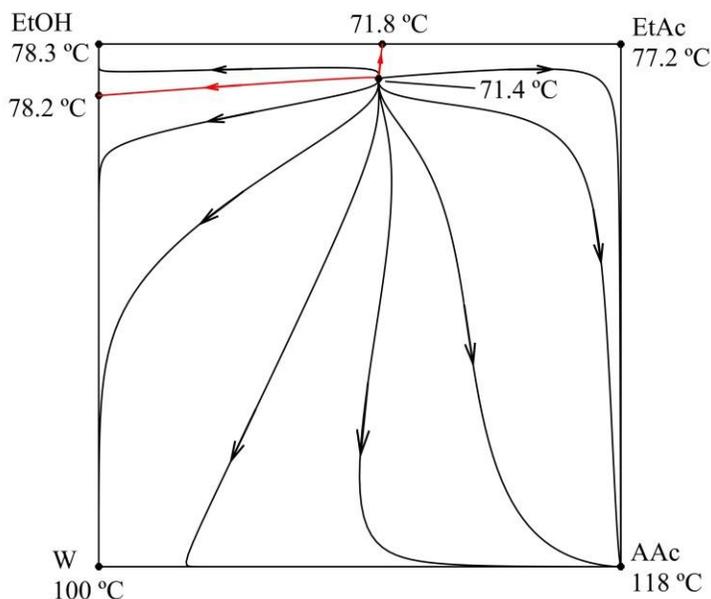
$$X_W = x_W - x_{EtAc}, \quad (2.13)$$

Se trata de un subsistema con cuatro componentes y una reacción química que resulta en una situación con dos grados de libertad. Dos de las tres Ecuaciones (2.11) a (2.13) son independientes. Eligiendo como independientes las Ecuaciones (2.11) y (2.12) se determinó que el espacio de composiciones transformadas es un cuadrado (Ver Figura 2-2) y se calculó el mapa de curvas de residuo reactivas resolviendo las Ecuaciones (2.14):

$$\frac{dX_i}{d\tau} = X_i - Y_i, \quad i = EtOH, AAc \quad (2.14)$$

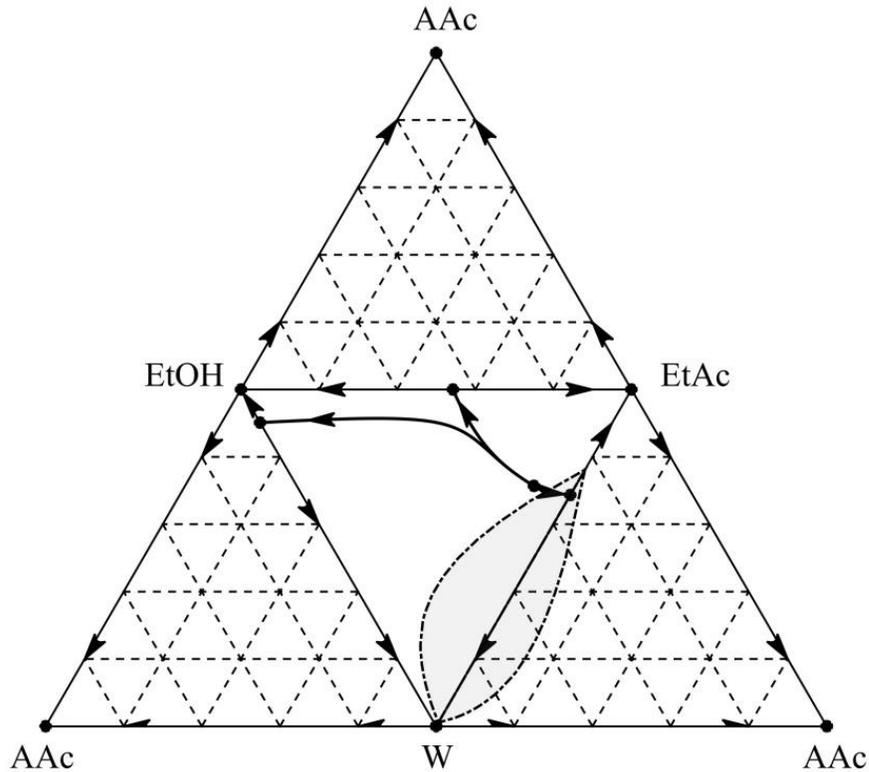
Las curvas de residuo en la Figura 2-2 son completamente homogéneas aunque la versión no reactiva de las mismas presenta subregiones de solubilidad parcial (Ver Figura 2-3). Es importante observar que los productos de la reacción son puntos silla de las curvas de residuo y en consecuencia no son productos de destilación en columnas simples.

Figura 2-2: Estructura del mapa reactivo de curvas de residuo para el sistema ácido acético (AAc) + etanol (EtOH) + acetato de etilo (EtAc) + agua (W) a 101.325 kPa



La estructura del diagrama en la Figura 2-2 se encuentra bastante comprobada (Okasinski and Doherty, 1997) (Kenig et al., 2001) y la existencia del azeótropo reactivo se extiende hasta el régimen cinético. Por ejemplo, Orjuela et al. (Orjuela et al., 2016) calcularon el mapa de curvas de residuo para un número de Damköhler $Da=0.1$ y encontraron una estructura cualitativamente similar a la presentada la Figura 2-2. Para claridad puede establecerse que la Figura 2-3 corresponde con el MCR para $Da=0$ (i.e. no procede la reacción química) y la Figura 2-2 corresponde con el MCR para grandes valores de Da (i.e. la condición de equilibrio químico se representa con $Da=\infty$). Lo que parece importante aquí es que las separaciones directas donde el destilado es el azeótropo reactivo dan lugar a las secuencias de destilación más conocidas (Orjuela et al., 2016). La constante de equilibrio químico se tomó independiente de la temperatura como $K_x=4$ (en el intervalo de 60 °C a 85 °C) (Arnikar et al., 1970) lo que concuerda con el trabajo más reciente de Golikova et al. (Golikova et al., 2017).

Figura 2-3: Estructura del mapa de curvas de residuo para el sistema ácido acético (AAc) + etanol (EtOH) + acetato de etilo (EtAc) + agua (W) a 101.325 kPa

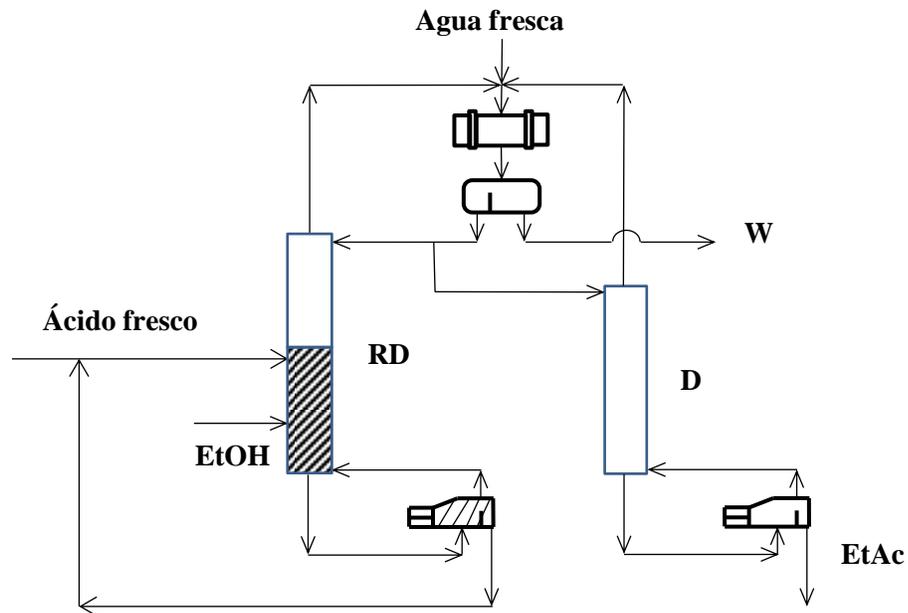


La Tabla 2-5 compila los puntos fijos del sistema. El acetato de etilo es un nodo estable del subsistema ternario EtAc+W+EtOH (ver Figura 2-3). Esto sugiere que un proceso que agote el ácido acético puede generar como producto destilación el acetato de etilo. Por ejemplo, este concepto se utiliza para sintetizar el proceso de destilación reactiva más conocido para la producción de acetato de etilo (ver la Figura 2-4) (Tang et al., 2005, 2003) (Santaella et al., 2015) (Orjuela et al., 2016). La columna de destilación reactiva (llamada RD en la Figura 2-4) consume todo el ácido acético en un sistema donde el etanol se encuentra en exceso. El destilado de la columna RD se encuentra en la vecindad del azeótropo ternario EtAc+W+EtOH y al mezclarse con agua proporciona la posibilidad de utilizar el decantador de cima cuyos productos de decantación se localizan en diferentes regiones de destilación (Orjuela et al., 2016). Se reportan dos conjuntos de fracciones molares para el azeótropo reactivo porque la condición de azeotropía reactiva es la igualdad de las fracciones molares transformadas y no la igualdad de las fracciones molares.

Tabla 2-5: Puntos fijos para el sistema ácido acético (AAc) + etanol (EtOH) + acetato de etilo (EtAc) + agua (W) a 101.325 kPa

Tipo	no. comp.	T/°C	Fracción molar			
			EtAc	EtOH	W	AAc
	1	77.20	1	0	0	0
	1	78.31	0	1	0	0
	1	100.02	0	0	1	0
	1	118.01	0	0	0	1
Azeótropos no reactivos						
hom	3	70.09	0.6073	0.1069	0.2858	0
het	2	70.37	0.6869	0	0.3131	0
hom	2	71.81	0.5429	0.4571	0	0
hom	2	78.18	0	0.9016	0.0984	0
Azeótropo reactivo						
hom	4	71.37	0.5204	0.4133	0.0504	0.0159
			0.5353	0.3984	0.0653	0.0009

Figura 2-4: Proceso de destilación reactiva para la síntesis de acetato de etilo



2.4.2 Esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico

De manera análoga a la manipulación en variable transformada realizada sobre la reacción de esterificación del ácido acético con etanol, se eligió como componente de referencia el acetato y se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

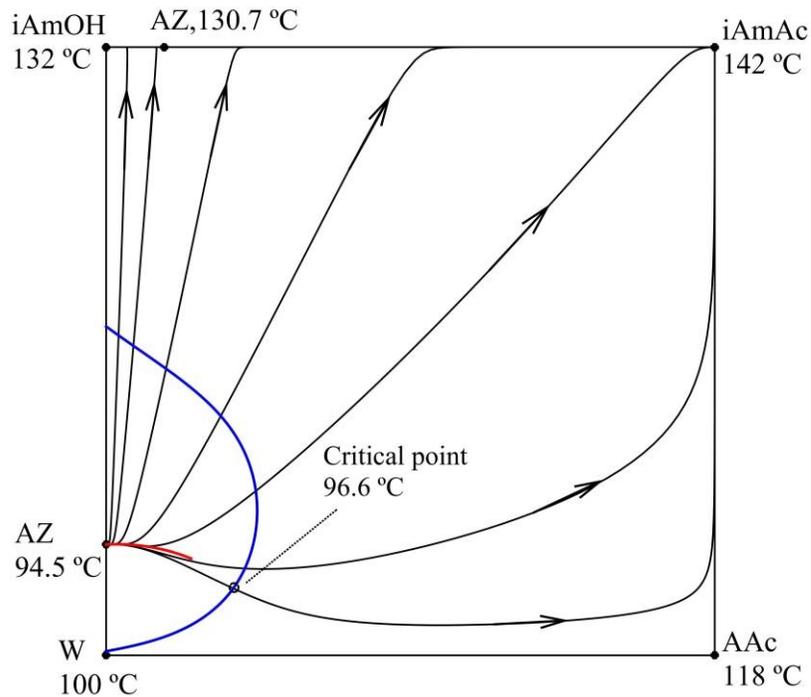
$$X_{AAc} = x_{AAc} + x_{iAmAc}, \quad (2.15)$$

$$X_{iAmOH} = x_{iAmOH} + x_{iAmAc}, \quad (2.16)$$

$$X_W = x_W - x_{iAmAc}, \quad (2.17)$$

El MCR reactivo se presenta en la Figura 2-5 y fue descrito en el capítulo 1 en el contexto del ajuste de un modelo termodinámico para la síntesis de acetato de isoamilo por destilación reactiva. El espacio de composiciones contiene una subregión de solubilidad parcial a baja temperatura que sugiere la implementación de un decantador de cima para retirar agua como destilado. Está bastante bien probado que una columna simple o una columna con doble alimentación pueden convertir prácticamente el 100% de un alimento en la proporción estequiométrica dando como productos acetato y agua de alta pureza (Tang et al., 2005) (González et al., 2017). La Figura 2-6 presenta el esquema básico del proceso. La Tabla 2-6 compila los puntos fijos del sistema incluyendo el MCR no reactivo (ver Figura 2-7).

Figura 2-5: Estructura del mapa reactivo de curvas de residuo para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa calculado con el modelo NRTL-HOC



Para el cálculo de las curvas de residuo reactivas la constante de equilibrio químico se tomó independiente de la temperatura como $K_E=4.9$ (en el intervalo de 43 °C a 90 °C) (Duque-Bernal et al., 2013) (Osorio, 2014). En este nivel del análisis es suficiente con una aproximación de K_E .

Tabla 2-6: Puntos fijos para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa calculados con el modelo NRTL-HOC

Tipo	no. comp.	T/°C	Fracción molar			
			w	AAc	iAmOH	iAmAc
	1	100	1	0	0	0
	1	118	0	1	0	0
	1	132	0	0	1	0
	1	142	0	0	0	1
Azeótropos no reactivos						
het	3	93.63	0.7914	0	0.0836	0.1250
het	2	93.68	0.7936	0	0	0.2064
het	2	94.51	0.8174	0	0.1826	0
hom	2	130.73	0	0	0.9043	0.0957
hom	3	132.68	0	0.2635	0.6528	0.0837
hom	2	132.81	0	0.2673	0.7327	0

Proceso de destilación reactiva para la síntesis de acetato de isoamilo

Figura 2-6: Proceso de destilación reactiva para la síntesis de acetato de isoamilo

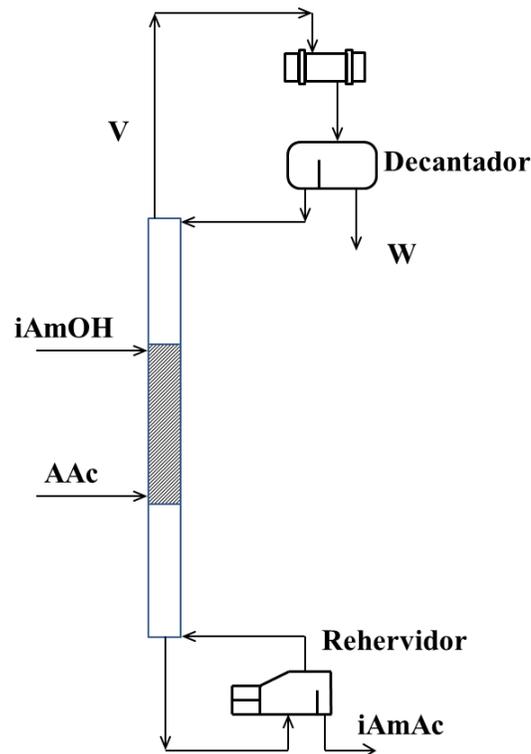
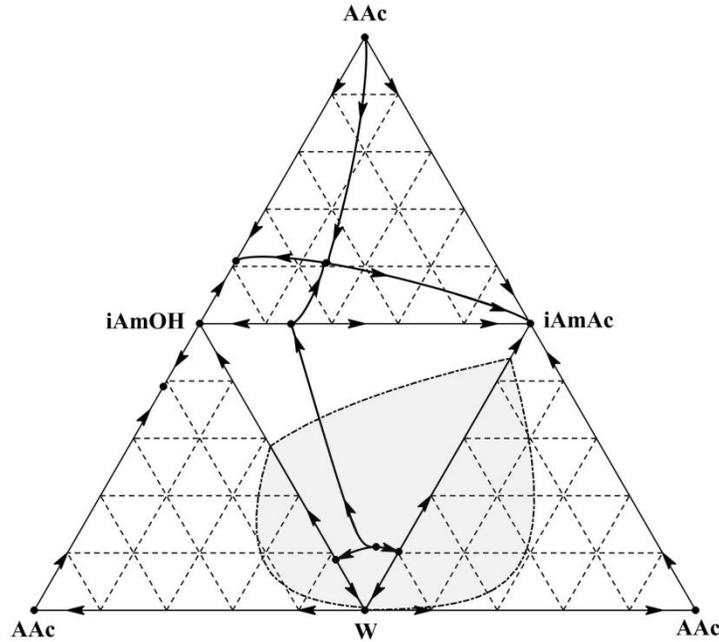


Figura 2-7: Estructura del mapa de curvas de residuo para el sistema ácido acético (AAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + agua (W) a 101.325 kPa calculado con el modelo UNIFAC-HOC



2.4.3 Reacción de transesterificación entre el etanol y el acetato de isoamilo

Como se comentó en la Sección 1, en el caso límite del equilibrio químico, la reacción de transesterificación es dependiente (i.e. la Ecuación (2.3) puede obtenerse con una combinación lineal de las Ecuaciones (2.1) y (2.2)). En este sentido, para este subsistema, desde la perspectiva de este capítulo, resulta de poco interés revisar el proceso de destilación reactiva. Por otra parte, dado que el subsistema binario etanol + acetato de isoamilo es zeotrópico (Perelygin and Volkov, 1971), es más sencillo procesar este binario en columnas de destilación no reactivas y efectuar sólo la separación.

Utilizando como componente de referencia el alcohol isoamílico se obtienen las siguientes ecuaciones para las fracciones molares transformadas:

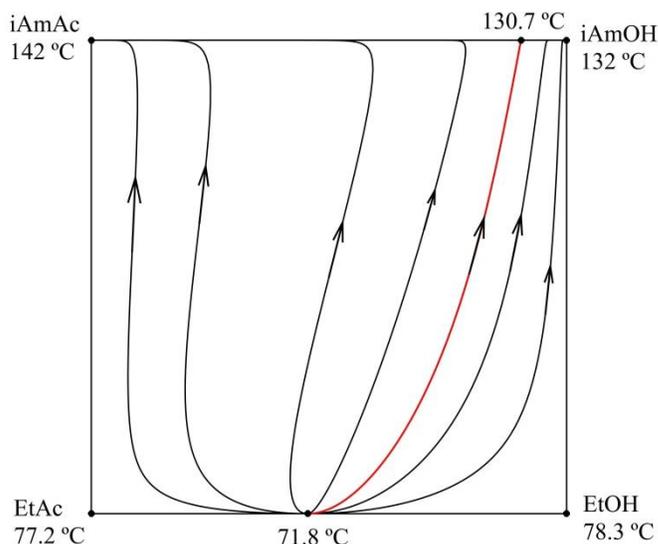
$$X_{\text{EtOH}} = x_{\text{EtOH}} + x_{\text{iAmOH}}, \quad (2.18)$$

$$X_{\text{iAmAc}} = x_{\text{iAmAc}} + x_{\text{iAmOH}}, \quad (2.19)$$

$$X_{\text{EtAc}} = x_{\text{EtAc}} - x_{\text{iAmOH}}, \quad (2.20)$$

El mapa reactivo de curvas de residuo se muestra en la Figura 2-8. Existen dos regiones de destilación. Todas las curvas de residuo se originan en el azeotrópo EtAc+EtOH, un ramillete termina en el acetato de isoamilo y otro ramillete termina en el alcohol isoamílico. Los productos de la reacción se encuentran en diferentes regiones de destilación. Una aproximación de la frontera entre estas regiones corresponde con la curva roja en la Figura 2-8.

Figura 2-8: Estructura del mapa reactivo de curvas de residuo para el sistema etanol (EtOH) + acetato de isoamilo (iAmAc) + acetato de etilo (EtAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) a 101.325 kPa



2.5 Procesos de destilación reactiva en el caso simplificado correspondiente con la suposición de equilibrio químico

2.5.1 Configuración básica de la planta piloto

González et al. (González et al., 2017) realizaron algunos estudios teóricos sobre una planta piloto para la producción de ~ 5 kg/h de acetato de isoamilo. Se trata de una columna de destilación reactiva con la zona de reacción localizada, la posibilidad de dos alimentos y un decantador de cima.

Considerar en el nivel teórico la esterificación directa del ácido acético con aceite de fusel en la planta piloto descrita por González et al. (González et al., 2017) es importante para planear los experimentos reales y establecer las posibilidades de procesamiento en una columna con dos productos de destilación asistida por un decantador de cima. La configuración básica corresponde

con la Figura 2-9 y se especifica en la Tabla 2-7. Algunos experimentos computacionales permitieron observar que la conversión del ácido aumenta cuando el alimento ingresa en los platos inferiores de la columna y cuando los reactivos ingresan al mismo plato (o ingresan mezclados). Por esta razón, las especificaciones de la Tabla 2-7 indican un único punto de alimentación al final de la sección reactiva. El flujo de fondos de la columna de destilación deberá escogerse igual al flujo de alcohol isoamílico alimentado porque el mejor caso corresponde con la conversión total de este alcohol y la recuperación completa de acetato de isoamilo por el fondo. De esta manera, para un alimento especificado el problema queda con un grado de libertad. Para el caso se eligió este grado de libertad como la relación de rehervido. La Figura 2-10 muestra la variación de la conversión de ácido como una función de la relación de rehervido y demuestra que existe una relación de rehervido (aproximadamente 57) que maximiza la conversión (aproximadamente 86%). No es posible con esta estructura de proceso convertir el 100% del ácido y las relaciones de rehervido necesarias para operar cerca del óptimo de conversión son altas. El acetato de etilo producido se encuentra solubilizado en la fase acuosa del decantador y serán necesarias otras operaciones para su recuperación. La configuración básica de la planta piloto da lugar a procesos donde la conversión se encuentra limitada por la remoción de productos.

Figura 2-9: Caso base de la configuración de la planta piloto especificada en la Tabla 2-7

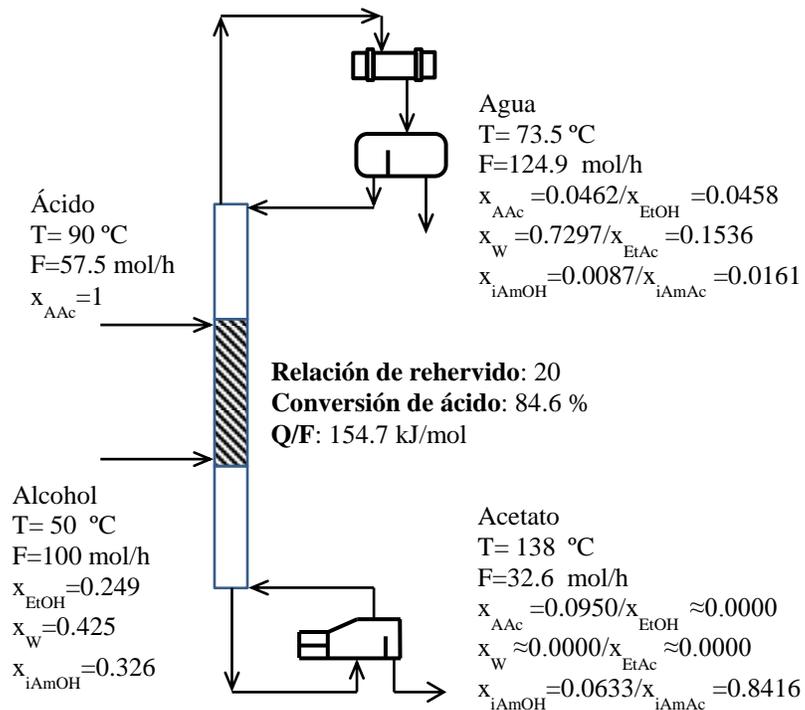
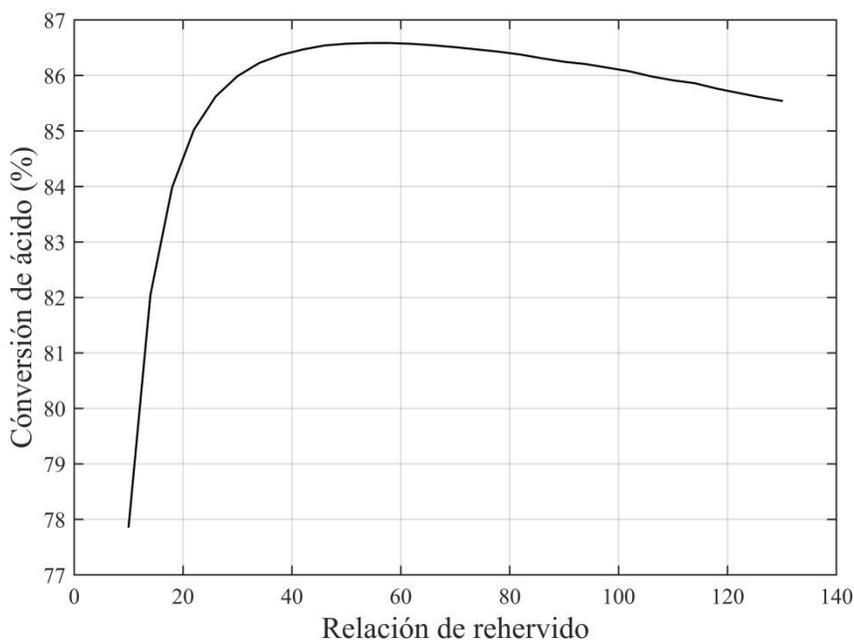


Tabla 2-7: Parámetros de proceso para la planta en la Figura 2-9

Parámetro de proceso	Valor
p / kPa	101.325
Número de etapas	25
Etapas reactivas (equilibrio químico)	5-20
Temperatura de alimentación del AF (°C)	50
Etapas de alimentación del AF	20
Temperatura de alimentación del ácido (°C)	90
Etapas de alimentación del ácido	20
Relación molar de alimentación	1

Figura 2-10: Dependencia de la conversión global ácido con la relación de rehervido para el proceso de la Figura 2-9.

La relación de rehervido está definida como la relación entre el flujo molar de vapor que se retorna a la columna desde el rehervidor y el flujo molar de líquido que se retira como producto desde el rehervidor.

2.5.2 Configuración de la planta piloto con recirculación parcial de la fase orgánica

Al recircular parcialmente la fase orgánica proveniente del decantador, se retiran parcialmente los productos de la reacción del sistema global y se desplaza el equilibrio químico aumentando la

conversión de ácido. Es posible convertir el 100% de ácido con una estructura de proceso como la de la Figura 2-11. El problema que persiste es la creación de un tercer producto de destilación de pureza intermedia. No obstante, se trata de la mejor configuración, desde el punto de vista de la conversión y del uso de la energía, para una columna simple de destilación asistida por un decantador de cabeza. La Tabla 2-8 y la Figura 2-11 definen el caso base de esta sección. Para esta estructura de proceso en particular la conversión del 99% se obtiene cuando la relación de reflujo es de aproximadamente 7.8, con una carga térmica en el rehervidor por unidad de masa de material alimentado $Q/F = 262.77$ kJ/mol. Esta estructura deberá completarse con operaciones adicionales para purificar la corriente de acetato de etilo (corriente llamada “ATC2” en la Figura 2-11).

Figura 2-11: Configuración de la planta piloto con la recirculación parcial de la fase orgánica

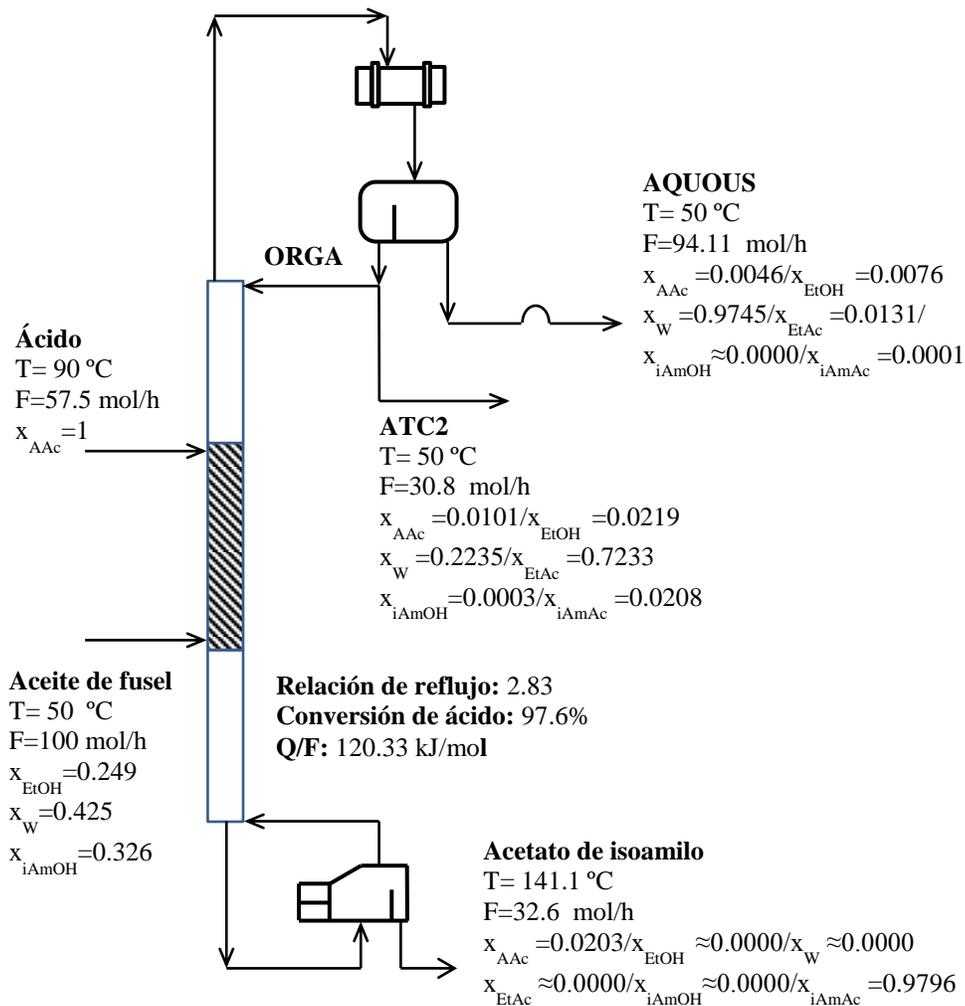


Tabla 2-8: Parámetros de proceso para la planta en la Figura 2-11

Parámetro de proceso	Valor
p / kPa	101.325
Número de etapas	25
Etapas reactivas (equilibrio químico)	5-20
Temperatura de alimentación del AF (°C)	50
Etapas de alimentación del AF	14
Temperatura de alimentación del ácido (°C)	90
Etapas de alimentación del ácido	14
Relación molar de alimentación	1

2.6 Conclusiones del capítulo 2

Los esquemas considerados en este capítulo (ver Figuras 2-9 y 2-11) proporcionan orientación sobre los experimentos a realizar en la planta piloto descrita por González et al. (González et al., 2017) en el contexto del modelamiento de la esterificación directa del ácido acético con aceite de fusel. Los procesos con recirculación parcial de la fase orgánica proveniente del decantador pueden convertir el 99% del ácido acético y recuperar el 99% del acetato de isoamilo. En una sola columna que no tiene la posibilidad de efluentes laterales no es posible obtener acetato de etilo de alta pureza o mezclas binarias de los dos acetatos.

3 Esterificación directa del aceite de fusel: proceso controlado por la cinética y secuencias indirectas

3.1 Resumen

En la primera parte del capítulo se estudia la distribución de productos y los niveles de conversión en la esterificación directa del ácido acético con aceite de fusel para las dos estructuras de proceso consideradas en el capítulo 2 (ver Figuras 2-9 y 2-11). Estas estructuras se describen utilizando una columna de destilación con un núcleo catalítico, acoplada a un decantador de cabeza, desde el cual se recircula en forma completa (o parcial) la fase orgánica. Se removió la consideración de equilibrio químico (empleada en el capítulo anterior) y se utilizó un modelo de etapa de equilibrio controlado por la cinética, con expresiones del tipo Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW), para calcular los estados estacionarios de máxima conversión y máxima recuperación. El esquema con recirculación completa (ver Figura 3-1) se encuentra limitado por la conversión incompleta del etanol y presenta una conversión máxima aproximada de ácido acético del 85%. El esquema con recirculación parcial (ver Figura 3-3) presenta dos estados estacionarios de salida (uno de baja conversión y otro de alta), y puede convertir completamente el alimento estequiométrico (operando en un estado de alta conversión).

En la segunda parte del capítulo se completó la estructura con recirculación parcial utilizando un despojador para deshidratar parcialmente la corriente de acetato de etilo de pureza intermedia. Se consideraron dos alternativas: a) un despojador con decantador desacoplado de la columna reactiva (ver Figura 3-6), y b) un despojador (sin decantador) acoplado a la columna reactiva (ver Figura 3-9). Cada una de estas alternativas presenta un límite superior de pureza para el acetato de etilo en el fondo, siendo más alta la pureza en el segundo caso (aproximadamente 0.99 en fracción másica). La energía requerida por el rehervidor del despojador es comparable (incluso mayor en algunos casos) a la energía utilizada por la columna reactiva (~150 kJ/mol). Esto pone en evidencia el elevado costo energético de la separación de las soluciones de acetato de etilo y agua.

En términos generales el capítulo proporciona elementos para la síntesis de secuencias de destilación simples, correspondientes al enfoque de las separaciones indirectas (i.e. retirando el más pesado por el fondo), fijando las limitaciones termodinámicas y cinéticas a que da lugar el modelo aplicado. Se trata de un enfoque centrado en el análisis de los estados de máxima conversión.

3.2 Contexto

En la representación más simple el aceite de fusel (AF) se describe como una mezcla de etanol + agua + alcohol isoamílico (Ferreira et al., 2013; Patil et al., 2002). Esta puede ser una buena descripción para el AF producido realmente en algunos ingenios (Montoya et al., 2016). Una composición representativa se presenta en la Tabla 3-1 (Ferreira et al., 2013).

Tabla 3-1: Composición representativa del aceite de fusel (Ferreira et al., 2013). La temperatura normal de ebullición del AF es 87.4 °C.

Compuesto	% molar	% másico	T ^{sat} (°C)
Etanol	24.9	24.0	78.3
Agua	42.5	16.0	100.0
Alcohol isoamílico	32.6	60.0	132.05

Se utilizó el modelo de etapa de equilibrio controlado por la cinética, lo cual significa que existen dos suposiciones importantes: a) no hay resistencia al transporte de materia (interno o externo) por difusión sobre el catalizador, lo cual significa que la velocidad de la reacción química controla la velocidad del proceso global, y b) no hay resistencia al transporte sobre las interfases fluidas, por lo que se alcanza el equilibrio de fases en forma homogénea sobre todo el volumen de las fases en contacto. Una medida gruesa de estas dos hipótesis la proporciona el número de Hatta (nombrado “Ha”) y definido como la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de transferencia de masa (Schmidt-Traub and Górak, 2006) (Orjuela et al., 2016). De esta manera, las suposiciones mencionadas describen aproximadamente procesos con números de Hatta bajos ($Ha < 1$). A pesar de la aparente severidad de estas simplificaciones, los procesos de esterificación por destilación catalítica se describen de manera aceptable con este modelo de equilibrio controlado por la cinética (Schmidt-Traub and Górak, 2006).

Para la esterificación del ácido acético con mezclas de alcoholes sobre la resina Amberlyst 15 Patidar y Mahajani (Patidar and Mahajani, 2012) ajustaron un modelo cinético del tipo LHHW que resulta conveniente desde la perspectiva de este capítulo porque: a) toma en cuenta la influencia mutua de las dos reacciones de esterificación sobre las velocidades netas de reacción de las diferentes especies y b) se trata de una resina de intercambio catiónico cualitativamente semejante a la resina Amberlyst 70. Las expresiones de velocidad son las siguientes (Patidar and Mahajani, 2012) (R_1 y R_2 , para las reacciones (3.1) y (3.2), respectivamente):



Las Ecuaciones (3.1) y (3.2) incluyen los calores de reacción. La esterificación con etanol es ligeramente exotérmica ($\Delta H_{\text{rxn}} = -3.6 \text{ kJ/mol}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$) (Golikova et al., 2019), y con alcohol isoamílico es ligeramente endotérmica ($\Delta H_{\text{rxn}} = +5.5 \text{ kJ/mol}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$) (Wyczesany, 2009). Este aspecto termoquímico contribuye a explicar (en parte) por qué las curvas de conversión del etanol en algunos esquemas de proceso (limitados por la remoción de producto) presentan un máximo inferior al 100% (ver Figuras 3-2 y 3-9). Para las reacciones exotérmicas la conversión de equilibrio y la velocidad de reacción cambian en direcciones opuestas con los cambios de temperatura.

$$R_1 = \frac{k_{f,1} a_{\text{AAc}} a_{\text{EtOH}} - k_{b,1} a_{\text{EtAc}} a_{\text{W}}}{\left(1 + \sum_{\forall i} k_{s,i} a_i\right)^2}, \quad (3.3)$$

$$R_2 = \frac{k_{f,2} a_{\text{AAc}} a_{\text{iAmOH}} - k_{b,2} a_{\text{iAmAc}} a_{\text{W}}}{\left(1 + \sum_{\forall i} k_{s,i} a_i\right)^2}, \quad (3.4)$$

Las velocidades específicas siguen la ley de Arrhenius:

$$k_{f,j} = k_{f,j}^0 \exp\left(-\frac{E_{f,j}}{R_g T}\right) \left[=\right] \frac{\text{kmol}}{\text{kg}(\text{cat})\text{-s}}, \quad (3.5)$$

$$k_{b,j} = k_{b,j}^0 \exp\left(-\frac{E_{b,j}}{R_g T}\right) \left[=\right] \frac{\text{kmol}}{\text{kg}(\text{cat})\text{-s}}, \quad (3.6)$$

Las Tablas 3-2 y 3-3 proporcionan los parámetros de este modelo cinético. El modelo toma en cuenta la adsorción de todas las especies con una afinidad por la resina que tiene el siguiente orden $W > EtOH > AAc > iAmOH > EtAc > iAmAc$. Debido a este aspecto, las expresiones de la velocidad (Ecuaciones (3.3) y (3.4)) se encuentran acopladas. A grandes rasgos se observa que la esterificación del ácido acético con etanol es más rápida frente a la esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico.

Los cálculos de este capítulo fueron realizados en el simulador Aspen Plus V.10[®]. Debido a que el módulo RADFRAC, utilizado para destilación reactiva, sólo dispone de plantillas para expresiones de velocidad con la forma de la ley de potencias, se programó una rutina en FORTRAN para calcular las velocidades netas de reacción de acuerdo con las Ecuaciones (3.3) y (3.4). Ejemplos de esta naturaleza son usuales en la literatura (Luyben and Yu, 2008) (Sharifzadeh, 2013). Se utilizó el simulador en el modo “orientado a ecuaciones” (OE) debido a problemas de convergencia en el modo “secuencial”. El modo OE tiene una ventaja característica consistente en la posibilidad de intercambiar una (o varias) variable calculada por una (o varias) variable especificada (conservando los grados de libertad). Usando esta ventaja es posible realizar cálculos que son bastante complicados en el modo secuencial.

El modelo utilizado para el cálculo del equilibrio de fases consta de dos partes: la ecuación de Hayden–O’Connell para el vapor (Hayden and O’Connell, 1975) y el modelo de actividad NRTL de Renon y Prausnitz (Renon and Prausnitz, 1968) para el líquido. Los parámetros necesarios se reportan en el capítulo 2.

Tabla 3-2: Factores pre-exponenciales ($k_{f,j}^0$ y $k_{b,j}^0$) y energías de activación ($E_{f,j}$ y $E_{b,j}$) en las Ecuaciones (3.5) y (3.6) (Patidar and Mahajani, 2012)

j	Reacción	$k_{f,j}^0$ kmol/kg-s	$k_{b,j}^0$ kmol/kg-s	$E_{f,j}$ kJ/kmol	$E_{b,j}$ kJ/kmol
1	$AAc + EtOH \leftrightarrow EtAc + W$	2.9047×10^6	1.0967×10^6	53047	59055
2	$AAc + iAmOH \leftrightarrow iAmAc + W$	2.1835×10^5	9400.7	47341	50739

Tabla 3-3: Constantes de adsorción ($k_{s,i}$) en las Ecuaciones (3.3) y (3.4) (Patidar and Mahajani, 2012)

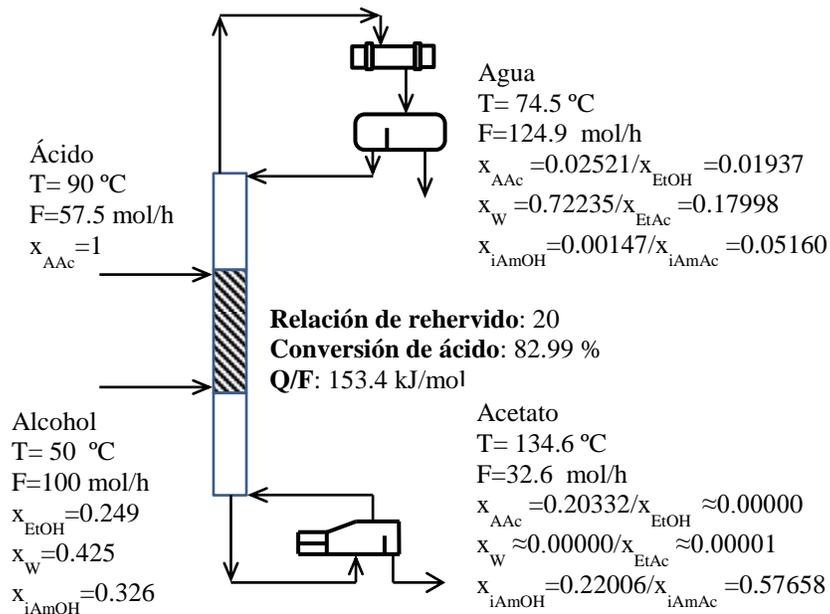
i	AAc	EtOH	EtAc	W	iAmOH	iAmAc
$k_{s,i}$	4.52	6.42	1.95	9.03	2.56	0.29

3.3 Configuraciones posibles en la planta piloto descrita por González et al. (González et al., 2017)

3.3.1 Recirculación de la fase orgánica

El esquema de proceso inicial corresponde a la estructura con recirculación completa de la fase orgánica estudiada en el Capítulo 2 (ver Figura 3-1). La diferencia en el conjunto de especificaciones (ver Tabla 3-4) radica en la especificación de la masa de catalizador en cada etapa reactiva, que es necesaria en la situación actual. Nótese que (en principio) se están estudiando los posibles productos de destilación en una planta piloto de dimensiones conocidas donde la masa de catalizador (y su distribución) es conocida (González et al., 2017) (Bastidas, 2015). Para las condiciones de la Tabla 3-4 el modelo queda con un grado de libertad (el cual se eligió como la relación de rehervido para fijar el caso base de la Figura 3-1).

Figura 3-1: Esquema de la planta piloto con recirculación completa de la fase orgánica. Ver especificaciones en la Tabla 3-3



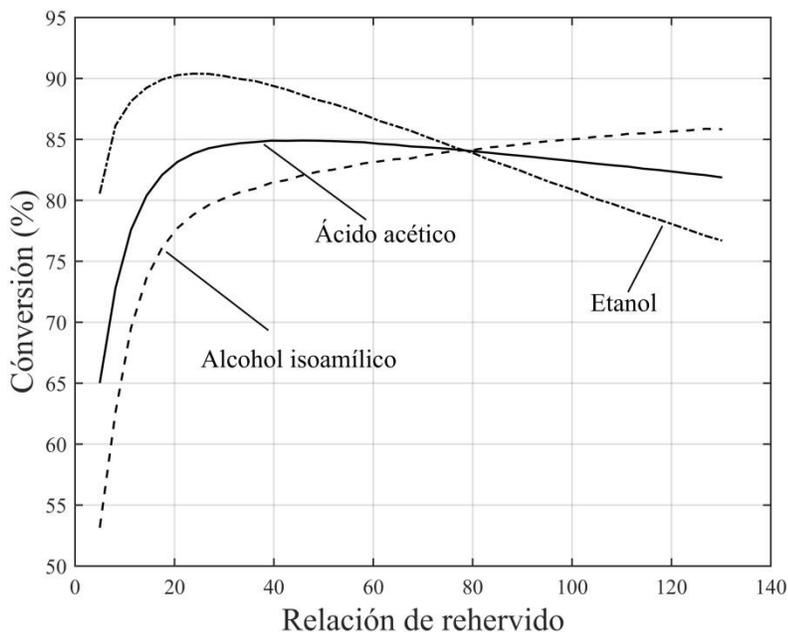
La Figura 3-2 muestra la variación de la conversión global para los tres reactivos en función de la relación de rehervido (i.e. la relación entre el flujo de vapor y el flujo de líquido en un rehervidor parcial) para el esquema de proceso de la Figura 3-1. Se observa que existe una relación de rehervido (aproximadamente 42) que maximiza la conversión de ácido acético (aproximadamente 85%) y otra (aproximadamente 25) que maximiza la conversión de etanol (aproximadamente

91%). La presencia del máximo local sobre la curva de la conversión de etanol es la que ocasiona el máximo local sobre la curva de la conversión de ácido, porque para relaciones de rehervido mayores que las correspondientes al máximo de etanol las conversiones de los alcoholes cambian en direcciones opuestas. No es posible convertir completamente el ácido acético.

Tabla 3-4: Parámetros de proceso para la planta en la Figura 3-1

Parámetro	Valor
p / kPa	101.325
Número de etapas	25
Etapas reactivas	5-20
Masa de catalizador por etapa (kg)	0.049
Temperatura de alimentación del AF (°C)	50
Etapas de alimentación del AF	20
Temperatura de alimentación del ácido (°C)	90
Etapas de alimentación del ácido	20
Relación molar de alimentación	1

Figura 3-2: Variación de la conversión con la relación de rehervido para el esquema de proceso de la Figura 3-1 especificado en la Tabla 3-4



La conversión de los reactivos se encuentra relacionada por la siguiente ecuación (implicada por la estequiometría de las reacciones y la definición de la conversión (χ)):

$$F_{\text{AAc}}^0 \chi_{\text{AAc}} = F_{\text{iAmOH}}^0 \chi_{\text{iAmOH}} + F_{\text{EtOH}}^0 \chi_{\text{EtOH}}, \quad (3.7)$$

Definiendo la relación de alimentación (relación entre la suma de los flujos de los alcoholes y el flujo de ácido acético) de la siguiente manera:

$$r = \frac{F_{\text{EtOH}}^0 + F_{\text{iAmOH}}^0}{F_{\text{AAc}}^0}, \quad (3.8)$$

Utilizando las Ecuaciones (3.7) y (3.8) puede concluirse que para una relación de alimentación estequiométrica (i.e. $r=1$) existe un caso para el que la conversión de los tres reactivos es la misma (i.e. $\chi_{\text{AAc}} = \chi_{\text{EtOH}} = \chi_{\text{iAmOH}}$). Esto puede observarse en la Figura 3-2 cuando la relación de rehervido es aproximadamente 79. Esta situación es una característica observable solamente para los alimentos en la proporción estequiométrica.

3.3.2 Recirculación parcial de la fase orgánica

El esquema de proceso considerado en esta sección es una variante del ejemplo anterior, que consiste en recircular parcialmente la fase orgánica proveniente del decantador y alimentar en la etapa 14. La Figura 3-3 es una representación del proceso y las especificaciones se reportan en la Tabla 3-5. En el Capítulo 2 se concluyó (utilizando el modelo de equilibrio total) que esta estructura puede convertir completamente el ácido acético y recuperar completamente el acetato de isoamilo (como producto de fondos). La explicación es que la remoción parcial de los productos de la reacción desplaza las reacciones en la dirección de los productos. A diferencia del ejemplo anterior, la conversión de los alcoholes cambia en la misma dirección frente a la variación de la relación de reflujo (o de la relación rehervido) por lo que no hay máximos locales que limiten la conversión de ácido.

La Figura 3-4 muestra la variación de la conversión con la relación de reflujo externo. Se observa que existen dos estados estacionarios: uno de alta conversión (nombrado SS1) y otro de baja conversión (nombrado SS2). El proceso particular de la Figura 3-3 está localizado sobre la curva de baja conversión. De acuerdo con la clasificación de los múltiples estados estacionarios (Güttinger and Morari, 1998, 1997; Malinen and Tanskanen, 2010) se trata de multiplicidades de salida porque para una misma relación de reflujo (la variable de entrada) existen dos conversiones (la variable de salida). El estado estacionario que se alcanza en la práctica depende de las

condiciones iniciales (i.e. el método de arranque de la columna). La ocurrencia de la multiplicidad de soluciones puede depender del régimen, y la mayor parte de los casos conocidos se encuentran en el régimen cinético (Sneesby et al., 2008) (Jaime-Leal et al., 2013).

Figura 3-3: Configuración de la planta piloto con recirculación parcial de la fase orgánica. En estas condiciones la planta opera en un estado estacionario de baja conversión

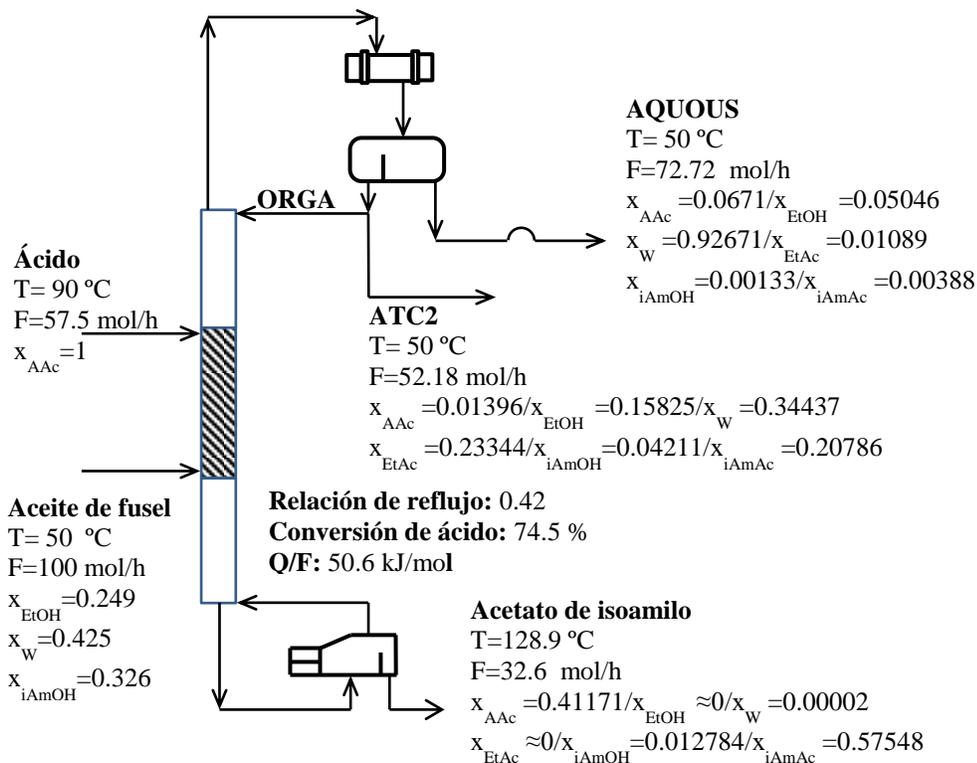
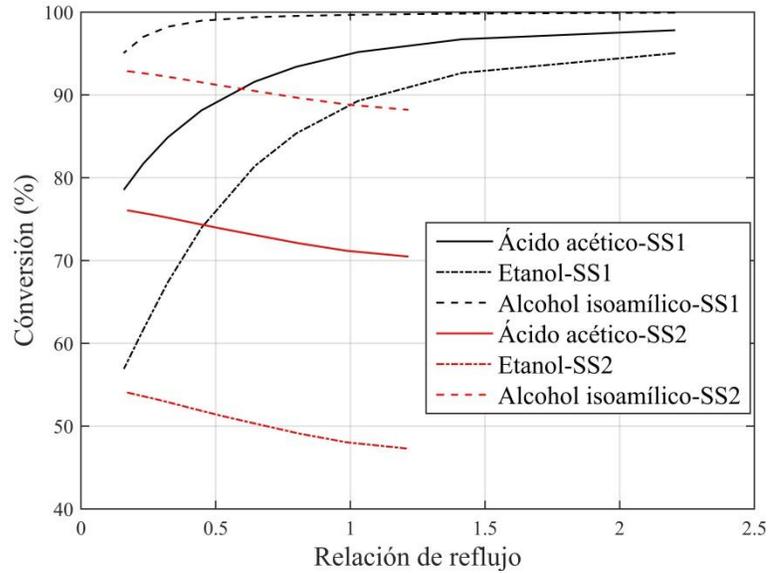


Tabla 3-5: Parámetros de proceso para la planta en la Figura 3-3

Parámetro	Valor
p / kPa	101.325
Número de etapas	25
Etapas reactivas	5-20
Masa de catalizador por etapa (kg)	0.049
Temperatura de alimentación del AF ($^{\circ}\text{C}$)	50
Etapas de alimentación del AF	14
Temperatura de alimentación del ácido ($^{\circ}\text{C}$)	90
Etapas de alimentación del ácido	14
Relación molar de alimentación	1

Figura 3-4: Variación de la conversión con la relación de reflujo para el esquema de proceso de la Figura 3-3 especificado en la Tabla 3-5. Se observa la existencia de dos estados estacionarios nombrados SS1 (de alta conversión) y SS2 (de baja conversión).



La Figura 3-5 muestra los resultados para un esquema con 98% de conversión de ácido. Este proceso cumple con las especificaciones de pureza para el acetato de isoamilo (>99% másico). La relación molar de reflujo es de 2.8. Puede establecerse que estas son las mejores condiciones para esta estructura. Por encima de este reflujo la conversión crece muy lentamente con los incrementos del reflujo, y por debajo no cumple con las especificaciones de pureza. En la siguiente sección se analizan dos subestructuras para deshidratar la corriente de acetato de etilo generada en este proceso (corriente “ATC2” en la Figura 3-5).

En estos ejemplos la relación de reflujo (s) se define de la manera estándar. Para el caso particular de las Figuras 3-3 y 3-5, la definición sería la siguiente:

$$s = \frac{\text{Flujo de la corriente ORGA}}{\text{Flujo de la corriente ATC2} + \text{Flujo de la corriente AQUOUS}}, \tag{3.9}$$

Se puede verificar que la Ecuación (3.9) tiene la siguiente forma cuando se escribe en términos de la relación del divisor (ϕ) y la relación molar en el decantador (ψ):

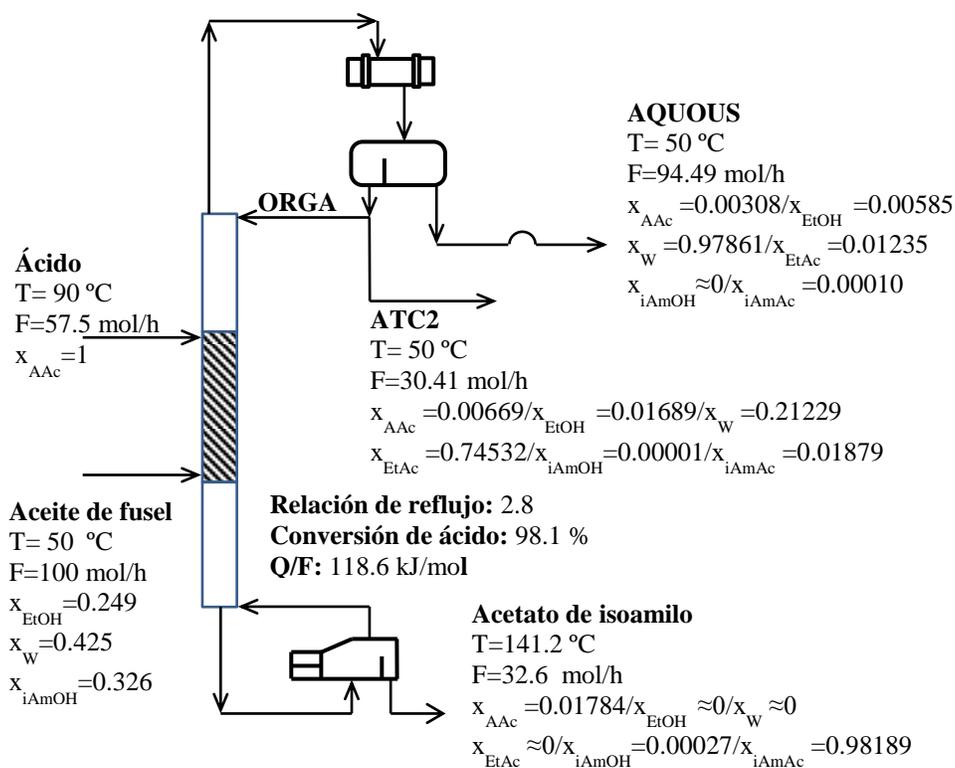
$$s = \frac{\phi\psi}{(1-\phi)\psi + 1}, \quad (3.10)$$

Con las siguientes definiciones para la relación del divisor (ϕ) y la relación molar en el decantador (ψ):

$$\phi = \frac{\text{Flujo de la corriente ORGA}}{\text{Flujo de la corriente ATC2} + \text{Flujo de la corriente ORGA}}, \quad (3.11)$$

$$\psi = \frac{\text{Flujo de la corriente ATC2} + \text{Flujo de la corriente ORGA}}{\text{Flujo de la corriente AQUOUS}}, \quad (3.12)$$

Figura 3-5: Estructura de proceso con recirculación parcial de la fase orgánica. En estas condiciones la planta opera en un estado estacionario de alta conversión



3.4 Deshidratación parcial de la corriente de acetato de etilo

El esquema de la Figura 3-5 debe completarse para procesar la corriente ATC2 y recuperar el acetato de etilo. Se consideraron dos aproximaciones: en la primera se utilizó un despojador desacoplado de la columna reactiva, y en la segunda se acopló el despojador a la columna a través del decantador. Se encontró que estos procesos están caracterizados

por altos consumos de energía asociados principalmente con la separación de las mezclas de acetato de etilo y agua.

3.4.1 Otra columna con un decantador de cabeza

La primera opción para completar el esquema de la Figura 3-5 fue un despojador con decantador (Ver Figura 3-6 y Tabla 3-6) desacoplado de la columna reactiva. Considerando la recirculación completa de la fase orgánica (como en la Figura 3-6) el sistema queda con un grado de libertad (el cual se eligió como la relación V/F). Se calculó la curva de distribución de productos en un dominio razonable y se graficaron los resultados en la Figura 3-7. Se observa que existe un límite termodinámico para la máxima pureza (aproximadamente 95% molar) ocasionado por el equilibrio líquido – líquido en el decantador. Debido a la forma de las curvas en la Figura 3-7 (son asíntotas a la recta $x=0.95$ para grandes valores de V/F) lo práctico sería operar a cierto porcentaje del máximo. La Figura 3-6 corresponde a una operación que estaría al 99% del máximo. Se trata de un proceso con un elevado consumo de energía si se lo compara con los procesos de destilación reactiva de la sección anterior. Esta puede ser una justificación para explorar otras alternativas como la destilación azeotrópica y la destilación extractiva (Berg et al., 1985). No obstante, en el contexto actual, la inclusión de agentes materiales de separación para efectuar subprocesos de destilación está más allá del alcance de este trabajo.

Figura 3-6: Subproceso para la deshidratación parcial de la corriente de acetato de etilo

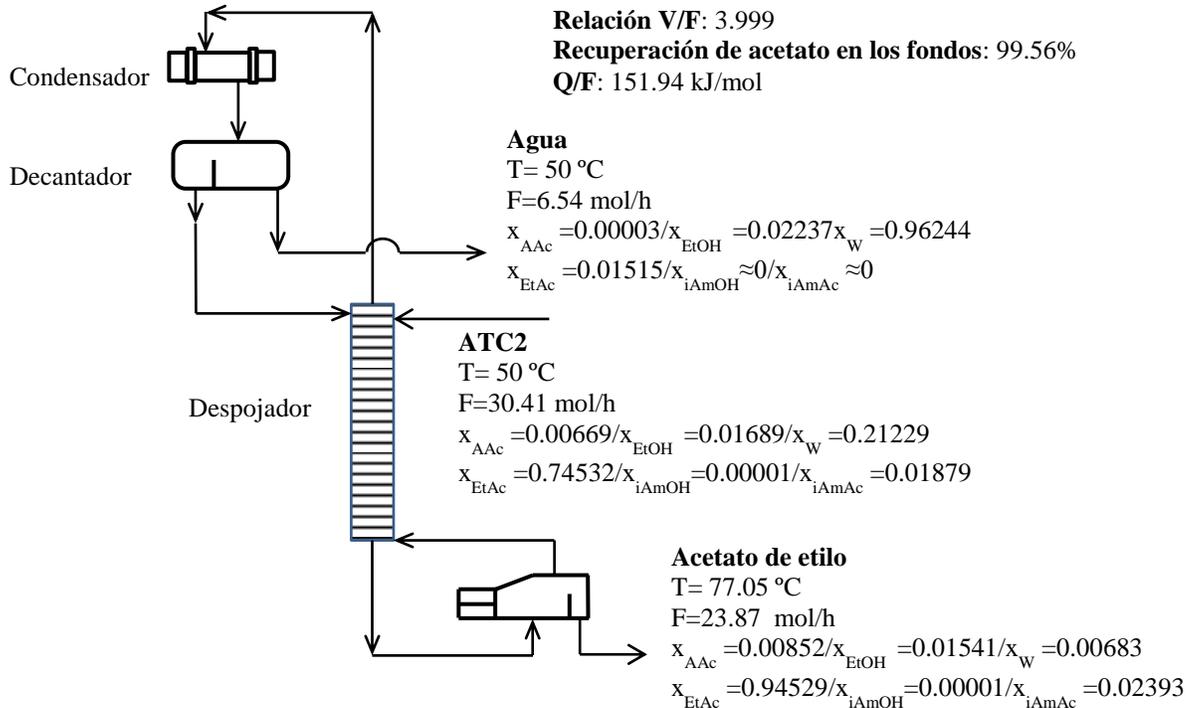


Figura 3-7: Distribución de productos para el despojador de la Figura 3-6 como una función de la relación V/F

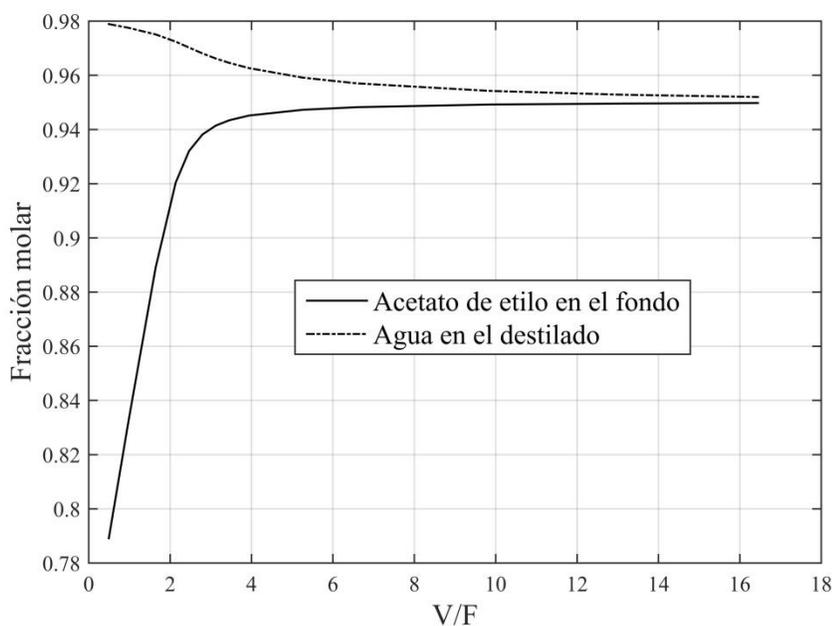


Tabla 3-6: Parámetros de proceso para el despojador de la Figura 3-6

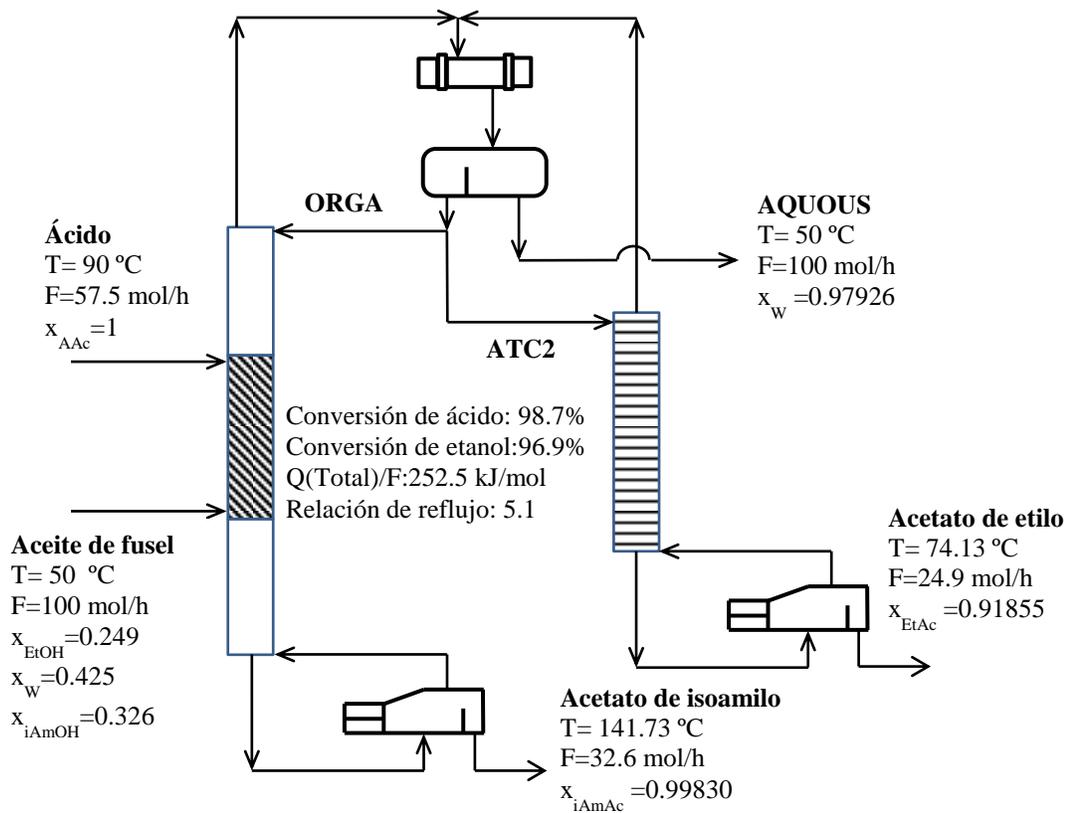
Parámetro	Valor
p / kPa	101.325
Número de etapas	10
Etapas de alimentación	1

3.4.2 Recirculación completa desde el despojador

En esta subsección se considera la segunda opción para completar el esquema de la Figura 3-5. Se trata de un despojador acoplado a la columna reactiva (ver Figura 3-8) a través del decantador. El despojador es como se especifica en la Tabla 3-6 pero con 12 etapas. Para la configuración inicial se consideró (a manera de hipótesis) el mejor proceso posible (conversión y recuperación completas). Para esta situación, el flujo del producto de fondos de la columna reactiva es igual al flujo de alimentación del alcohol isoamílico, y el flujo del producto de fondos del despojador es igual al flujo de alimentación de etanol. Esto es así porque la alimentación está en la proporción estequiométrica. Dados los flujos de fondos, el sistema queda con un grado de libertad natural, que es la relación del divisor (ϕ) definida por la Ecuación (3.11). Se calculó la distribución de

productos como una función de la relación de reflujo (s) definida en la Ecuación (3.9) y se encontró que un máximo local sobre la curva de conversión de etanol (ver Figura 3-9) limita la conversión global de ácido impidiendo su conversión completa. El máximo de conversión coincide con un máximo de composición sobre las curvas de fracción molar (ver Figura 3-9). El proceso de la Figura 3-8 opera sobre el máximo de conversión. El consumo de energía del despojador es de cerca del 50% del total. Es interesante considerar para el trabajo posterior que los dos despojadores son susceptibles de integración térmica utilizando el producto de fondos de la columna reactiva, pues existe una diferencia de temperatura aproximada de 65 °C entre los dos rehervidores.

Figura 3-8: Esquema con un despojador acoplado al decantador. Las condiciones de operación corresponden al máximo de conversión de las curvas en la Figura 3-9



Para cada flujo admisible del producto de fondos del despojador existe un conjunto de curvas cualitativamente similares a las presentadas en la Figura 3-9. También existe un flujo mínimo de fondos para el despojador, correspondiente con la obtención de acetato de etilo anhidro, lo que no corresponde necesariamente con acetato de etilo puro. Los resultados en la Figura 3-10 corroboran este aspecto. Esta figura corresponde a la operación a la máxima conversión cuando el flujo de fondos del despojador es cercano al mínimo (i.e. la máxima conversión posible).

Figura 3-9: Conversión global y distribución de productos como una función de la relación de reflujo para el esquema de la Figura 3-8

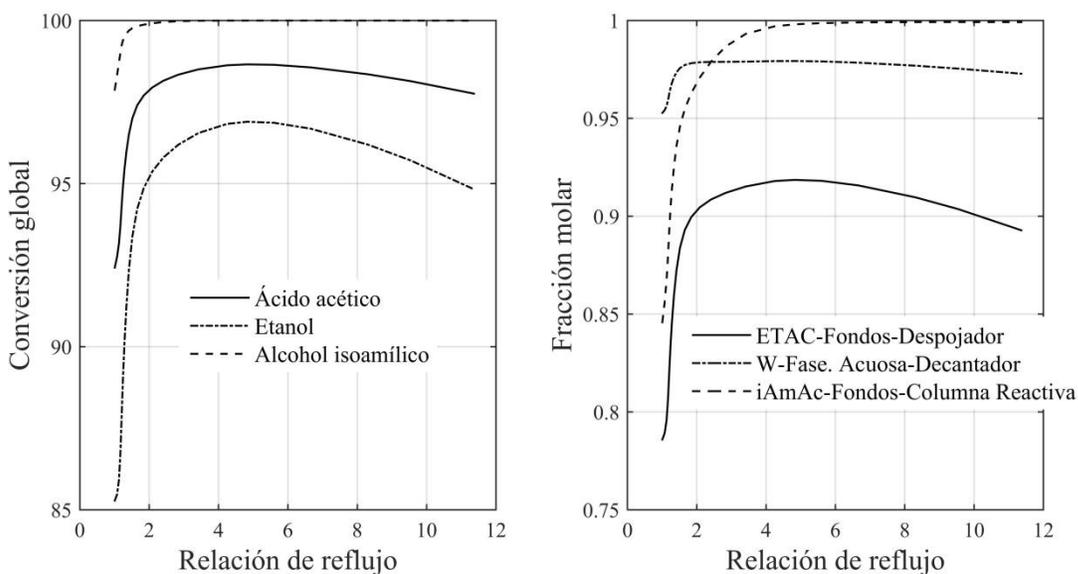
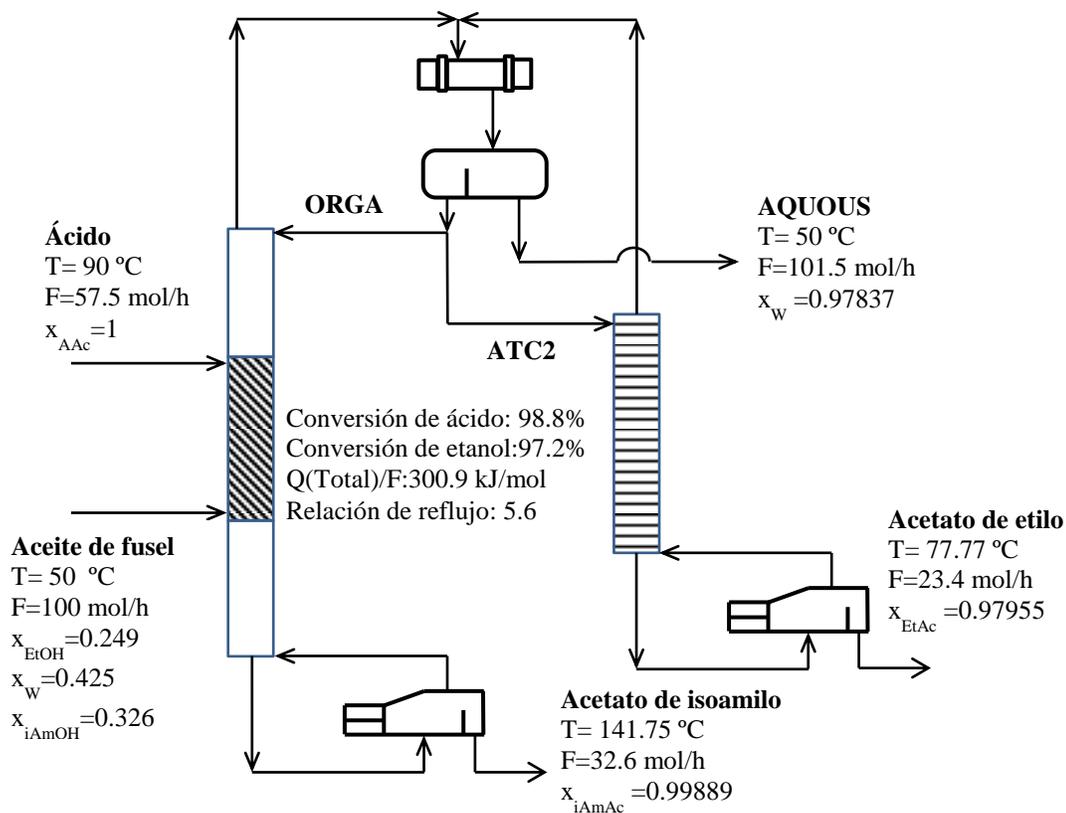


Figura 3-10: Esquema de proceso a las condiciones de máxima conversión posible



3.5 Conclusiones del capítulo 3

Iniciando con dos configuraciones que son posibles en la planta piloto descrita por González (González et al., 2017), se sintetizaron en forma completa dos esquemas de proceso para la esterificación directa del ácido acético con aceite de fusel. Se calcularon los estados estacionarios de máxima conversión y la distribución de productos utilizando el modelo de etapa de equilibrio controlado por la cinética en el simulador Aspen Plus V.10[®].

Las secuencias de destilación estudiadas corresponden al concepto de “separación indirecta”, y de acuerdo con los resultados obtenidos, la operación cerca de los óptimos de conversión requiere relaciones de reflujo elevadas. En todos los casos la conversión de etanol limita la conversión de ácido. Para los procesos con recirculaciones completas (ver Figuras 3-1 y 3-8) esta limitación se manifiesta como un máximo local sobre las curvas de conversión.

Se encontraron múltiples estados estacionarios para la columna de destilación reactiva con recirculación parcial de la fase orgánica. Es un resultado interesante que ilustra la alta no linealidad de las ecuaciones que gobiernan estos sistemas y la complejidad de los cálculos relacionados. Este aspecto particular podría requerir verificación aplicando modelos más detallados.

4 Esterificación de ácido acético con mezclas de los alcoholes isoamílico y etílico catalizada con la resina Amberlyst 70

4.1 Resumen

El objetivo principal en este capítulo es adecuar un modelo cinético para la esterificación de ácido acético con mezclas de los alcoholes isoamílico y etílico utilizando la resina comercial de intercambio catiónico Amberlyst 70 como catalizador. El tema se encuentra contextualizado en la producción de acetatos por destilación reactiva a partir de la esterificación del ácido acético con aceite de fusel.

El problema se dividió en dos partes. En la primera parte se estudió la cinética de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico en un intervalo de condiciones definido sobre la temperatura ($T \in [353\ 383]$ K), la relación de alimentación ($\theta \in [0.5\ 2.0]$ moles de ácido/moles de alcohol) y el porcentaje de catalizador ($W_{\text{cat}} \in [0.5\ 5]$ % en masa respecto de la carga inicial de reactivos), generando nuevos datos experimentales y ajustando satisfactoriamente los parámetros de los modelos pseudohomogéneo, Langmuir – Hinshelwood y Pöpkén. En la segunda parte se estudió la esterificación simultánea del ácido acético con una mezcla de alcoholes preparada en la misma proporción del aceite de fusel (aproximadamente 2.5 moles de alcohol isoamílico por mol de etanol). Se estableció que la combinación del modelo pseudohomogéneo ajustado en la primera parte para la síntesis de acetato de isoamilo y el modelo pseudohomogéneo ajustado por Orjuela et al. (Orjuela et al., 2012b) (Orjuela et al., 2013) para la síntesis de acetato de etilo representan adecuadamente los experimentos.

Un análisis preliminar, utilizando un modelo cinético aproximado, permitió establecer que la velocidad de las reacciones en la mayor parte de los experimentos está limitada de manera apreciable por la transferencia de masa intrapartícula debido principalmente al tamaño medio de

partícula utilizado (0.363 mm en el estado seco). La medida de los efectos difusionales se obtiene con el factor de efectividad (η) y se requiere de un modelo de transferencia de masa para su cuantificación. En este trabajo se utilizan las ecuaciones de Maxwell-Stefan (MS) como modelo de transferencia de masa, y se propone como aproximación numérica, ajustar el factor de efectividad riguroso que predice este modelo a una función semiempírica del módulo de Thiele (ϕ). La función así ajustada es utilizada para interpolar y extrapolar el factor de efectividad sin resolver el problema de difusión y reacción en el catalizador.

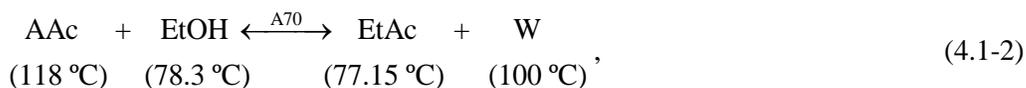
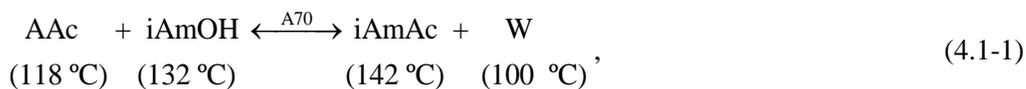
Al final del capítulo se proporcionan los parámetros del modelo cinético libre de los efectos de transferencia de masa. Este modelo puede ser utilizado en la simulación y diseño básico de procesos de destilación reactiva para la esterificación del ácido acético con aceite de fusel.

4.2 Introducción

Para la síntesis, análisis y diseño básico de procesos de destilación reactiva controlados por la cinética, se requiere como condición básica un modelo para el equilibrio de fases y un modelo cinético para la velocidad de las reacciones. En un nivel más detallado se requieren también modelos de transferencia de masa, que pueden ser para el transporte entre fases o para relatar el problema de difusión – reacción en el catalizador.

En lo que toca con el modelo cinético, la elección del catalizador no fue tema de investigación porque se dispone de una columna a nivel de planta piloto con un empaque estructurado con Amberlyst 70, y se requieren los modelos cinéticos sobre este catalizador para utilizar la planta piloto como herramienta para el escalado de procesos. Por otra parte, esta resina se seleccionó como empaque de la columna para el caso de la síntesis de acetato de isoamilo a través de la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico proveniente del aceite de fusel (Bastidas, 2015). Cabe destacar dos criterios de selección utilizados por Bastidas (Bastidas, 2015): a) la temperatura máxima de operación de la resina (190 °C), tal que es posible catalizar diferentes reacciones de esterificación tratadas de manera individual; y b) su resistencia mecánica.

De manera particular, se consideran las dos reacciones de esterificación del ácido acético catalizadas con la resina de intercambio catiónico Amberlyst 70 (A70):



Para la esterificación con etanol se dispone del modelo cinético ajustado por Orjuela et al. (Orjuela et al., 2012b) (Orjuela et al., 2013). Para la esterificación con alcohol isoamílico no se dispone de información.

La consideración del modelo cinético para la esterificación individual con alcohol isoamílico resulta importante porque este alcohol es el componente más abundante en el aceite de fusel (valor típico: 60% en base másica) y por lo tanto la producción de acetato de isoamilo resulta de interés directamente. Por ejemplo, el enfoque de separar el aceite de fusel (AF) en cortes utilizando un proceso de destilación batch, y esterificar el corte del alcohol isoamílico, es una idea para valorizar el AF.

Patidar y Mahajani (Patidar and Mahajani, 2012) realizaron un estudio cinético para la esterificación del ácido acético con mezclas de alcoholes utilizando la resina de intercambio catiónico Amberlyst 15. El trabajo de estos autores está contextualizado en el aprovechamiento del aceite de fusel e incluye los siguientes alcoholes: etanol, propanol, isobutanol y alcohol isoamílico. Generaron datos de velocidad de reacción en ensayos isotérmicos en un reactor batch. Ajustaron un modelo de Langmuir – Hinshelwood (LHHW) que incluye la adsorción de todas las especies y las posibles reacciones de transesterificación. No se discierne la cuestión de si es posible representar la esterificación simultánea a partir de los ajustes de las esterificaciones individuales. Este asunto es importante porque permitiría utilizar la información disponible sobre las reacciones individuales o permitiría ajustar el modelo para alguna de las reacciones individuales a partir de los datos de las reacciones simultáneas. Algunos trabajos sobre diseño básico y simulación para esterificaciones simultáneas del ácido acético (Lee et al., 2009) (Wu et al., 2013b) (Wu et al., 2013a) sugieren que el modelo cinético para la esterificación simultánea puede obtenerse directamente de los estudios de las reacciones individuales (y viceversa).

Una parte del estudio experimental desarrollado en este trabajo se dedicó a la investigación de la constante de equilibrio aparente para la esterificación con alcohol isoamílico. Este tema surge con

frecuencia durante el análisis de datos de velocidad de reacción sobre resinas de intercambio (Toit et al., 2004) (Orjuela Londoño et al., 2005) (Bringué et al., 2007). El problema práctico consiste en que la constante de equilibrio determinada experimentalmente en presencia del catalizador es diferente de la constante de equilibrio determinada a las mismas condiciones pero en ausencia del catalizador. Una posible explicación para este fenómeno es que no se trata de un estado de equilibrio termodinámico para la reacción sino que se trata de un estado donde todos los sitios activos del catalizador están ocupados y este se encuentra “saturado” y sin actividad catalítica (Toit et al., 2004). Se encontró que en el dominio de las condiciones investigadas, la constante de equilibrio aparente (K_x^*) expresada en función de las fracciones molares es una función fuerte de la relación molar de alimentación y es aproximadamente independiente de la temperatura en el intervalo $T \in [353\ 383]$ K.

El cálculo de los parámetros cinéticos (i.e. la energía de activación, la velocidad específica, etc) libre de los efectos de transferencia de masa requiere eliminar estos efectos utilizando las condiciones experimentales apropiadas o bien modelarlos utilizando un modelo de transferencia de masa apropiado. Así en la práctica ingenieril, relacionada con ensayos cinéticos en reactores agitados operando en el modo *batch*, se ajusta la velocidad de agitación para eliminar los efectos externos y se utilizan los tamaños de partícula más pequeños para eliminar los efectos internos. En el presente estudio, realizando ensayos isotérmicos en el sistema de la Figura 4-1, se encontró que los efectos externos son insignificantes por encima de 700 rpm y que para los diámetros medios de partícula disponibles (0.363, 0.463, 0.725 mm) existen efectos internos significativos que deben ser tomados en cuenta en el modelo del reactor de laboratorio. Los efectos internos se contabilizaron calculando el factor de efectividad utilizando las ecuaciones de Maxwell-Stefan como modelo de transferencia de masa.

Se pueden demostrar dos resultados importantes en este capítulo. En primer lugar, se encontró que el modelo seudohomogéneo ajustado en este trabajo para la esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico y el modelo seudohomogéneo ajustado en el trabajo de Orjuela et al. (Orjuela et al., 2012b) (Orjuela et al., 2013) resultan en una buena aproximación para el modelo cinético de la esterificación con la mezcla de alcoholes. En segundo lugar, y en coherencia con el primer resultado, se encontró que el modelo seudohomogéneo ajustado para la esterificación con etanol, a partir de datos de velocidad para la esterificación simultánea, coincide con una buena aproximación con el modelo de Orjuela et al. (Orjuela et al., 2012b) (Orjuela et al., 2013).

4.3 Materiales y métodos

4.3.1 Materiales

Los compuestos químicos utilizados en los experimentos cinéticos están listados en la Tabla 4-1. La pureza reportada por el fabricante fue confirmada por cromatografía de gases utilizando el método del área. El acetato de isobutilo (estándar interno), el 1,4-Dioxano (estándar interno) y la acetona (solvente) fueron utilizados en la preparación de las soluciones para cromatografía.

Tabla 4-1: resumen de los componentes usados en los experimentos

Nombre químico	Fuente	Pureza inicial (% en masa)	Método de purificación	Método de análisis
Ácido acético glacial	PANREAC	≥ 99.5	ninguno	GC ^a
Etanol	EMSURE	≥ 99.5	ninguno	GC
Alcohol isoamílico	Merck KGaA	≥ 99	ninguno	GC
Acetato de etilo	J.T. Baker	≥ 99	ninguno	GC
Acetato de isoamilo	Merck KGaA	≥ 99	ninguno	GC
1,4-Dioxano	PANREAC	≥ 99.5	ninguno	GC
Acetato de isobutilo	Merck KGaA	≥ 98	ninguno	GC
Acetona	J.T. Baker	≥ 99	ninguno	GC
Agua destilada	LIQ ^b	100	ninguno	GC

a. Cromatografía de gases

b. Planta piloto de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá

4.3.2 Procedimiento experimental

▪ Acondicionamiento del catalizador

Las principales características de la resina de intercambio catiónico Amberlyst 70 se presentan en la Tabla 4-2. El método de acondicionamiento se describe en los trabajos de Orjuela et al. (Orjuela et al., 2012b), Leyva et al. (Leyva et al., 2013) y Osorio et al. (Osorio-Pascuas et al., 2015). Iniciando con la resina tal y como es empacada por el vendedor (Dow Chemical), se lava sucesivamente la resina de la siguiente manera: primero con agua destilada, segundo con agua desionizada y tercero con etanol anhidro. La resina lavada se seca al vacío (aproximadamente 37 kPa) a 60 °C durante tres días o más. Finalmente, la resina permanece almacenada al vacío y a 50 °C, hasta la realización de los ensayos de reacción.

La resina seca se tamizó utilizando los siguientes números de la serie Tyler de tamices: 20, 30, 35, 40 y 50. En los experimentos cinéticos se realizaron ensayos con las fracciones retenidas por los

tamices No. 30, No. 40 y No. 50. Los tamaños medios de partícula seca son entonces en su orden 0.725 mm, 0.463 mm y 0.363 mm. Para el ajuste de los modelos cinéticos sólo se utilizaron experimentos con tamaños medios de 0.363 mm.

Tabla 4-2: Propiedades de la resina de intercambio Amberlyst 70^a

Forma física	Cuentas esféricas de color marrón
Forma iónica	H ⁺
Equivalentes ácidos (mol H ⁺ /kg de catalizador seco)	≥2.55
Área BET (m ² /g)	31-36
Diámetro medio de poro (Å)	195-220
Diámetro efectivo del sólido seco (mm)	0.5
Volumen de los poros (m ³ /kg)	(1.5-3.3)x10 ⁻⁴
Porosidad del sólido seco	0.19
Densidad del esqueleto (kg/m ³)	1520
Temperatura máxima de operación (°C)	190
Partículas en su estado hinchado en agua	
Porosidad total	0.57
Relación de diámetros (m de resina hinchada/m de resina seca)	1.421
Partículas en su estado hinchado en butanol	
Relación de hinchamiento (m ³ de resina hinchada/m ³ de resina seca)	2
Partículas en su estado hinchado en etanol	
Relación de hinchamiento (m ³ /m ³) (m ³ de resina hinchada/m ³ de resina seca)	2

a. Consistente con los reportes de (Rohm and Haas, 2005) (Medina et al., 2007). (Orjuela et al., 2012b) (Leyva et al., 2013) (Guilera et al., 2013) (Guilera et al., 2014) (Pérez et al., 2014)

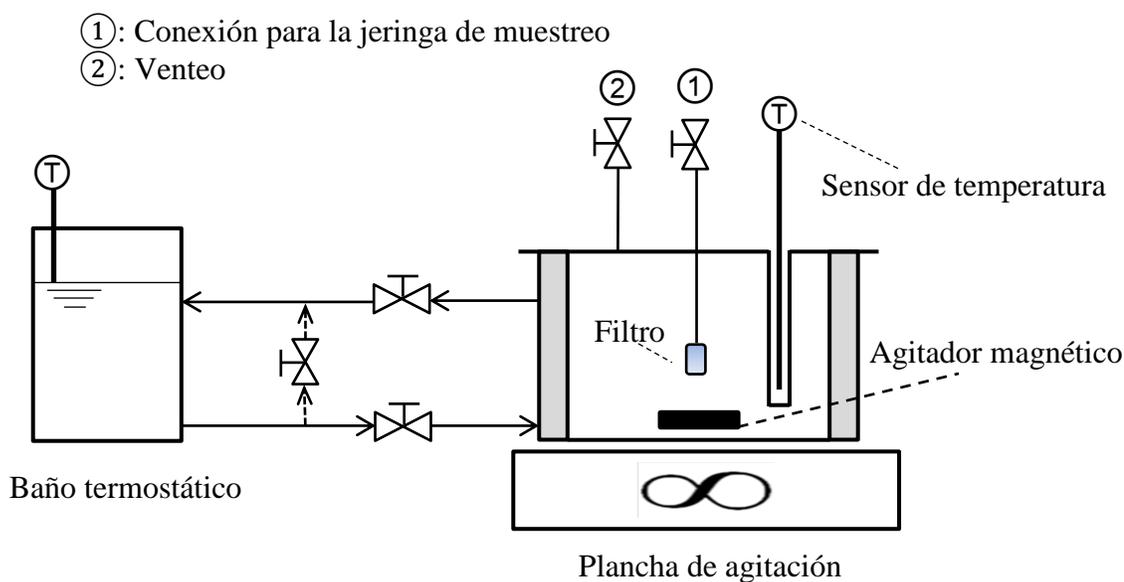
▪ Experimentos cinéticos

Los ensayos cinéticos se realizaron en un reactor batch de acero inoxidable con una capacidad de 150 cm³. El reactor tiene una chaqueta de calentamiento por la que circula aceite desde un baño termostático, un puerto para la toma de muestras y un agitador magnético. Una representación del montaje utilizado se presenta en la Figura 4-1. La temperatura del reactor se midió con un termómetro de resistencia Precision-EW-26842-40 (incertidumbre de la medida ± 0.2 K).

Al inicio de un experimento se cargan al reactor, a la temperatura ambiente, las cantidades adecuadas de reactivos y de resina seca. Se inicia entonces el calentamiento dejando circular el aceite térmico por la chaqueta desde el baño termostático. El baño ha sido previamente

precalentado hasta una temperatura superior a la deseada para la operación del reactor (entre cinco y diez grados por encima). Una vez se alcanza la temperatura de reacción se sigue ajustando manualmente la temperatura del baño termostático para controlar la temperatura del reactor. Cuando se alcanza el control de la temperatura del reactor se toma la primera muestra. Durante este proceso de arranque, la velocidad de agitación se mantiene baja hasta alcanzar la temperatura de reacción, momento a partir del cual se fija la velocidad de agitación en el valor deseado para el ensayo. Muestras de aproximadamente 0.25 cm^3 son retiradas con una jeringa en tiempos específicos y son almacenadas en un refrigerador para su análisis posterior.

Figura 4-1: Esquema del montaje utilizado para realizar experimentos batch isotérmicos



4.3.3 Análisis

▪ Esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico

En todos los casos se analizaron alrededor de 100 mg de muestra utilizando el método del estándar interno. Las muestras se prepararon disolviendo 100 mg de muestra en 350 mg de acetona y se programó el cromatógrafo para que en la jeringa se mezclaran $1 \mu\text{l}$ de esta solución, $1 \mu\text{l}$ de acetona y $0.5 \mu\text{l}$ de un estándar preparado al disolver 180 mg de acetato de isobutilo en 1600 mg de acetona. Las condiciones de operación y los detalles de configuración se presentan en la Tabla 4-3. Después de la calibración se calculó un error promedio absoluto en las fracciones máxicas de ± 0.02 .

Tabla 4-3: Parámetros de la cromatografía para la esterificación con alcohol isoamílico

Equipo	Shimadzu 2010 Plus
Columna	
Fase estacionaria	BP-20 SGE S/N 1270516
Dimensiones	30m x 0.32mm x 0.25 μ m
Inyección	
Tipo	Split (50:1)
Volumen Inyectado	2.5 μ l
Flujo de Purga	3 ml/min
Temperatura del Inyector	250 °C
Horno	
T. Inicial	55 °C x 6 min
Rampa 1	40 °C/min hasta 220°C
T. Final	220 °C x 3 min
Tiempo total de análisis	13.13 min
Gases	
Gas de Arrastre	Helio
Flujo en la Columna	1 ml/min
Detector	
Tipo	TCD
Temperatura del Detector	250 °C
Corriente	55 mA
Make-up	10 ml/min

- **Esterificación simultánea del ácido acético con mezclas de alcohol isoamílico y alcohol etílico**

En todos los casos se analizaron alrededor de 100 mg de muestra utilizando el método del estándar interno. Las muestras se prepararon disolviendo 100 mg de muestra en 700 mg de acetona y se programó el cromatógrafo para que en la jeringa se mezclaran 1 μ l de esta solución, 1 μ l de acetona y 0.5 μ l de un estándar preparado al disolver 100 mg de dioxano en 2000 mg de acetona. Las condiciones de operación y los detalles de configuración se presentan en la Tabla 4-4. Después de la calibración se calculó un error promedio absoluto en las fracciones máxicas de ± 0.03 .

El método de cromatografía aquí descrito aplica sin cambios para incluir la esterificación con isobutanol.

Tabla 4-4: Parámetros de la cromatografía para la esterificación con mezclas de alcoholes

Equipo	Shimadzu 2010 Plus
Columna	
Fase estacionaria	BP-20 SGE S/N 1270516
Dimensiones	30m x 0.32mm x 0.25 µm
Inyección	
Tipo	Split (25:1)
Volumen Inyectado	1 µl
Flujo de Purga	3 ml/min
Temperatura del Inyector	250 °C
Horno	
T. Inicial	35 °C x 6 min
Rampa 1	10 °C/min hasta 80°C
Rampa 2	40 °C/min hasta 230 °C
T. Final	230 °C x 3 min
Tiempo total de análisis	17.25 min
Gases	
Gas de Arrastre	Helio
Flujo en la Columna	1 ml/min
Detector	
Tipo	FID
Temperatura del Detector	250 °C
Gas de combustión (Hidrógeno)	40 ml/min
Make up Flow	30 ml/min
Gas de combustión (Aire)	400 ml/min

4.4 Factor de efectividad con las ecuaciones de Maxwell-Stefan

En esta sección se presentan los conceptos necesarios para el cálculo del factor de efectividad utilizando las ecuaciones de Maxwell – Stefan. El método desarrollado se aplica para cuantificar los efectos de transferencia de masa intrapartícula en los ensayos cinéticos realizados.

4.4.1 Factor de efectividad para la esterificación con alcohol isoamílico

▪ El modelo

El balance molar sobre un cascarón esférico de una partícula catalítica conduce a la siguiente ecuación diferencial (Smith, 1981) (Bird et al., 2006):

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_i) = v_i \rho_p \Upsilon(T, P, x), \quad i=1, 2, 3, \dots, c \quad (4.2)$$

Donde Y es la velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador seco (e.g. kmol/kg de catalizador seco/s), ρ_p es la densidad del catalizador en su estado hinchado (e.g. kg de catalizador seco/m³) y N_i es la densidad de flujo molar del componente i (i.e. el flux molar del componente i en unidades de kmol/m²/s) que se calcula con la Ecuación (4.3).

$$N_i = J_i + x_i N_t, \quad i=1, 2, 3, \dots, c \quad (4.3)$$

Donde N_t es el flux total calculado con la Ecuación (4.4) y J_i es el flux difusivo del componente i .

$$N_t = \sum_{i=1}^{i=c} N_i, \quad (4.4)$$

Utilizando las ecuaciones de Maxwell-Stefan en su formulación vectorial de dimensión $c-1$ para describir el proceso de difusión:

$$\Gamma \nabla x = -\frac{1}{C_T} B J, \quad (4.5-1)$$

$$\sum_{i=1}^{i=c} x_i = 1, \quad (4.5-2)$$

En la Ecuaciones (4.5-1), Γ es la matriz de factores termodinámicos definidos por la Ecuación (4.6) y B es la matriz con los coeficientes definidos por la Ecuación (4.7) (Taylor and Krishna, 1993). Las difusividades que aparecen en las ecuaciones (4.7-1) y (4.7-2) son las difusividades efectivas de Maxwell-Stefan ($\mathcal{D}_{i,j,\text{eff}}$) calculadas con la Ecuación (4.8) (Shigarov et al., 2002).

$$\Gamma_{i,j} = \delta_{i,j} + x_i \left. \frac{d \ln(\gamma_i)}{dx_j} \right|_{T,P,x_k, k \neq j=1,2,\dots,n-1}, \quad (4.6)$$

$$B_{ii} = \frac{x_i}{\mathcal{D}_{i,n,\text{eff}}} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^{k=n} \frac{x_k}{\mathcal{D}_{i,k,\text{eff}}}, \quad (4.7-1)$$

$$B_{i,j} = -x_i \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{i,j,\text{eff}}} - \frac{1}{\mathcal{D}_{i,n,\text{eff}}} \right), \quad (4.7-2)$$

$$\mathcal{D}_{i,j,\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \mathcal{D}_{i,j} \approx \varepsilon^2 \mathcal{D}_{i,j}, \quad (4.8)$$

Las condiciones de frontera son las siguientes:

$$N_i(r=0) = 0, \quad (4.9)$$

$$x_i(r=R) = x_{i,s}, \quad (4.10)$$

La Ecuación (4.9) expresa que el flux molar es nulo en el centro de la partícula y la Ecuación (4.10) expresa que se conoce la concentración sobre la superficie externa del catalizador.

▪ La solución

Puede establecerse la relación estándar entre las densidades de flujo después de escribir la Ecuación (4.2) para dos componentes reactivos (e.g. los componentes j y k) y eliminar la velocidad de reacción Υ para obtener lo siguiente:

$$N_k = \frac{v_k}{v_j} N_j, \quad (4.11)$$

Utilizando la Ecuación (4.11) sólo será necesario integrar una Ecuación (4.2). Por otra parte, la Ecuación (4.2) tiene una indeterminación en $r=0$, la cual se manifiesta al desarrollar las derivadas:

$$\frac{dN_i}{dr} = -\frac{2}{r} N_i + v_i \rho_p \Upsilon(T, P, x), \quad i=1, 2, 3, \dots, C \quad (4.12)$$

Utilizando la regla de L'Hôpital se obtiene la siguiente relación para la primera derivada de la densidad de flujo en el centro de la partícula:

$$\left. \frac{dN_i}{dr} \right|_{r=0} = \frac{1}{3} v_i \rho_p \Upsilon \Big|_{r=0}, \quad (4.13)$$

En vista de este análisis de la indeterminación, los balances molares se expresan de manera más precisa por la Ecuación (4.14):

$$\frac{dN_i}{dr} = \begin{cases} -\frac{2}{r}N_i + v_i\rho_p\Upsilon(T, P, x), & \text{para } r \neq 0 \\ \frac{1}{3}v_i\rho_p\Upsilon(T, P, x), & \text{para } r = 0 \end{cases}, \quad (4.14)$$

Si el perfil de composiciones es conocido el factor de efectividad se calcula directamente con la Ecuación (4.15) aplicada para un reactivo:

$$\eta = -\frac{N_i|_{r=R}(4\pi R^2)}{\rho_p\Upsilon|_{r=R}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)} = -\frac{3N_i|_{r=R}}{R\rho_p\Upsilon|_{r=R}}, \quad (4.15)$$

▪ **Algoritmo 1: cálculo del factor de efectividad con una reacción**

a) Suponer las fracciones molares en el centro de la partícula para tres especies (i.e. $x_i(r=0)=x_i,0$). La fracción molar de la cuarta especie se calcula tomando en cuenta que las fracciones molares suman la unidad.

b) Integrar el grupo de Ecuaciones (4.5-1) y (4.14), iniciando en el centro (i.e. $r=0$) y terminando en la superficie externa del catalizador (i.e. $r=R$).

c) Calcular el error asociado con la suposición del paso a). Esto puede hacerse comparando las fracciones molares en la superficie externa. Las fracciones molares calculadas por el proceso de integración frente a las fracciones molares especificadas.

d) Utilizar un método de convergencia (e.g. Newton-Raphson) para recalculer los estimados de las fracciones molares en el centro de la partícula. Repetir esto hasta que el error calculado en el paso c) sea menor o igual que el criterio de convergencia considerado.

e) Calcular el factor de efectividad utilizando la Ecuación (4.15).

▪ **Ejemplo 1: factor de efectividad en un ensayo cinético**

En un estudio preliminar, realizado como parte del desarrollo de esta tesis, sobre la velocidad de reacción de la esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico utilizando Amberlyst 70 como catalizador, se ajustaron los parámetros del modelo cinético LHHW reportados en la Tabla 4-5 y relacionados en las Ecuaciones (4.16) a (4.18).

En el trabajo actual, en uno de los ensayos cinéticos, se generó la información experimental de la Figura 4-2 correspondiente con el seguimiento de un experimento cinético en un reactor batch

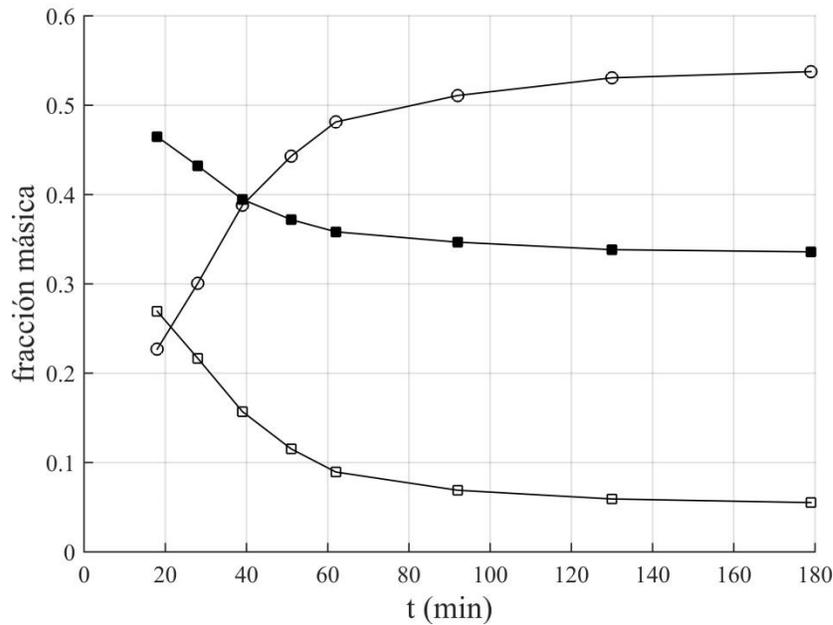
como el de la Figura 4-1. Las condiciones del experimento se especifican en la Tabla 4-6. El objetivo es calcular el factor de efectividad para los puntos experimentales considerando que los parámetros reportados en la Tabla 4-5 corresponden con la velocidad de reacción intrínseca.

Tabla 4-5: Parámetros del modelo cinético ^(a) en el rango de temperaturas 353.15-383.15

Modelo	k_d^0 (mol/g-s)	k_i^0 (mol/g-s)	$k_{s,ACH}$	$k_{s,iAmOH}$	$k_{s,w}$	E (Joule/mol)
LHHW	9543.2641	527.0868	0.0000	1.6859	0.8117	48640.2437

a. Fuente: este trabajo.

Figura 4-2: Perfil de composición experimental en fracción másica en el experimento cinético del ejemplo 1



(■) – Ácido acético; (□) – Alcohol isoamílico; (○) – Acetato de isoamilo; T=383.15 K. Otras especificaciones se encuentran en la Tabla 4-6. Nota: los puntos experimentales se unieron con segmentos de recta para orientar la visualización.

Tabla 4-6: Condiciones del experimento en el ejemplo 1

Variable	Valor
Temperatura del reactor (°C)	110
W_{cat} (kg de catalizador seco/kg de mezcla alimentada)	0.02
Diámetro medio de partícula seca (mm)	0.363
Velocidad de agitación (rpm)	700

$$\Upsilon(T, p, x) = \frac{k_f a_{\text{ACH}} a_{i\text{AmOH}} - k_b a_w a_{i\text{AmAc}}}{(1 + k_{s,\text{ACH}} a_{\text{ACH}} + k_{s,i\text{AmOH}} a_{i\text{AmOH}} + k_{s,w} a_w)^2} [=] \frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{s}}, \quad (4.16)$$

$$k_f = k_f^0 \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right), \quad (4.17)$$

$$k_b = k_b^0 \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right), \quad (4.18)$$

Los resultados del cálculo del factor de efectividad se presentan en la Tabla 4-7 como una función del módulo de Thiele (ϕ) definido por la Ecuación (4.19) (Bird et al., 2006).

$$\phi^2 = \frac{R^2 \rho_p \Upsilon|_{r=R}}{C_{\text{AAc}}|_{r=R} D_{\text{AAc,eff}}}, \quad (4.19)$$

Tabla 4-7: Factores de efectividad correspondientes con el experimento cinético de la Figura 4-2

Factor de efectividad ^a (η)	Modulo de thiele (ϕ)	Modulo de Weisz-Prater ^b teórico (Φ_T)	Modulo de Weisz-Prater experimental (Φ_E)
0.8990	0.7249	0.5255	0.2949
0.9070	0.6283	0.3948	0.2485
0.9117	0.5211	0.2715	0.1870
0.9169	0.4160	0.1731	0.1230
0.9170	0.3464	0.1200	0.0798
0.9176	0.2719	0.0739	0.0387
0.9169	0.2291	0.0525	0.0176
0.9167	0.2079	0.0432	0.0085

a. Se utilizó una densidad del catalizador igual a la mitad de la densidad del esqueleto.

b. El módulo de Weisz-Prater está definido como el cuadrado del módulo de Thiele (i.e. $\Phi = \phi^2$).

La difusividad efectiva del ácido acético en la Ecuación (4.19) se calculó a las condiciones de la superficie externa de las partículas con la relación exacta dada por la Ecuación (4.20) (Taylor and Krishna, 1993):

$$\frac{1}{D_{i,\text{eff}}} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{j=c} \frac{x_j}{D_{i,j,\text{eff}}} \left(1 - \frac{x_i N_j}{x_j N_i}\right), \quad (4.20)$$

Utilizando la relación existente entre las densidades de flujo molar de materia (i.e. la Ecuación (4.11)) se encuentra una forma más simple de la Ecuación (4.20):

$$\frac{1}{D_{i,\text{eff}}} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{j=c} \frac{x_j}{\mathcal{D}_{i,j,\text{eff}}} \left(1 - \frac{x_i V_j}{x_j V_i} \right), \quad (4.21)$$

Las difusividades binarias de Maxwell-Stefan se calcularon con la ecuación de Kooijman y Taylor (Kooijman and Taylor, 1991):

$$\mathcal{D}_{i,j} = \left(\mathcal{D}_{i,j}^0 \right)^{x_j} \left(\mathcal{D}_{j,i}^0 \right)^{x_i} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i,j}}^c \left(\mathcal{D}_{i,k}^0 \mathcal{D}_{j,k}^0 \right)^{\frac{x_k}{2}}, \quad (4.22)$$

Las difusividades binarias a dilución infinita ($\mathcal{D}_{i,j}^0$) se calcularon con el método de Tyn y Calus (Tyn and Calus, 1975) (Reid et al., 1987).

▪ Discusión

El propósito de este ejemplo es ilustrar el contexto y la información requerida para calcular el factor de efectividad. Observe que para integrar la Ecuación (4.5-1) es necesario calcular en los puntos de integración las matrices Γ y B . La primera (Γ) requiere un modelo para los coeficientes de actividad y la segunda (B) un método para calcular las difusividades binarias de Maxwell-Stefan. El cálculo de estas matrices representa la mayor parte del esfuerzo computacional. Para tener una referencia sobre los órdenes de magnitud en este ejercicio, se proporcionan Γ y B (calculadas a la concentración de la superficie externa del catalizador) para el primer punto experimental de la Figura 4.2:

$$B = \begin{bmatrix} 9.02756 & 0.42203 & 1.39280 \\ 0.14352 & 8.81892 & 0.40835 \\ 0.17294 & 0.08988 & 7.36993 \end{bmatrix} \times 10^4 \left[= \right] \frac{\text{s}}{\text{cm}^2}, \quad \Gamma = \begin{bmatrix} 0.97851 & 0.04509 & -0.12026 \\ 0.10666 & 1.00426 & 0.16473 \\ -0.15186 & -0.06537 & 0.79239 \end{bmatrix}$$

El modelo de actividad utilizado en este ejemplo es el de Osorio et al (Osorio-Viana et al., 2013b). En la Tabla 4-7 también se proporcionan los valores del módulo de Weisz-Prater (Weisz and Prater, 1954) (Smith, 1981). Los valores llamados teóricos se calcularon utilizando los parámetros

de la Tabla 4-5. Los valores experimentales se calcularon con la velocidad de reacción experimental, la cual se calcula a partir de las curvas de concentración contra tiempo según la Ecuación (4.23).

$$\frac{1}{W_{\text{cat}} M_i} \frac{dw_i}{dt} = v_i \Upsilon_{\text{exp}}, \quad (4.23)$$

El módulo de Weisz-Prater experimental es el criterio estándar para establecer la intensidad de los efectos difusionales intrapartícula (Smith, 1981) (Pääkkönen and Krause, 2003) (Orjuela et al., 2012b) (Leyva et al., 2013) (Osorio-Pascuas et al., 2015). En la práctica se considera que para $\Phi_{\text{exp}} \ll 1$ los efectos difusionales intrapartícula pueden ser omitidos en el análisis de los datos de velocidad de reacción.

4.4.2 Factor de efectividad para la esterificación con mezclas de etanol y alcohol isoamílico

El conjunto de ecuaciones para el cálculo del factor de efectividad en el caso con varias reacciones se obtiene en forma directa de la generalización de la Ecuación (4.14):

$$\frac{dN_i}{dr} = \begin{cases} -\frac{2}{r} N_i + \rho_p \sum_k v_{i,k} \Upsilon_k(T, P, x), & \text{para } r \neq 0 \\ \frac{1}{3} \rho_p \sum_k v_{i,k} \Upsilon_k(T, P, x), & \text{para } r = 0 \end{cases}, \quad (4.24)$$

Donde Υ_k es la expresión de velocidad para la reacción k . Por convención se considerará que $k=1$ corresponde a la esterificación con alcohol isoamílico y $k=2$ corresponde a la esterificación con alcohol etílico.

Es posible definir un factor de efectividad por reacción en forma similar a la Ecuación (4.15). La definición más simple se obtiene reconociendo que cada alcohol sólo participa de una reacción:

$$\eta_1 = -\frac{N_{i\text{AmOH}}|_{r=R} (4\pi R^2)}{\rho_p \Upsilon_1|_{r=R} \left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)} = -\frac{3N_{i\text{AmOH}}|_{r=R}}{R\rho_p \Upsilon_1|_{r=R}}, \quad (4.25)$$

$$\eta_2 = -\frac{N_{\text{EtOH}}|_{r=R} (4\pi R^2)}{\rho_p \Upsilon_2|_{r=R} \left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)} = -\frac{3N_{\text{EtOH}}|_{r=R}}{R\rho_p \Upsilon_2|_{r=R}}, \quad (4.26)$$

Es posible también definir un módulo de Thiele por reacción en forma similar a la Ecuación (4.19):

$$\phi_1^2 = \frac{R^2 \rho_p \Upsilon_1|_{r=R}}{C_{\text{AAc}}|_{r=R} D_{\text{AAc,eff}}} \quad (4.27)$$

$$\phi_2^2 = \frac{R^2 \rho_p \Upsilon_2|_{r=R}}{C_{\text{AAc}}|_{r=R} D_{\text{AAc,eff}}} \quad (4.28)$$

No obstante, debido a que los módulos de Thiele definidos así no son independientes, resulta más conveniente definir un módulo de Thiele “global” basado en la velocidad de desaparición del ácido acético:

$$\phi_g = \phi_1 + \phi_2, \quad (4.29)$$

El cálculo de la difusividad efectiva, en un sistema con varias reacciones, aplicando la Ecuación (4.20) requiere el cálculo de las densidades de flujo. Una alternativa que no requiere las densidades de flujo es utilizar directamente las difusividades de Maxwell-Stefan. De esta manera, en este trabajo escogimos las siguientes definiciones para los módulos de Thiele:

$$\phi_{i\text{AmAc}}^2 = \frac{R^2 \rho_p \Upsilon_1|_{r=R}}{C_{\text{AAc}}|_{r=R} \mathcal{D}_{\text{AAc},i\text{AmOH,eff}}} \quad (4.30)$$

$$\phi_{\text{EtAc}}^2 = \frac{R^2 \rho_p \Upsilon_2|_{r=R}}{C_{\text{AAc}}|_{r=R} \mathcal{D}_{\text{AAc,EtOH,eff}}} \quad (4.31)$$

▪ **Algoritmo 2: Cálculo del factor de efectividad con dos reacciones**

a) Suponer las fracciones molares en el centro de la partícula para cinco especies (i.e. $x_i(r=0)=x_{i,0}$). La fracción molar de la sexta especie se calcula tomando en cuenta que las fracciones molares suman la unidad.

b) Integrar el grupo de Ecuaciones (4.5-1) y (4.24), iniciando en el centro (i.e. $r=0$) y terminando en la superficie externa del catalizador (i.e. $r=R$).

c) Calcular el error asociado con la suposición del paso a). Esto puede hacerse comparando las fracciones molares en la superficie externa. Las fracciones molares calculadas por el proceso de integración frente a las fracciones molares especificadas.

d) Utilizar un método de convergencia (e.g. Newton-Raphson) para recalcular los estimados de las fracciones molares en el centro de la partícula. Y repetir esto hasta que el error calculado en el paso c) sea menor o igual que el criterio de convergencia considerado.

e) Calcular el factor de efectividad utilizando las Ecuaciones (4.25) y (4.26).

▪ **Ejemplo 2: Factor de efectividad en un ensayo cinético con dos reacciones**

En un experimento isotérmico en un reactor como el mostrado en la Figura 4-1, esterificando ácido acético con una mezcla de los alcoholes isomílico y etílico, se midieron las condiciones reportadas en la Tabla 4-8. El objetivo es calcular el factor de efectividad para cada una de las reacciones. La expresión para la velocidad de la esterificación con etanol (Y_2) se tomó del trabajo de Orjuela et al. (Orjuela et al., 2012b) (Orjuela et al., 2013) y para la velocidad de la esterificación con alcohol isoamílico (Y_1) se utilizó la expresión del modelo pseudohomogéneo desarrollada en este trabajo (ver sección 4.6). Las velocidades (Y_1 y Y_2) se escriben de la siguiente forma:

$$Y_1(T, x) = k_{d,1} \left(x_{AAc} x_{iAmOH} - \frac{x_w x_{iAmAc}}{4.57} \right) \left[= \right] \frac{\text{mol}}{\text{g cat- min}}, \quad (4.32-1)$$

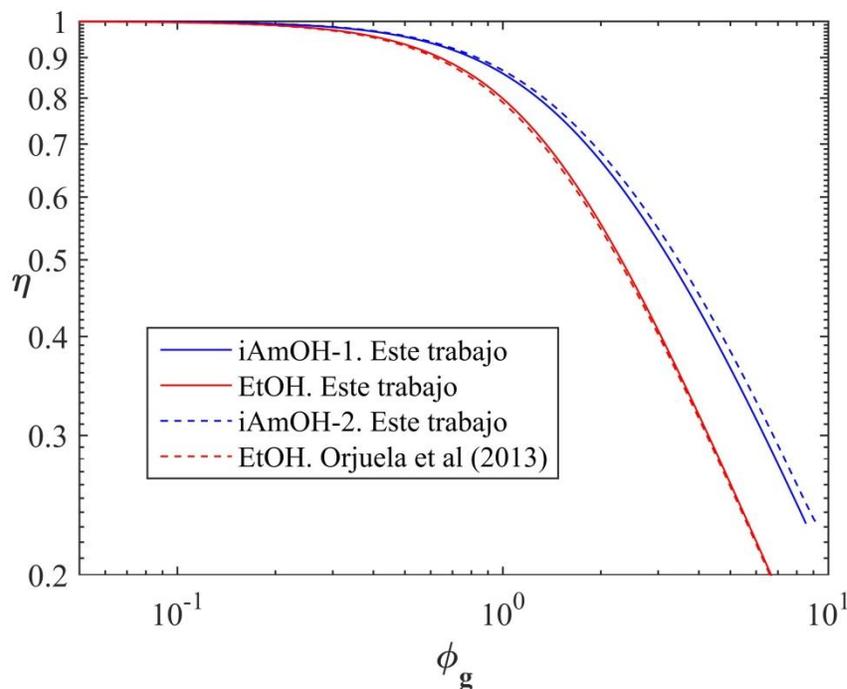
$$k_{d,1} = 0.0497 \exp \left[-\frac{44279}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad T_0 = 378.15 \text{ K}, \quad (4.32-2)$$

$$Y_2(T, x) = k_{d,2} \left(x_{AAc} x_{EtOH} - \frac{x_w x_{EtAc}}{3.0} \right) \left[= \right] \frac{\text{mol}}{\text{g cat- min}}, \quad (4.33-1)$$

$$k_{d,2} = 0.1756 \exp \left[-\frac{48700}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad T_0 = 378.15 \text{ K}, \quad (4.33-2)$$

Aplicando el Algoritmo 2 se encuentran los resultados al final de la Tabla 4-8. Los efectos de la transferencia de masa intrapartícula son apreciables en este punto experimental. Para obtener una visión general de los problemas de transferencia de masa se preparó la Figura 4-3 que recuerda los diagramas generalizados de Weisz y Prater (Weisz and Prater, 1954) para el factor de efectividad como una función del módulo de Thiele en el caso de una reacción irreversible. Se observa que para unas mismas condiciones del líquido la esterificación con etanol siempre se encuentra más limitada por la transferencia de masa (i.e. $\eta_2 < \eta_1$). La figura presenta la solución con las Ecuaciones (4.32) y (4.33), y también incluye los resultados utilizando solamente la información generada en este trabajo. Observe que para la reacción de acetato de etilo los dos modelos cinéticos predicen el mismo desempeño para el catalizador.

Figura 4-3: Factor de efectividad para la esterificación simultánea con alcohol isoamílico y alcohol etílico.



4.5 Sobre la constante de equilibrio aparente

Al efectuar experimentos cinéticos en el reactor de la Figura 4-1, se observó siempre que el sistema alcanza un estado estacionario donde la concentración del líquido (que se supone perfectamente mezclado) no cambia con el tiempo. En estos experimentos se fijaron las siguientes variables: 1) la relación molar inicial de la carga de reactivos ($\theta = n_{\text{AAc}}^0 / n_{\text{iAmOH}}^0$); 2) la carga de reactivos; 3) la

carga de catalizador seco (W_{cat}) expresada como porcentaje en masa de la carga de reactivos; 3) la temperatura de operación del reactor (T). Para el caso particular de los experimentos desarrollados en este trabajo, el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario estuvo en el intervalo de 6 a 8 horas.

Tabla 4-8: Condiciones de un punto experimental y resultados del cálculo del factor de efectividad^a para la esterificación con una mezcla de alcoholes

	AAc	iAmOH	W	iAmAc	EtOH	EtAc
Porcentajes en masa en el líquido	38.675	32.180	2.458	8.675	11.150	6.860
Difusividades efectivas a las condiciones de la superficie ($10^5 * D_{i,eff}$) / cm^2/s	0.8041	0.9569	0.9339	0.6833	0.8967	0.7885
T / °C	80					
Diámetro medio de partícula seca (mm)	0.363					
Velocidad de agitación / rpm	700					
W_{cat} (kg de catalizador seco/kg de mezcla alimentada)	0.03					
Factor de efectividad para la esterificación con alcohol isoamílico: η_1	0.9007					
Factor de efectividad para la esterificación con alcohol etílico: η_2	0.8401					
Modulo de Thiele: ϕ_g	0.8291					

a. Se utilizó una densidad del catalizador de 1000 kg/m^3

La Tabla 4-9 presenta las condiciones de los ensayos realizados en el contexto de este capítulo. Los experimentos están clasificados en tres categorías: 1) ensayos para el análisis de la constante de equilibrio aparente (denominados con la letra A); 2) ensayos para la generación de datos de velocidad para la esterificación con alcohol isoamílico (denominados con la letra E); y 3) ensayos para la generación de datos de velocidad para la esterificación simultánea (denominados con la letra M). Se reportan, la conversión de alcohol isoamílico y las constantes de equilibrio (K_x y K_E) sólo para los ensayos que alcanzaron el estado estacionario

Para las reacciones de esterificación catalizadas con resinas de intercambio catiónico se observa que las concentraciones de los componentes en el líquido, correspondientes con el estado estacionario, no satisfacen necesariamente la condición de equilibrio termodinámico (Pöpken et al., 2000) (Toit et al., 2004) (Orjuela Londoño et al., 2005) (Ali and Merchant, 2006) (Ali, 2009):

Tabla 4-9: Condiciones de los ensayos realizados en este trabajo

Ensayo	T/°C	θ	rpm	d_p / mm	W_{cat} / %	X_{iAmOH}	K_x	K_E	$\eta_1^{a,b}$	η_2
(A1)	90	2	514	0.725	2.0	87.03	4.84	14.21	--	--
(A2)	90	2	514	0.463	2.0	86.70	4.86	14.23	--	--
(A3)	90	2	514	0.363	2.0	87.62	4.73	14.00	--	--
(A4)	100	0.5	514	0.725	2.0	42.00	2.58	8.42	--	--
(A5)	100	0.5	514	0.463	2.0	40.99	2.76	9.05	--	--
(A6)	100	0.5	514	0.363	2.0	41.88	2.63	8.64	--	--
(A7)	110	0.5	514	0.725	2.0	40.93	2.43	7.50	--	--
(A8)	110	0.5	514	0.463	2.0	41.28	2.53	7.86	--	--
(A9)	110	0.5	514	0.363	2.0	41.72	2.55	7.94	--	--
(A10)	110	2	514	0.363	0.5	86.14	4.75	11.68	--	--
(A11)	110	2	514	0.363	2.0	87.02	4.90	12.18	--	--
(A12)	110	2	514	0.363	5.0	87.25	4.78	11.97	--	--
(E1)	80	2	700	0.363	2.0	86.95	4.31	13.81	0.915	--
(E2)	90	2	700	0.363	2.0	87.49	4.65	13.67	0.909	--
(E6)	90	1	700	0.363	0.5	--	--	--	0.885	--
(E13)	90	1	700	0.363	5	69.72	3.69	12.66	0.924	--
Rep. (E2)	90	2	700	0.363	2	--	--	--	--	--
(E8)	110	1	700	0.363	0.5	--	--	--	0.857	--
(E7)	110	1	700	0.363	5.0	68.71	3.80	11.30	0.889	--
(E3)	110	2	700	0.363	2.0	--	--	--	0.868	--
(E10)	100	0.5	700	0.363	0.5	--	--	--	0.843	--
(E4)	110	0.5	700	0.363	2.0	--	--	--	0.847	--
(E5)	100	2	700	0.363	5	--	--	--	0.899	--
(E12)	100	2	700	0.363	0.5	--	--	--	0.884	--
(E11)	90	0.5	700	0.363	2.0	--	--	--	0.894	--
Mezclas de alcohol isoamílico y alcohol etílico										
M3	80	1	700	0.363	0.5	--	--	--	0.8925	0.8313
M1	90	2	700	0.363	2.0	--	--	--	0.9090	0.8162
Rep. M1	90	2	700	0.363	2.0	--	--	--	--	--
M2	100	2	700	0.363	2.0	--	--	--	0.8963	0.7869

a. El factor de efectividad se calculó utilizando una densidad del catalizador en su estado hinchado de 1000 kg/m³

b. Los factores de efectividad corresponden con la composición de la primera muestra.

$$K_E = \prod_{i=1}^c (a_i)^{v_i} = \prod_{i=1}^c (x_i \gamma_i)^{v_i} = \prod_{i=1}^c (x_i)^{v_i} \prod_{i=1}^c (\gamma_i)^{v_i} = K_x K_\gamma, \quad (4.34)$$

$$K_E = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{rxn}}^0}{RT}\right), \quad (4.35)$$

Un ejemplo de esto se obtiene al observar que a 110 °C (ver Tabla 4-9), el valor de K_E calculado con la Ecuación (4.34) es diferente, dependiendo de la relación molar inicial de reactivos:

$$K_E(T = 110 \text{ °C}, \theta = 0.5) = 7.77$$

$$K_E(T = 110 \text{ °C}, \theta = 2) = 11.94$$

Los resultados anteriores están en contradicción con la Ecuación (4.35), la cual es una relación uno a uno entre T y K_E .

Por otra parte, los valores de K_E calculados con la Ecuación (4.34) se encuentran fuertemente influenciados por el modelo de actividad utilizado, y es sabido que los resultados pueden ser completamente diferentes en función del método de cálculo para los coeficientes de actividad (Toit et al., 2004). En consecuencia, una interpretación de los datos utilizando K_x podría ser más adecuada porque K_x es calculado completamente a partir de los resultados experimentales. Según los valores de K_x reportados en la Tabla 4-9, puede concluirse de manera aproximada que K_x es una función fuerte de la relación molar inicial de alimentación y es prácticamente independiente de la temperatura y de la carga de catalizador. Por ejemplo, considere los valores promedio de K_x para $\theta=2$ (exceso de ácido) y diferentes temperaturas:

$$K_x(T = 80 \text{ °C}, \theta = 2) = 4.31$$

$$K_x(T = 90 \text{ °C}, \theta = 2) = 4.81$$

$$K_x(T = 110 \text{ °C}, \theta = 2) = 4.81$$

Considere también, los promedios de K_x para $\theta=0.5$ (exceso de alcohol):

$$K_x(T = 100 \text{ °C}, \theta = 0.5) = 2.66$$

$$K_x(T = 110 \text{ °C}, \theta = 0.5) = 2.50$$

Finalmente, para la carga en la proporción estequiométrica, los valores experimentales de K_x son los siguientes:

$$K_x(T = 90\text{ °C}, \theta=1) = 3.69$$

$$K_x(T = 110\text{ °C}, \theta=1) = 3.80$$

La Ecuación (4.36) es el ajuste lineal $K_x(\theta)$ con un coeficiente de correlación del 95%:

$$K_x = 1.38\theta + 2.08, \quad (4.36)$$

Para interpretar cualitativamente los datos del estacionario observado en los experimentos realizados en el reactor de la Figura 4-1 se puede utilizar el modelo de Mazzotti (Mazzotti et al., 1996) (Mazzotti et al., 1997). Los conceptos son los siguientes. El contenido del reactor es un sistema de dos fases: una fase polimérica constituida por la resina hinchada y una fase líquida constituida por la solución en la que se encuentra inmersa la resina. La distribución de los componentes entre estas dos fases se calcula suponiendo equilibrio de fases, por lo que matemáticamente se tendría lo siguiente:

$$a_i^p = a_i^l, \quad (4.37)$$

$$n_i^T = n_i^l + n_i^p, \quad (4.38)$$

La Ecuación (4.37) es la condición de equilibrio de fases, donde a_i^p es la actividad del componente i en el polímero y a_i^l es la actividad del componente i en el líquido. La Ecuación (4.38) es el balance de materia que expresa que las moles totales se encuentran distribuidas entre las dos fases. Este es un problema análogo a un flash isotérmico en el que se calculan las concentraciones de los componentes en las diferentes fases cuando están especificadas la temperatura, la presión y la concentración global. Es lógico entonces que la distribución de los componentes en el líquido y en el polímero dependa de la composición de la carga.

La expresión para la evolución en el tiempo del contenido del reactor resulta del balance de materia:

$$\frac{dn_i^T}{dt} = v_i m_{\text{cat}} \Upsilon, \quad (4.39)$$

$$n_i^T(t=0) = n_{i,0}^T, \quad (4.40)$$

Los estados estacionarios de la Ecuación (4.39) dependen de la forma de la función para la velocidad de reacción y satisfacen la Ecuación (4.41):

$$\Upsilon = 0, \quad (4.41)$$

El modelo cinético debe satisfacer la Ecuación (4.41) para el caso del equilibrio químico. Es posible también que la Ecuación (4.41) se cumpla para otros casos. Por ejemplo, el modelo cinético puede incluir alguna medida de la desactivación del catalizador y en consecuencia describir situaciones en las que la velocidad de reacción es nula sin alcanzar el equilibrio químico. Las soluciones de la Ecuación (4.41) que no coinciden con el equilibrio químico son llamadas por Toit et al. (Toit et al., 2004) estados de pseudoequilibrio. La constante de equilibrio calculada en el estado de pseudoequilibrio es una constante aparente que depende del catalizador.

Las ideas implementadas en la literatura sobre funciones con dos soluciones para la Ecuación (4.41) consisten principalmente en utilizar un modelo cinético que resulta del producto de dos funciones, una de estas funciones es el modelo cinético usualmente utilizado (i.e. pseudohomogéneo, Langmuir – Hinshelwood, etc) y la otra es un factor que se anula en la condición de pseudoequilibrio (du Toit and Nicol, 2004) (Bringué et al., 2007) (Bringué et al., 2011):

$$\Upsilon = \kappa \Upsilon_{\text{típico}}, \quad (4.42)$$

Para las resinas de intercambio catiónico se ha interpretado que el factor κ en la Ecuación (4.42) es proporcional a la concentración de sitios activos libres de agua, tal que cuando todos los sitios activos están ocupados por el agua la reacción no puede ocurrir. En este sentido, las expresiones para κ se obtienen utilizando las isothermas de Langmuir y Freundlich para el agua (du Toit and Nicol, 2004) (Bringué et al., 2007) (Bringué et al., 2011).

4.6 Ajuste del modelo cinético para la síntesis de acetato de isoamilo

La solución rigurosa de las Ecuaciones (4.39), sujeta a las condiciones de las Ecuaciones (4.37) y (4.38), requiere de un modelo de actividad para la fase polimérica (e.g. utilizando la teoría de Flory–Huggins). Este nivel de detalle se encuentra fuera del alcance de la tesis. Se utilizó el enfoque estándar para tratar este problema en el que se considera que la cantidad de materia en la fase líquida (n_i^l) es mucho mayor que la cantidad de materia en la fase polimérica (n_i^p). De esta manera la Ecuación (4.38) se simplifica a la Ecuación (4.43), y las Ecuaciones (4.39) y (4.40) se simplifican a las Ecuaciones (4.44) y (4.45):

$$n_i^T \approx n_i^l, \quad (4.43)$$

$$\frac{dn_i^l}{dt} = v_i m_{\text{cat}} \eta \Upsilon, \quad (4.44)$$

$$n_i^l(t = t_0) = n_{i,0}^l, \quad (4.45)$$

En la Ecuación (4.44) se incluyó el factor de efectividad para considerar distribuciones de concentración no uniformes.

Resulta práctico escribir la Ecuación (4.44) en términos de las fracciones másicas (calculadas directamente del análisis por cromatografía). Para este fin se escriben las moles en la fase líquida de la siguiente manera:

$$n_i^l = \frac{m_i}{PM_i} = \frac{w_i M_{\text{tot}}}{PM_i}, \quad (4.46)$$

Al sustituir la Ecuación (4.46) en la Ecuación (4.44):

$$\frac{1}{W_{\text{cat}} PM_i} \frac{dw_i}{dt} = v_i \eta \Upsilon, \quad (4.47)$$

Con la condición inicial:

$$w_i(t = t_0) = w_{i,0}, \quad (4.48)$$

Desde el punto de vista matemático (o numérico), se busca un modelo cinético Y , tal que al ser sustituido en la Ecuación (4.47) reproduzca los datos experimentales con errores aceptables. Para llevar a cabo este proceso de optimización se utilizó el método de los mínimos cuadrados dando origen a la siguiente función objetivo:

$$f = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{k=1}^{k=N} (w_{k,i}^{\text{exp}} - w_{k,i}^{\text{teo}})^2, \quad (4.49)$$

En la Ecuación (4.49) $w_{k,i}$ es la fracción másica del componente i en el experimento k . El superíndice “exp” es para el dato medido y el superíndice “teo” para el dato calculado con la Ecuación (4.47). El número de ensayos experimentales N es igual a 12 (i.e. los ensayos experimentales distinguidos con la letra E en la Tabla 4-9). Sólo se incluyen tres de los cuatro componentes en la Ecuación (4.49) porque las fracciones másicas suman la unidad. Se utilizó la función “lsqcurvefit” de la librería de MATLAB 2015 para calcular un óptimo de la Ecuación (4.49) con un criterio de convergencia sobre la norma euclidiana de las derivadas de 10^{-6} . Se usó la función “multistart” de la librería MATLAB para ejecutar “lsqcurvefit” desde múltiples estimados iniciales (100) y elegir al final la solución con el menor valor de la función objetivo. La integración de la Ecuación (4.47) se realizó con la función “ode45” de la librería de MATLAB.

Se ajustaron los modelos cinéticos pseudohomogéneo, de Langmuir – Hinshelwood – Hougen – Watson (LHHW) y de Pöpkén (Pöpkén et al., 2000). En el caso del modelo LHHW, se excluyó la adsorción del acetato porque existe suficiente evidencia en la literatura para justificar que esta adsorción es débil (Patidar and Mahajani, 2012) (Leyva et al., 2013) (Osorio-Viana et al., 2013a). El modelo LHHW se escribió en la siguiente forma:

$$Y(T, p, x) = \frac{k_d \left(a_{\text{ACH}} a_{i\text{AmOH}} - \frac{a_w a_{i\text{AmAc}}}{K_E} \right)}{\left(1 + k_{s,\text{ACH}} a_{\text{ACH}} + k_{s,i\text{AmOH}} a_{i\text{AmOH}} + k_{s,w} a_w \right)^2} [=] \frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{s}}, \quad (4.50)$$

$$k_d = k_d^0 \exp \left[-\frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad T_0 = 378.15 \text{ K}, \quad (4.51)$$

Desde el punto de vista matemático se considera que el modelo pseudohomogéneo se obtiene a partir del modelo LHHW cuando todas las constantes de adsorción son nulas. El modelo de Pöpkén (Pöpkén et al., 2000) se escribió como sigue:

$$\Upsilon(T, p, x) = \frac{k_d \left(a_{\text{ACH}}^* a_{\text{iAmOH}}^* - \frac{a_w^* a_{\text{iAmAc}}^*}{K_E} \right)}{\left(a_{\text{ACH}}^* + a_{\text{iAmOH}}^* + a_w^* + a_{\text{iAmAc}}^* \right)^2} \left[= \right] \frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{s}}, \quad (4.52)$$

$$a_j^* = \frac{k_{s,j}^*}{\text{PM}_j} a_j = k_{s,j} a_j, \quad (4.53)$$

El factor de efectividad se ajustó como una función del módulo de Thiele utilizando las siguientes dos funciones:

$$\eta = 1 - \beta_0 \phi^2, \quad 0 < \phi \leq \phi_0, \quad (4.54)$$

$$\eta = \frac{\beta_1}{\phi} + \frac{\beta_2}{\phi^2} + \frac{\beta_3}{\phi^3}, \quad \phi_0 < \phi < 10, \quad (4.55)$$

La función definida por la Ecuación (4.54) es sugerida por Finlayson (Finlayson, 2003) y la función definida por la Ecuación (4.55) es un empirismo probado computacionalmente en este trabajo. El valor de ϕ_0 sugerido por Finlayson (Finlayson, 2003) es de $\phi_0=1$. Se encontró computacionalmente que un valor más conservador de $\phi_0=0.8$ es típicamente más exacto. Los coeficientes en las Ecuaciones (4.54) y (4.55) son actualizados entre iteraciones en el siguiente algoritmo para el ajuste de los parámetros de los modelos cinéticos.

▪ **Algoritmo 3: ajuste de los parámetros del modelo cinético**

- a) Suponga $\beta_i=0$ (i.e. $\eta=1$) en las Ecuaciones (4.54) y (4.55).
- b) Calcule los parámetros del modelo cinético que minimizan la función (4.49).
- c) Utilice el Algoritmo 1 para calcular una curva $\eta(\phi)$ como las de la Figura 4-3 y recalculé los coeficientes β_i en las Ecuaciones (4.54) y (4.55).
- d) Repita los pasos b) y c) hasta que los coeficientes β_i no cambien entre iteraciones. Normalmente tres iteraciones son suficientes para una precisión sobre el tercer decimal.

La Tabla 4-10 resume los resultados después de aplicar el Algoritmo 3 para calcular los parámetros de cinco modelos cinéticos. LH-1 es LHHW considerando sólo la adsorción del agua. LH-2 es LHHW considerando la adsorción del agua y del ácido. PH-a es el modelo pseudohomogéneo basado en actividades. PH-x es el modelo pseudohomogéneo basado en fracciones molares. El modelo de actividad utilizado fue el de Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b).

La Tabla 4-11 presenta los resultados cuando se utiliza como modelo de actividad el propuesto en el Capítulo 1 de esta tesis. No se ajustó nuevamente el modelo de Pöpkén porque a pesar de presentar el mejor ajuste (juzgando esto con el valor de f en la Ecuación (4.49)), las constantes de adsorción calculadas (ver el caso de la Tabla 4-10) no siguen la secuencia ordenada de afinidad $k_{s,w} > k_{s,AAc} > k_{s,iAmOH} > k_{s,iAmAc}$ sobre la que se tiene evidencia (Leyva et al., 2013) (Osorio-Viana et al., 2013a). Así que, desde un punto de vista práctico, el modelo de Pöpkén puede ser utilizado como una excelente función de interpolación entre datos experimentales. Para la referencia a este respecto se calculó la Figura 4-4 que presenta el factor de efectividad como una función del módulo de Thiele utilizando como modelo de transferencia de masa las ecuaciones MS y como modelo cinético el de Pöpkén.

Tabla 4-10: Parámetros del modelo cinético en el rango de temperaturas $T \in [353.15, 383.15]$ K y usando el modelo de actividad de Osorio et al. (Osorio-Viana et al., 2013b)

	LH-1	LH-2	PH-a	PH-x-1	Pöpkén
$k_d^0 / \text{mol/g-h}$	2.9523	3.4220	2.4464	2.9357	3.1554
K_E	14.5109	14.6094	13.8836	4.5841	0.2785
$k_{s,ACH}$	0.0000	0.1209	----	----	1.5783
$k_{s,iAmOH}$	0.0000	0.0000	----	----	1.8642
$k_{s,w}$	0.2207	0.3201	----	----	0.0161
$k_{s,iAmAc}$	0.0000	0.0000	----	----	3.3715
$E / \text{kJ/mol}$	42.1690	41.5784	40.8656	43.8899	40.2202
f	0.0737	0.0735	0.0747	0.0803	0.0713
β_0	0.1538	0.1653	0.1550	0.1453	0.1748
β_1	2.0029	1.9930	2.0208	2.0815	1.9677
β_2	-1.6778	-1.6479	-1.6685	-1.7646	-1.6116
β_3	0.5314	0.5080	0.5087	0.5510	0.4910

Las Figuras 4-5, 4-6 y 4-7 contrastan los datos experimentales para los ensayos E4 (383.15 K), E6 (363.15 K) y E1 (353.15 K) con los cálculos realizados con el modelo PH-x-2 de la Tabla 4-11. Se trata del modelo pseudohomogéneo basado en las fracciones molares. Se observa que este modelo puede correlacionar la información experimental de buena manera. Debe tomarse en cuenta que el

modelo PH-x-2 presenta el nivel más bajo de correlación entre los modelos ajustados (juzgando esto con el valor de f en la Ecuación (4.49)).

Tabla 4-11: Parámetros del modelo cinético en el rango de temperaturas $T \in [353.15, 383.15]$ K y usando el modelo de actividad propuesto en el capítulo 1

	LH-1	LH-2	PH-a	PH-x-2
$k_d^0 / \text{mol/g-h}$	4.2414	5.8956	3.1315	2.9820
K_E	20.9627	21.3655	19.7156	4.5662
$k_{s,ACH}$	0.	0.2683	----	----
$k_{s,iAmOH}$	0.	0.	----	----
$k_{s,w}$	0.3077	0.5536	----	----
$k_{s,iAmAc}$	0.	0.	----	----
$E / \text{kJ/mol}$	49.5189	48.2215	47.4668	44.2793
f	0.0726	0.0713	0.0749	0.0804
β_0	0.1743	0.1776	0.1581	0.1598
β_1	1.9433	1.9359	1.9829	1.9705
β_2	-1.5704	-1.5664	-1.6065	-1.5862
β_3	0.4740	0.4749	0.4819	0.4728

Figura 4-4: Factor de efectividad riguroso para la reacción de acetato de isoamilo calculado con el modelo de Pöpkén (parámetros de la Tabla 4-10) y el modelo seudohomogéneo basado en fracciones molares (parámetros en la Tabla 4-11). $T=90$ °C. Porcentajes en masa sobre la superficie del catalizador: 22.82 (ácido), 34.21 (alcohol), 5.14 (agua).

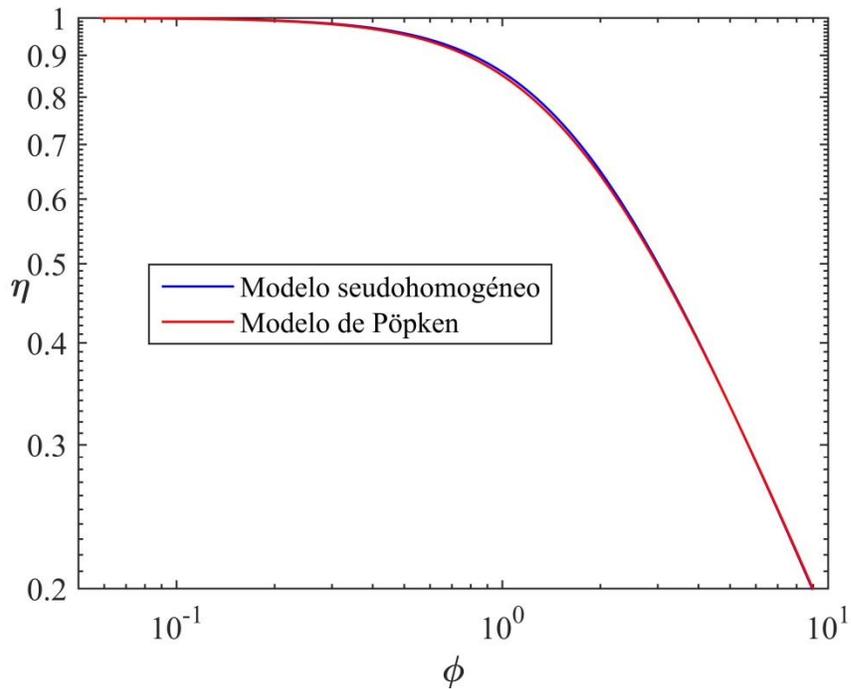
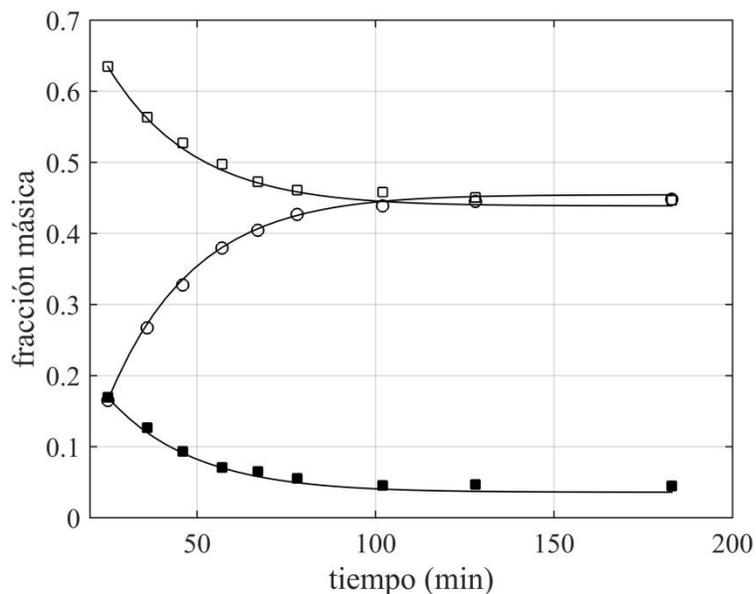
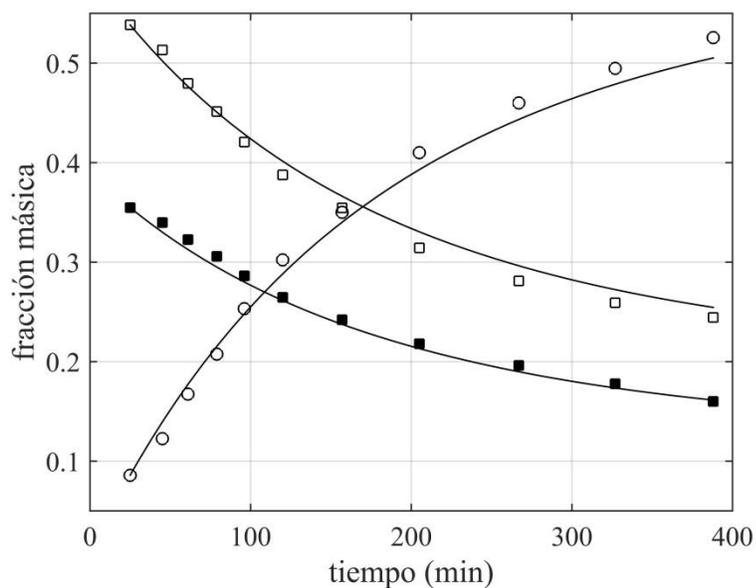


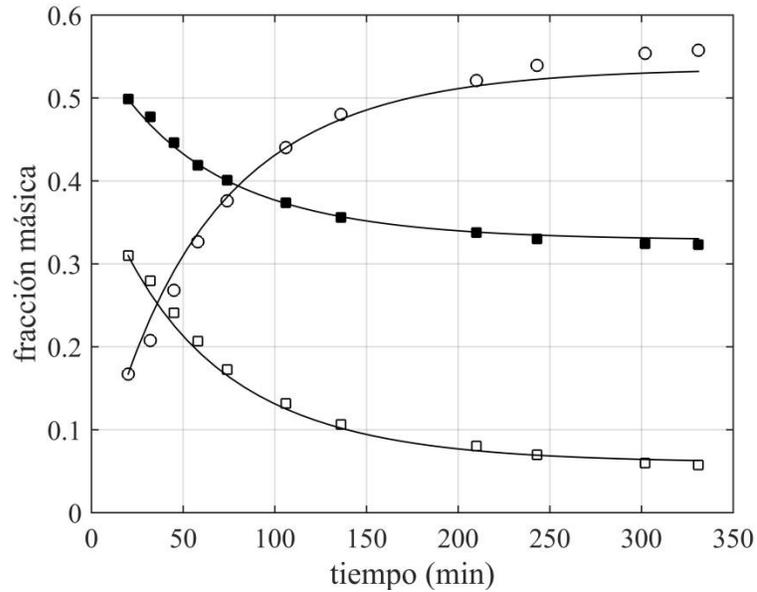
Figura 4-5: Perfil de composiciones para el ensayo E4

(■) – Ácido acético; (□) – Alcohol isoamílico; (○) – Acetato de isoamilo; (-) – modelo PH-x-2;
T=383.15 K

Figura 4-6: Perfil de composiciones para el ensayo E6

(■) – Ácido acético; (□) – Alcohol isoamílico; (○) – Acetato de isoamilo; (-) – modelo PH-x-2; T=
363.15 K

Figura 4-7: Perfil de composiciones para el ensayo E1



(■) – Ácido acético; (□) – Alcohol isoamílico; (○) – Acetato de isoamilo; (-) – modelo PH-x-2; T=353.15 K.

La Figura 4-4 también muestra una comparación entre el modelo con mejor correlación (el modelo de Pöpken) y el modelo con peor correlación (el modelo seudohomogéneo PH-x-2). La conclusión es que estos dos modelos (y en consecuencia también los modelos con correlaciones intermedias) conducen a predicciones semejantes para el desempeño del catalizador. Utilizando como criterio la practicidad se recomienda utilizar el modelo PH-x-2.

4.7 Ajuste del modelo cinético para la esterificación simultánea con alcohol isoamílico y etanol

Para el ajuste de los parámetros de los modelos para el caso de la esterificación simultánea se consideró la generalización de la Ecuación (4.47) para el caso con varias reacciones químicas:

$$\frac{1}{W_{\text{cat}} \text{PM}_i} \frac{dw_i}{dt} = \sum_k v_{i,k} \eta_k Y_k, \tag{4.56}$$

Se extendió también la función objetivo (i.e. la Ecuación (4.49)) para incluir la comparación con cinco de los seis componentes que participan del sistema de esterificación simultánea:

$$f = \sum_{i=1}^{i=5} \sum_{k=1}^{k=N} \left(w_{k,i}^{\text{exp}} - w_{k,i}^{\text{teo}} \right)^2, \quad (4.57)$$

En la Ecuación (4.56) Y_k es la expresión de velocidad para la reacción k . Por convención se considerará que $k=1$ corresponde a la esterificación con alcohol isoamílico y $k=2$ corresponde a la esterificación con alcohol etílico. El factor de efectividad de la reacción k es η_k y el coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción k es $\nu_{i,k}$.

Se decidió ajustar simultáneamente las expresiones de velocidad para las dos reacciones utilizando un modelo pseudohomogéneo porque se realizaron pocos ensayos experimentales con mezclas (tres y una réplica) y no se realizaron ensayos de adsorción. En estas circunstancias conviene utilizar modelos con pocos parámetros. Se consideraron los siguientes ensayos para el ajuste: E1 (353.15 K), E4 (383.15 K), E6 (363.15 K), M1 (363.15 K), M2 (373.15 K), M3 (353.15 K).

▪ **Algoritmo 4: ajuste de los parámetros del modelo cinético para la esterificación simultánea**

- a) Suponer los coeficientes $\beta_i=0$ en las funciones que ajustan las curvas $\eta(\phi)$.
- b) Calcular los parámetros de los modelos cinéticos (Y_1 y Y_2) que minimizan la función (4.57).
- c) Utilizar el Algoritmo 1 (para los ensayos con alcohol isoamílico) y el Algoritmo 2 (para los ensayos con mezclas de alcoholes) con el fin de calcular las curvas rigurosas $\eta(\phi)$ y recalculan los coeficientes β_i .
- d) Repetir los pasos b) y c) hasta que los coeficientes β_i no cambien entre iteraciones.

Aplicando el Algoritmo 4 se calcularon los parámetros reportados en la Tabla 4-12. Estos parámetros toman parte entonces de las Ecuaciones (4.58) y (4.59) que son el modelo cinético ajustado a partir de ensayos de la esterificación simultánea (experimentos M en la Tabla 4-9) y algunos ensayos correspondientes a la esterificación con alcohol isoamílico (experimentos E1, E4 y E6 en la Tabla 4-9).

$$Y_1(T, x) = k_{d,1} \left(x_{\text{AAc}} x_{i\text{AmOH}} - \frac{x_w x_{i\text{AmAc}}}{5.33} \right) \left[= \right] \frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{min}}, \quad (4.58-1)$$

$$k_{d,1} = 0.0482 \exp \left[- \frac{42017}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad T_0 = 378.15 \text{ K}, \quad (4.58-2)$$

$$Y_2(T, x) = k_{d,2} \left(x_{\text{AAc}} x_{\text{EtOH}} - \frac{x_w x_{\text{EtAc}}}{2.04} \right) \left[\frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{min}} \right], \quad (4.59-1)$$

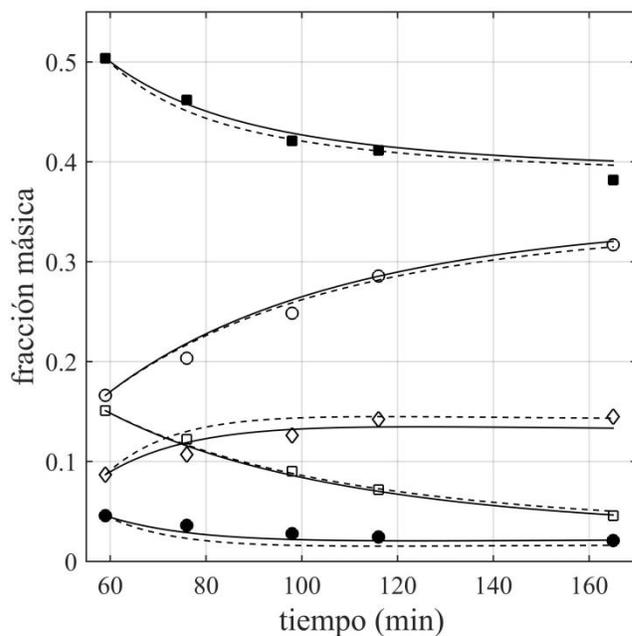
$$k_{d,2} = 0.1198 \exp \left[-\frac{47561}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad T_0 = 378.15 \text{ K}, \quad (4.59-2)$$

Con fines de comparación y análisis se considera otro modelo cinético conformado de la siguiente manera: el modelo pseudohomogéneo ajustado en este trabajo en la [sección 4.6](#) (modelo PH-x-2) y el modelo ajustado por Orjuela et al. (Orjuela et al., 2012b) (Orjuela et al., 2013). Esta combinación es la misma que se utilizó en el Ejemplo 2 y corresponde entonces con las Ecuaciones (4.32) y (4.33). Las Figuras 4-8, 4-9 y 4-10 presentan el contraste para los ensayos M1, M2 y M3. Se observa que el modelo pseudohomogéneo correspondiente con las Ecuaciones (4-58) y (4-59) representa adecuadamente los experimentos. Se observa que el modelo “predictivo” correspondiente con las Ecuaciones (4-32) y (4-33) también es una representación razonable de los experimentos. La consistencia entre el modelo predictivo y el modelo ajustado es sorprendentemente buena si se toma en cuenta que hubo pocos ensayos utilizados para este ajuste.

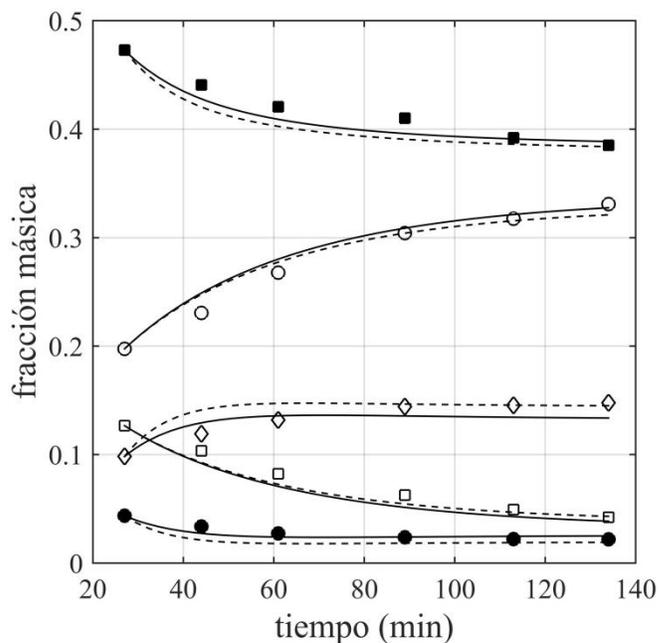
Otra prueba bastante sólida de la consistencia entre los dos modelos relacionados en esta sección se proporciona en la Figura 4-3. En esa figura las curvas a trozos presentan los resultados con el modelo predictivo (Ecuaciones (4.32) y (4.33)) y las curvas continuas presentan los resultados con el modelo ajustado (Ecuaciones (4.58) y (4.59)). Se concluye que estos modelos son aproximadamente equivalentes y se termina esta sección recomendando el modelo predictivo porque cada uno de los submodelos que lo conforman fue ajustado a partir de un amplio conjunto de ensayos experimentales.

Tabla 4-12: Parámetros del modelo cinético para la esterificación simultánea en el rango de temperaturas $T \in [353.15, 383.15] \text{ K}$ y usando el modelo de actividad propuesto en el capítulo 2

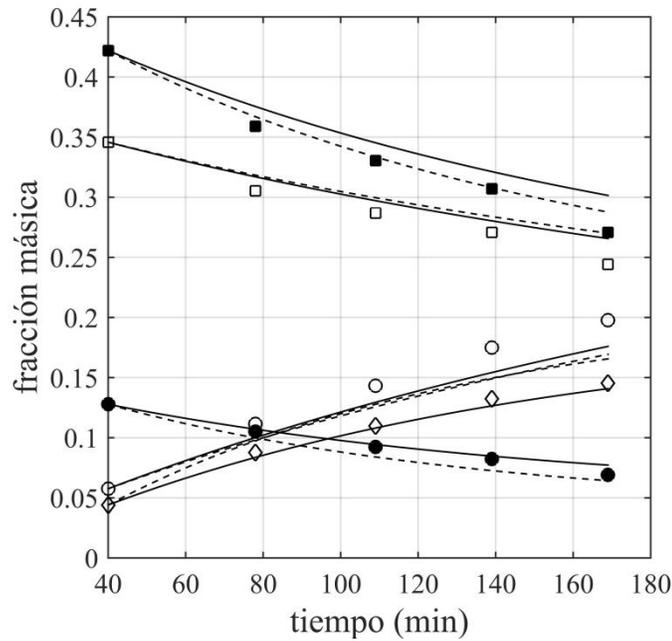
	iAmOH	EtOH
k_d^0 / mol/g-h	2.8944	7.1896
K_E	5.3327	2.0430
E / kJ/mol	42017	47561
f	0.0063	
β_0	0.1678	0.2462
β_1	2.1491	1.4862
β_2	-1.9335	-0.8511
β_3	0.6345	0.1668

Figura 4-8: Perfil de composiciones para el ensayo M1

(■) – Ácido acético; (□) – Alcohol isoamílico; (○) – Acetato de isoamilo; (●) – Etanol; (◇) – Acetato de etilo; (-) Ajuste de las Ecuaciones (4.58) y (4.59); (--) Predicciones con las Ecuaciones (4.32) y (4.33); $T=363.15$; $W_{cat}=2$.

Figura 4-9: Perfil de composiciones para el ensayo M2

(■) – Ácido acético; (□) – Alcohol isoamílico; (○) – Acetato de isoamilo; (●) – Etanol; (◇) – Acetato de etilo; (-) Ajuste de las ecuaciones (4.58) y (4.59); (--) Predicciones con las ecuaciones (4.32) y (4.33); $T=373.15$ K; $W_{cat}=2$

Figura 4-10: Perfil de composiciones para el ensayo M-3

(■) – Ácido acético; (□) – Alcohol isoamílico; (○) – Acetato de isoamilo; (●) – Etanol; (◇) – Acetato de etilo; (-) Ajuste de las ecuaciones (4.58) y (4.59); (--) Predicciones con las ecuaciones (4.32) y (4.33); $T=353.15\text{ K}$; $W_{\text{cat}}=0.5$

4.8 Conclusiones del capítulo 4

Se adecuó un modelo cinético para la esterificación simultánea del ácido acético con mezclas de alcohol isoamílico y etanol. Se trata de un modelo pseudohomogéneo capaz de representar los ensayos cinéticos realizados en este trabajo. El submodelo para la reacción de acetato de etilo es prácticamente equivalente al modelo ajustado por Orjuela et al. (Orjuela et al., 2013). Este aspecto constituye una validación indirecta de los resultados de este capítulo.

De acuerdo con los resultados experimentales de este trabajo y el análisis realizado, la esterificación simultánea puede representarse de manera satisfactoria a partir de los ajustes sobre las esterificaciones individuales (y viceversa). Esta es solamente una aproximación utilizada con fines prácticos de diseño porque desde el punto de vista fenomenológico no se toma en cuenta el proceso de adsorción sobre el cual se tiene suficiente evidencia experimental.

El modelo cinético adecuado se encuentra libre de los efectos de transferencia de masa y puede ser utilizado para la síntesis, análisis y diseño básico de procesos de destilación reactiva para la esterificación simultánea de ácido acético con mezclas de alcohol isoamílico y etanol.

5 Proceso de destilación reactiva

5.1 Resumen

En este capítulo se calcula el diseño básico de un proceso de destilación reactiva continuo para la esterificación directa del ácido acético con una mezcla de etanol, agua y alcohol isoamílico en las proporciones en las que se encuentran en el aceite de fusel. Los submodelos cinético (ver Capítulo 4) y de equilibrio de fases (ver capítulos 1 y 2) utilizados son los desarrollados en esta tesis. La secuencia de destilación calculada se sintetizó en el Capítulo 3.

Con el propósito de seleccionar el modelo matemático apropiado para describir la columna se realizaron y analizaron tres ensayos de destilación reactiva para la síntesis de acetato de isoamilo en la condición de reflujo total, en la planta piloto diseñada por Bastidas (Bastidas, 2015) y estudiada teóricamente por González et al (González et al., 2017). Las condiciones de los experimentos corresponden con bajos números de Damköhler ($Da \sim 0.005$) y en consecuencia se encuentran en un régimen dominado por el transporte de materia entre las fases. Se compararon tres modelos: el modelo de equilibrio total (llamado MEQ y correspondiente con la consideración de equilibrio de fases y equilibrio químico simultáneos), el modelo de equilibrio controlado por la cinética (llamado MEK y correspondiente con la consideración de equilibrio de fases pero no equilibrio químico) y el modelo de no equilibrio controlado por la cinética (llamado MNEK y correspondiente con no considerar equilibrio termodinámico). Se encontró que el modelo MNEK presenta la mejor comparación con los datos experimentales, el modelo MEK proporciona aproximaciones razonables y el modelo MEQ proporciona una descripción cualitativa.

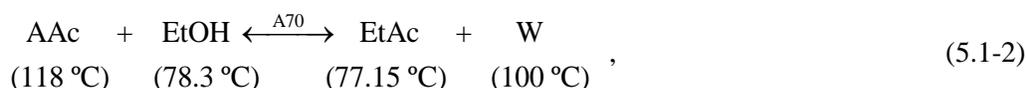
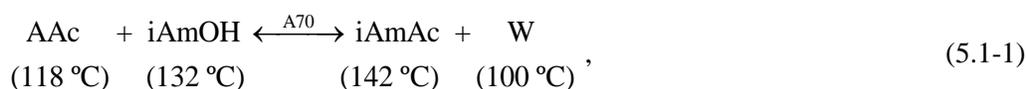
Al final del capítulo se reportan la configuración y los parámetros básicos de un proceso con flujos a escala industrial. Las observaciones cualitativas generales son las mismas del capítulo tres. La conversión global de ácido acético se encuentra limitada por la conversión de la reacción de acetato de etilo. La producción simultánea de los acetatos de alta pureza se encuentra limitada por

la separación de las mezclas de etanol y agua. Existe una relación de reflujo que maximiza la conversión global.

5.2 Introducción

En este capítulo se utilizan los tres modelos básicos (MEQ, MEK, MNEK) de una columna de destilación reactiva para: a) calcular las condiciones experimentales de algunos ensayos a nivel de planta piloto para la síntesis de acetato de isoamilo, y b) aproximar el diseño de un proceso continuo de destilación reactiva a nivel industrial para la esterificación directa de ácido acético con mezclas de etanol + agua + alcohol isoamílico en la proporción en la que existen en el aceite de fusel. La información necesaria para usar cada uno de los modelos se reporta en la Tabla 5-1.

De manera particular, en este trabajo, se consideran las dos reacciones de esterificación del ácido acético catalizadas con la resina de intercambio catiónico Amberlyst 70 (A70):



El modelo cinético está dado por las Ecuaciones (5.2) y (5.3). La expresión para la velocidad de la esterificación con etanol (Y_2) se tomó del trabajo de Orjuela et al. (Orjuela et al., 2012b) (Orjuela et al., 2013) y para la velocidad de la esterificación con alcohol isoamílico (Y_1) se utilizó la expresión del modelo seudohomogéneo desarrollada en este trabajo en la sección 4.6.

Tabla 5-1: Información requerida por los modelos básicos de una columna de destilación reactiva

Modelo	Información requerida
Equilibrio total: MEQ	Modelo para el equilibrio de fases Constantes de equilibrio químicas
Equilibrio controlado por la cinética: MEK	Modelo para el equilibrio de fases Modelo cinético
No equilibrio controlado por la cinética: MNEK	Modelo para el equilibrio de fases Modelo cinético Modelo para el transporte externo (correlaciones para el cálculo de los coeficientes de transferencia y masa calor dependiendo del tipo de empaque o plato)

$$Y_1(T, x) = k_{d,1} \left(x_{AAc} x_{iAmOH} - \frac{x_w x_{iAmAc}}{4.57} \right) [=] \frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{min}}, \quad (5.2-1)$$

$$k_{d,1} = 0.0497 \exp \left[-\frac{44279}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad T_0 = 378.15 \text{ K}, \quad (5.2-2)$$

$$Y_2(T, x) = k_{d,2} \left(x_{AAc} x_{EtOH} - \frac{x_w x_{EtAc}}{3.0} \right) [=] \frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{min}}, \quad (5.3-1)$$

$$k_{d,2} = 0.1756 \exp \left[-\frac{48700}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad T_0 = 378.15 \text{ K}, \quad (5.3-2)$$

El modelo para el equilibrio de fases se estableció en los capítulos 1 y 2. Se emplea el modelo NRTL (Renon and Prausnitz, 1968) para describir la fase líquida y la ecuación de Hayden O'Connell (Hayden and O'Connell, 1975) para describir la fase gaseosa. Los parámetros de NRTL se reportan en la Tabla 5-2. Los parámetros de asociación y solvatación de Hayden O'Connell se reporta en la Tabla 5.3.

Tabla 5-2: Parámetros del modelo NRTL para las mezclas de ácido acético (AAc) + etanol (EtOH) + agua (W) + acetato de etilo (EtAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc)

(i)	(j)	Referencia	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij} / K	B _{ji} / K	α _{ij}
AAc	EtOH	(Tang et al., 2003)	0	0	-252.482	225.476	0.3
AAc	W	(Tang et al., 2003)	-1.9763	3.3293	609.889	-723.888	0.3
AAc	EtAc	(Tang et al., 2003)	0	0	-235.279	515.821	0.3
EtOH	W	(Tang et al., 2003)	0.806535	0.514285	-266.533	444.886	0.4
EtOH	EtAc	(Tang et al., 2003)	1.81731	-4.41293	-421.289	1614.29	0.1
EtAc	W	(Tang et al., 2003)	-2.34561	3.85383	1290.46	-4.42868	0.3643
EtOH	iAmOH	(1)	0	0	270.615	-165.626	0.3
iAmOH	W	Este trabajo	-2.2557	4.6762	1203.49	-93.3626	0.4
EtOH	iAmAc	(2)	0	0	70.8887	214.898	0.3
iAmAc	W	Este trabajo	-0.2871	7.9245	754.013	-906.009	0.32
AAc	iAmOH	Este trabajo	0.9632	-1.614	-214.477	469.04	0.47
AAc	iAmAc	Este trabajo	-0.817	-0.2909	525.257	238.964	0.47
EtAc	iAmOH	(3)	0	0	82.634	167.891	0.3
EtAc	iAmAc	(Sánchez et al., 2019)	0	0	21.5525	21.5525	0.3
iAmOH	iAmAc	(Rojas et al., 2016)	0	0	700.27	-379.459	0.3

¹ Calculados a partir de los datos reportados por Duran et al (Durán et al., 2013);

² Calculados a partir de los datos reportados por Perelygin y Volkov (Perelygin and Volkov, 1971)

³ Calculados a partir de los datos reportados por Savescu et al (Savescu et al., 1997)

Tabla 5-3: Parámetros de asociación y solvatación en la ecuación de Hayden O'Connell para el sistema ácido acético (AAc) + etanol (EtOH) + agua (W) + acetato de etilo (EtAc) + alcohol isoamílico (iAmOH) + acetato de isoamilo (iAmAc)

	AAc	EtOH	W	EtAc	iAmOH	iAmAc
AAc	4.5	2.5	2.5	2.0	2.5	1.3
EtOH	2.5	1.4	1.55	1.3	1.55	1.3
W	2.5	1.55	1.7	1.3	2.5	0.53
EtAc	2.0	1.3	1.3	0.53	1.3	0.53
iAmOH	2.5	1.55	2.5	1.3	2.2	2.0
iAmAc	1.3	1.3	0.53	0.53	2.0	0.53

Las simulaciones se realizaron en el simulador comercial Aspen Plus® V.10 empleando el módulo RADFRAC. Para el caso del modelo MNEK se eligieron las siguientes opciones para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa: la correlación de Bravo et al. (Bravo et al., 1985) para empaque estructurado, y la correlación de Onda et al. (Onda et al., 1968) para empaque aleatorio. Para el caso del modelo MEQ, las constantes de equilibrio químicas (basadas en las fracciones molares de la fase líquida) son las siguientes: para la esterificación con alcohol isoamílico $K_{x,1} = 4.9$ (Duque-Bernal et al., 2013); para la esterificación con etanol $K_{x,2} = 4.0$ (Arnikar et al., 1970) (Golikova et al., 2017).

5.3 Ensayos a nivel planta piloto para la síntesis de acetato de isoamilo

5.3.1 Descripción de la planta piloto y especificación de los experimentos

La Figura 5-1 presenta la configuración de la planta piloto en una operación a reflujo total. Se trata de una columna de destilación reactiva con un núcleo reactivo. Las secciones 2, 3, 4 y 5 contienen módulos de empaque estructurado con la resina de intercambio Amberlyst 70. Las especificaciones de estas secciones se reportan en la Tabla 5-4. Los tramos 1, 6 y 7 contienen empaque Nutter Ring No. 07 y sus especificaciones se reportan en la Tabla 5-5.

En la planta piloto de la Figura 5-1 no se dispone de los medios para recircular una mezcla bifásica formada por los productos del decantador. Por esta razón no se pueden obtener estados estacionarios con mezclas bifásicas en el decantador. Para manejar esta situación, el agua producida es retirada primero en un proceso batch (i.e. destilación por lotes). Con la mayor parte del agua fuera del sistema las mezclas en el decantador son homogéneas y se puede cerrar el

reciclo de la cima (i.e. las corrientes V_1 y $L_{0,1}$ en la Figura 5-1) con la misma composición para las dos corrientes.

Tabla 5-4: Especificación de una sección reactiva. Son reactivas las secciones 2, 3, 4 y 5

Especificación	Valor
Material	Acero inoxidable 316L
Aislamiento de fibra de vidrio / cm	2.54
Longitud / m	1.1
Diámetro / m	0.0762
Número de módulos de catalizador (similar a Katapak SP-11)	7
Longitud de un módulo / m	0.150
Diámetro de un módulo / m	0.072
Tamaño de partícula empacado en un módulo (Amberlyst 70) / mm	24% en masa > 0.6 mm 76% en masa > 0.425 mm
Densidad del catalizador por unidad de volumen del módulo / kg/m^3	76
Número de etapas teóricas	3.8~4

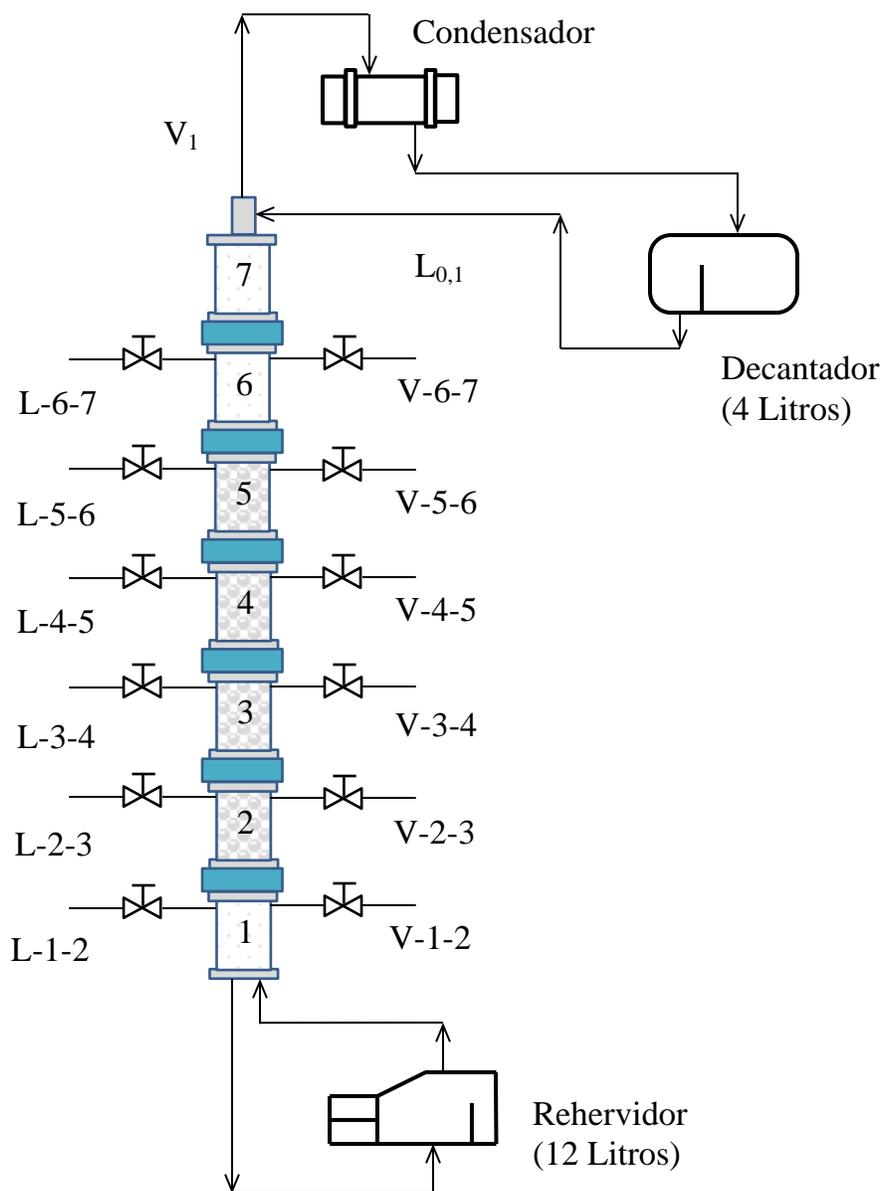
Tabla 5-5: Especificaciones de las secciones no reactivas. No tienen catalizador las secciones 1, 6 y 7

Especificación	Valor
Material	Acero inoxidable 316L
Aislamiento de fibra de vidrio / cm	2.54
Longitud en la sección de rectificación / m	1
Longitud en la sección de despojamiento / m	1.1
Número de etapas teóricas de una sección de rectificación	2
Número de etapas teóricas de una sección de despojamiento	5
Diámetro / m	0.0762
Tipo de empaque	Nutter Ring No. 07

Un estado estacionario de la planta piloto (i.e. donde las condiciones no cambian con el tiempo) en la Figura 5-1 se puede caracterizar por la especificación de la corriente de reflujo (flujo molar total, temperatura, presión y composición) y la composición, presión y temperatura de la mezcla en el rehervidor. Conocidas las variables que especifican la planta se pueden utilizar los modelos MEQ, MEK y MNEK para calcular la distribución de las especies a lo largo de la torre. Los resultados de las simulaciones se comparan entonces con las composiciones de las muestras de líquido y vapor tomadas durante el estado estacionario. Este análisis está enfocado en el estudio de la sección recta

y no requiere la consideración del rehervidor, el condensador y otras secciones de tubería y equipos que no aparecen en la Figura 5.1 (e.g. una bomba y un precalentador para el reflujo).

Figura 5-1: Configuración de la planta piloto en la operación a reflujo total. Nota: las válvulas son para la toma de muestras



La caída de presión en la columna de la Figura 5.1 es baja. La presión manométrica en el rehervidor, medida con un manómetro de caratula (4 in) con una resolución de 1 psig, es nula. Se estimó experimentalmente que es posible observar (de manera razonable) cambios de $\frac{1}{4}$ psig, por

lo que es posible afirmar (de manera razonable) que la caída de presión es menor que 13 mm Hg. La operación se lleva a cabo a la presión atmosférica en la ciudad de Bogotá (560 mm Hg). Se encuentran instalados sensores de temperatura aproximadamente en el punto medio de cada una de las secciones numeradas en la Figura 5.1. En forma casual, las simulaciones demuestran que los sensores de la parte inferior de la columna están descalibrados y miden temperaturas entre 3 y 4 grados Celsius por encima del valor real.

En la Tabla 5-6 se reportan las condiciones que especifican el estado estacionario (EE) para tres ensayos realizados en la planta piloto de la Figura 5.1. El EE alcanzado en la práctica depende de la composición de la carga y del método de arranque. Sin embargo, para la verificación o reconciliación de un modelo para procesos en el estado estacionario, sólo se requiere la información de las condiciones del EE. No se está estudiando la dinámica. El criterio práctico tomado en cuenta para decidir sobre el establecimiento del EE en los ensayos realizados fue el seguimiento en tiempo real de la temperatura. Se consideró que variaciones de temperatura inferiores a medio grado por periodos de media hora o más eran indicativas de la operación en el estado estacionario.

Tabla 5-6: Condiciones globales medidas experimentalmente para tres ensayos a reflujo total en la planta piloto de la Figura 5.1 a 560 mm Hg

Ensayo	Condiciones experimentales*
1	Reflujo: T= 20 °C; L _{0,1} =16.4 L/h; x _{AAc} = 0.197; x _{iAmOH} =0.282; x _{iAmAc} =0.521 Rehervidor: x _{AAc} = 0.03; x _{iAmAc} =0.970
2	Reflujo: T= 40 °C; L _{0,1} =16.8 L/h; x _{AAc} = 0.103; x _{iAmOH} =0.512; x _{iAmAc} =0.385 Rehervidor: x _{iAmAc} =1.0
3	Reflujo: T= 70 °C; L _{0,1} =11.2 L/h; x _{AAc} = 0.683; x _{iAmOH} =0.187; x _{iAmAc} =0.131 Rehervidor: x _{iAmAc} =1.0

* La composición se determinó por cromatografía de gases con la técnica descrita en el capítulo 4 para las mezclas de ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo + agua

5.3.2 Comparación con los experimentos

Se realizó una comparación en dos niveles. En el primer nivel se comparó el modelo de equilibrio total (MEQ) con el modelo de equilibrio controlado por la cinética (MEK). En el segundo nivel se comparó el modelo MEK con el modelo de no equilibrio controlado por la cinética (MNEK). Un ejemplo de esta aproximación se encuentra implementado en las Figuras 5-2, 5-3 y 5-4. Estas figuras demuestran un acercamiento progresivo de los perfiles de composición y temperatura a la información experimental en una situación donde los tres modelos son cualitativamente correctos.

Para la preparación de las Figuras 5-2, 5-3 y 5-4 se consideró la partición de la sección recta sugerida en las Tablas 5-4 y 5-5. Esto es, para la sección de rectificación, la altura equivalente de un plato teórico es $HETP_{\text{rectificación}} = 0.5$ m; para la sección de reacción $HETP_{\text{reacción}} = 0.275$ m; para la sección de despojamiento $HETP_{\text{despojamiento}} = 0.22$ m. La aproximación de estos valores se obtiene a partir de los trabajos de Bastidas (Bastidas, 2015) y González et al. (González et al., 2017). Para el modelo de no equilibrio se utilizó la misma partición.

El modelo cinético implementado en el simulador (i.e. las Ecuaciones (5.2) y (5.3)) no incluye el factor de efectividad. Se determinó que el error ocasionado por esta aproximación puede ser ignorado. Esto se verificó computacionalmente. Se usaron los resultados de las simulaciones y los métodos del Capítulo 4 para calcular el factor de efectividad (η) en cada una de las etapas reactivas. Los resultados se reportan en la Tabla 5-7. La tabla también incluye el módulo de Thiele (ϕ) y el número de Damköhler (Da). Los valores de η calculados fueron incluidos en las especificaciones de una nueva simulación. Se encontró que los perfiles calculados con $\eta=1$ (sin resistencia al transporte interno) son prácticamente iguales a los perfiles calculados con los valores de η reportados en la Tabla 5-7 (con baja resistencia al transporte externo).

Figura 5-2: Perfil de composiciones para el ensayo no. 3. Comparación entre los modelos de equilibrio total (MEQ) y el modelo de equilibrio controlado por la cinética (MEK)

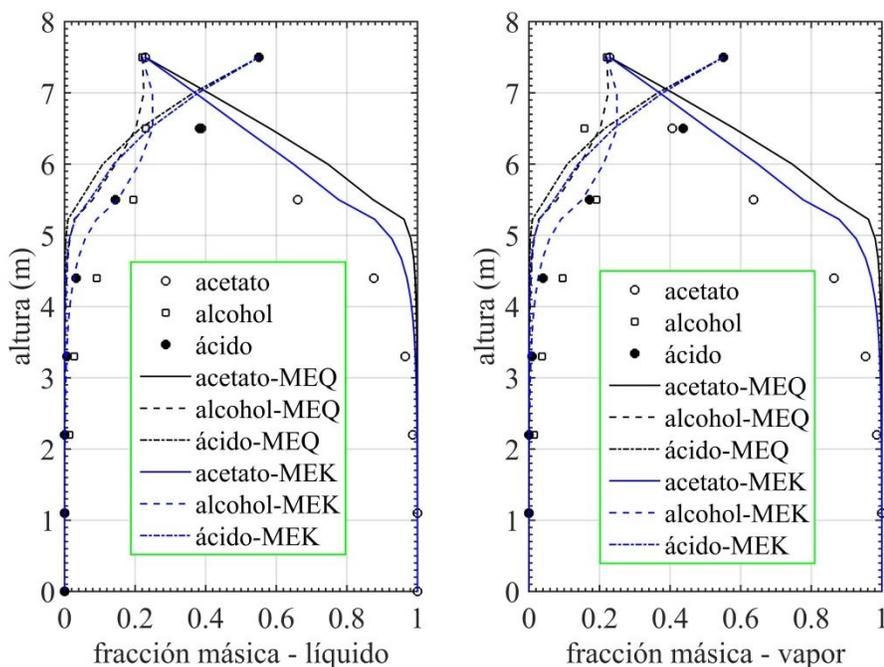


Figura 5-3: Perfil de composiciones para el ensayo no. 3. Comparación entre el modelo de equilibrio (MEK) y el modelo de no equilibrio (MNEK)

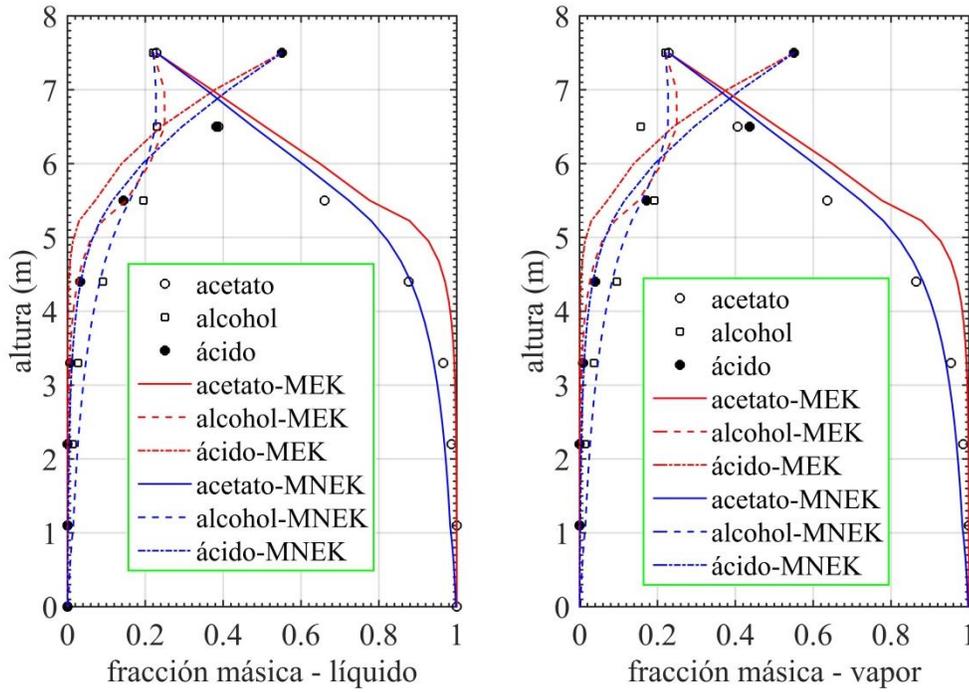


Figura 5-4: Perfil de temperatura para el ensayo no. 3. Comparación entre los modelos de equilibrio (MEQ y MEK) y el modelo de no equilibrio (MNEK)

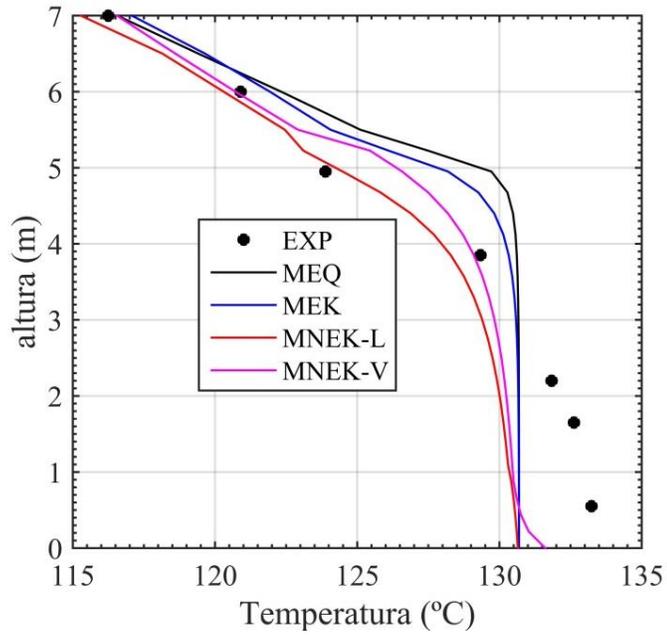


Tabla 5-7: Factor de efectividad (η), módulo de Thiele (ϕ) y número de Damköhler (Da), para las etapas reactivas de la planta piloto en el ensayo no. 3

Altura/m	η	ϕ	Da
5.225	0.781	1.315	0.0042
4.95	0.804	1.091	0.0045
4.675	0.821	0.906	0.0046
4.4	0.834	0.752	0.0046
:	:	:	:
:	:	:	:
1.925	0.859	0.138	0.0047
1.65	0.859	0.114	0.0047
1.375	0.859	0.094	0.0047
1.1	0.860	0.077	0.0047

El modelo MNEK representa de manera adecuada los perfiles de composición en la fase líquida y el perfil de temperatura (ver Figuras 5-3 y 5-4), y predice desviaciones apreciables de los datos experimentales especialmente para la composición del vapor en la sección de rectificación. Tratándose de un modelo en el que no se realizó un proceso de reconciliación, la representación de los experimentos es adecuada.

Las Figuras 5-5 y 5-6 muestran el contraste entre los puntos experimentales para el ensayo no. 1 y los modelos considerados. El modelo MNEK es el que mejor describe el experimento. El modelo MEK también realiza una buena representación de este ensayo.

Con base en esta comparación con los ensayos a nivel de planta piloto se considera razonable pensar que el modelo MEK puede ser utilizado para realizar diseños básicos con los flujos de la escala industrial. El modelo MNEK puede ser utilizado al final del proceso de diseño para detallar los resultados. Los modelos MEK y MNEK tienen dos consideraciones importantes: a) no se considera el transporte intrapartícula en el catalizador y b) se utilizaron las características del empaque MELLAPAK de SULZER para representar el empaque KATAPAK SP-11 de SULZER que se considera aproximadamente equivalente a los módulos de empaque estructurado de la planta piloto. La idea de representar el empaque KATAPAK con el empaque MELLAPAK se emplea satisfactoriamente en algunos trabajos (Bastidas, 2015) (Orjuela et al., 2011) (Orjuela et al., 2012a) (Dimian et al., 2019). Las dos consideraciones mencionadas son los aspectos por mejorar en el tema del modelamiento matemático.

Figura 5-5: Perfil de composiciones para el ensayo no. 1. Comparación entre los modelos de equilibrio total (MEQ) y el modelo de equilibrio controlado por la cinética (MEK)

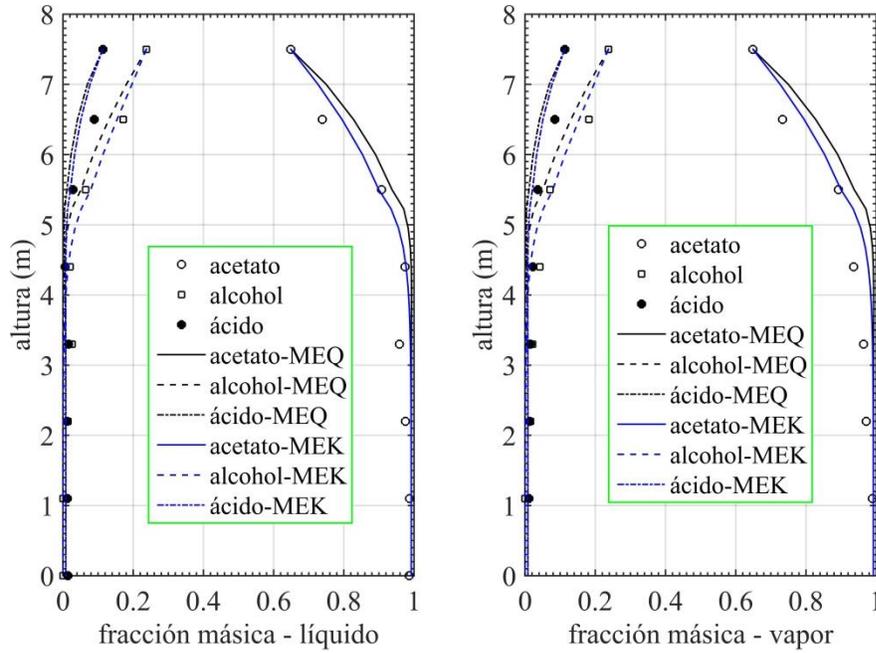
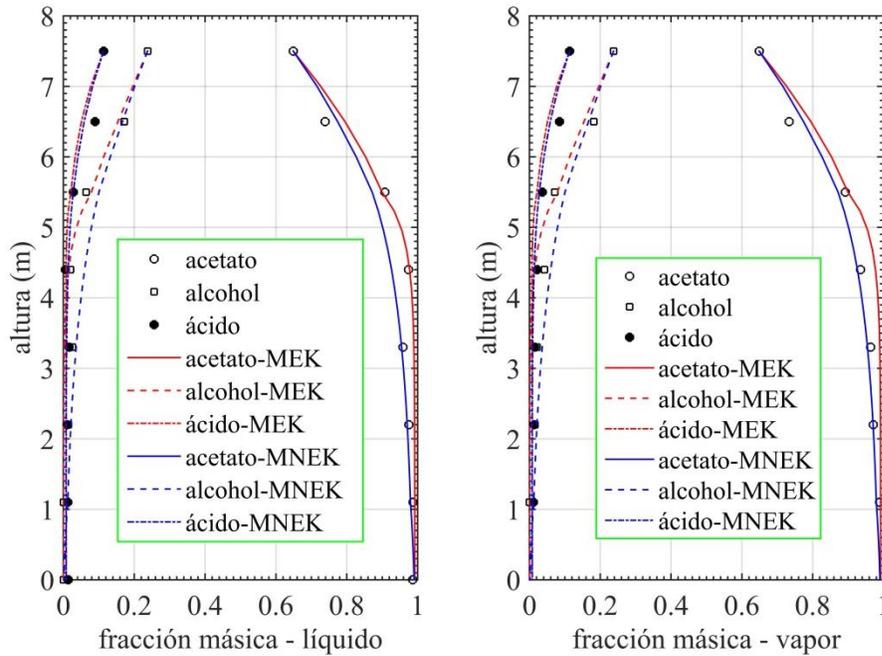


Figura 5-6: Perfil de composiciones para el ensayo no. 1. Comparación entre el modelo de equilibrio (MEK) y el modelo de no equilibrio (MNEK)



5.4 Diseño básico de un proceso para la esterificación directa de ácido acético con una mezcla de etanol + agua + alcohol isoamílico en la proporción del aceite de fusel

5.4.1 Verificación del proceso sintetizado en el Capítulo 3

El punto de partida en esta sección es el proceso de destilación reactiva sintetizado en el Capítulo 3 (ver la Figura 3-10) y representado nuevamente en la Figura 5-7. Se trata de un proceso constituido por una secuencia de dos columnas, la primera tiene un núcleo reactivo y su producto de fondos (B_1) es acetato de isoamilo, la segunda es un despojador y su producto de fondos (B_2) es acetato de etilo. El producto de cimas de la secuencia (D) es la fase acuosa retirada desde el decantador. La existencia de esta secuencia se encuentra limitada por la separación de fases en el decantador. Los flujos y condiciones especificadas en la Figura 5-7 son las mismas de la Figura 3-10, excepto por el catalizador que en el caso actual es la resina Amberlyst 70. La masa de Amberlyst 70 empleada (0.097 kg/etapa) contiene los mismos equivalentes ácidos que la masa de Amberlyst 15 usada para el proceso del Capítulo 3 (0.049 kg/etapa). La cantidad de materia procesada y la masa de catalizador utilizada corresponden con la escala de planta piloto.

La relación de reflujo de la columna de destilación reactiva se definió de la manera estándar:

$$s = \frac{L_{0,1}}{L_{0,1} + D} = \frac{r_d \psi}{(1 - r_d) \psi + 1}, \quad (5.4)$$

En la Ecuación (5.4) r_d es la relación de flujos del divisor, definida por la Ecuación (5.5), y ψ es la relación de flujos del decantador, definida por la Ecuación (5.6).

$$r_d = \frac{L_{0,1}}{L_{0,1} + L_{0,2}}, \quad (5.5)$$

$$\psi = \frac{L_{0,1} + L_{0,2}}{D}, \quad (5.6)$$

Se recalculó la simulación del proceso representado en la Figura 3-10 y los resultados globales de los cálculos se reportan en la Tabla 5-8. La tabla también incluye los resultados globales con Amberlyst 15 (i.e. los resultados del capítulo 3). Se obtienen conversiones y consumos de energía coherentes entre las dos simulaciones tomando en cuenta que se trata de procesos con diferente

catalizador. La Figura 5-8 muestra la variación de la conversión global y la composición en los rehervidores como una función de la relación de reflujo. Se observa que la conversión global de ácido acético se encuentra limitada por la conversión de la reacción de esterificación con etanol. El máximo de conversión coincide con la máxima pureza de acetato de etilo que es posible obtener en el fondo del despojador.

Figura 5-7: Proceso de destilación reactiva con flujos y masa de catalizador a escala de planta piloto. $P=101.325 \text{ kPa}$

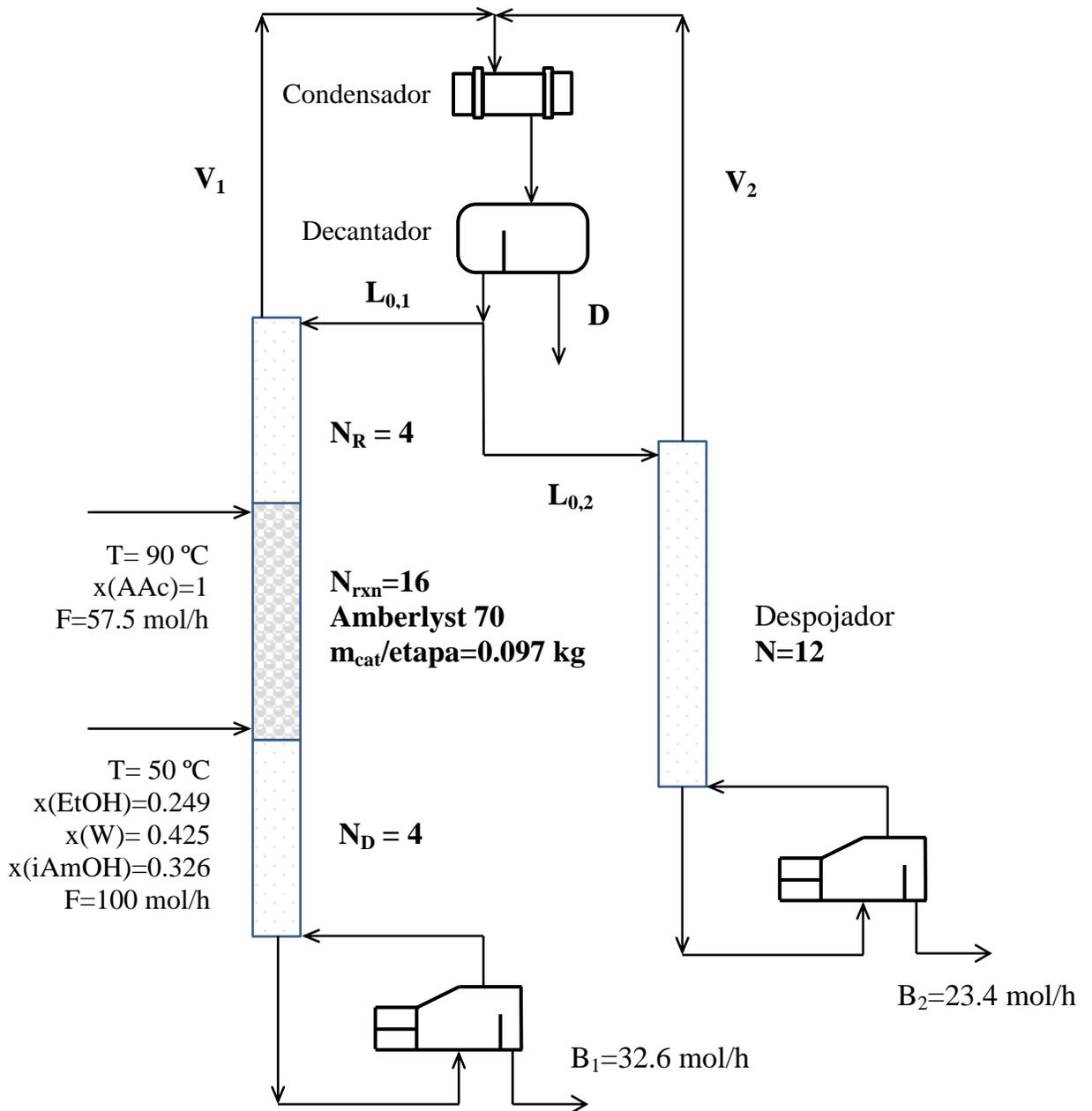
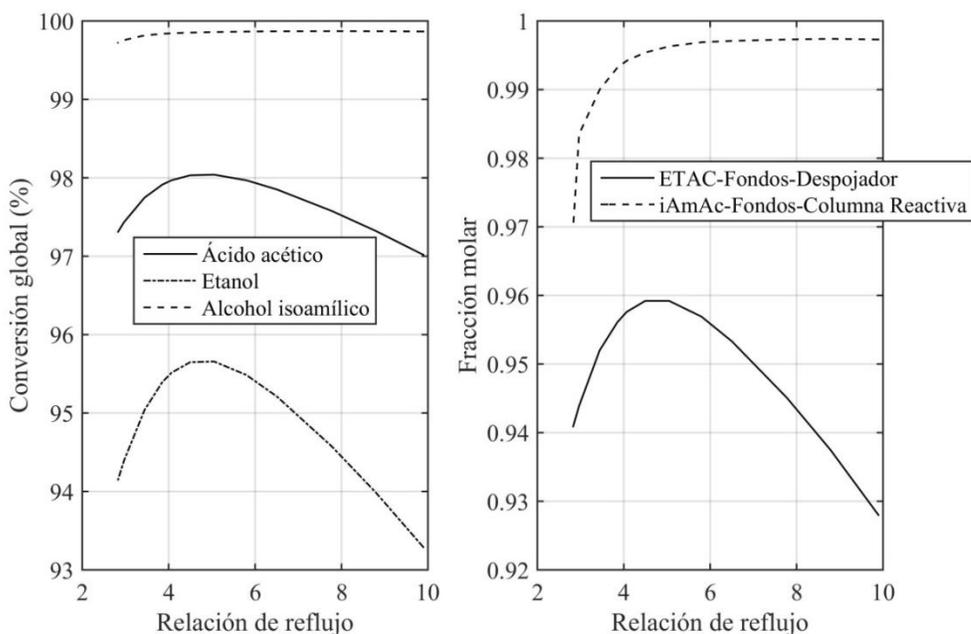


Tabla 5-8: Resultados globales de la simulación del proceso representado en la Figura 5-7. Comparación entre Amberlyst 15 y Amberlyst 70 utilizando masas con el mismo número de equivalentes ácidos

Variable	Amberlyst 15	Amberlyst 70
Relación de reflujo (s)	5.6	5.6
Conversión global de ácido acético /%	98.79	97.99
Conversión global de etanol /%	97.21	95.54
Consumo de energía en los rehedidores por mol total alimentada / kJ/mol	300.88	325.62

Figura 5-8: Conversión global y distribución de productos como una función de la relación de reflujo para el proceso representado en la Figura 5-7



El modelo empleado en esta sección fue el modelo MEK. Las observaciones previas en relación a las simulaciones de este proceso son las mismas que se indicaron en el Capítulo 3. Las conclusiones cualitativas con estos dos catalizadores son las mismas (por lo menos en el intervalo de condiciones estudiado en este trabajo).

Es posible incrementar la pureza de la corriente de acetato de etilo en el fondo del despojador reduciendo el flujo de la misma. El acetato que no se recupere en el despojador se obtendrá con la fase acuosa del decantador (“contaminando” el agua). Esta es una restricción termodinámica sobre

la separación de las mezclas de acetato de etilo y agua. Otros investigadores también encontraron esta situación en estudios sobre la producción de acetato de etilo por destilación reactiva (Tang et al., 2003) (Santaella et al., 2015).

5.4.2 Proceso con flujos a escala industrial

Consideramos como caso base un proceso como el de la Figura 5-7 con los flujos molares escalados 500 veces. Se deduce que la masa de catalizador también se escala 500 veces. En función de la claridad, la representación del proceso y algunas especificaciones se presentan en la Figura 5-9. La relación de reflujo que maximiza la conversión global de ácido acético es igual a 5.0. Los perfiles de composición y temperatura de la columna de destilación reactiva para la operación a la máxima conversión se presentan en las Figuras 5-10 y 5-11. Aunque en el proceso global los alcoholes se encuentran en la proporción estequiométrica, en el interior de la columna la reacción ocurre a unas condiciones con exceso de ácido (ver Figura 5.10). La temperatura de la sección de rectificación es relativamente baja porque el reflujo se encuentra subenfriado hasta la temperatura de 50°C. En la Tabla 5-9 se reportan otras condiciones y resultados para el proceso. Este caso base con flujos y cantidades a escala industrial será objeto de estudios de optimización en el futuro con el fin de encontrar la configuración óptima de las principales variables que especifican el sistema.

Tabla 5-9: Condiciones y resultados del proceso en la Figura 5.9

Variable	Valor
Presión /kPa	101.325
Etapas de alimentación del ácido	14
Etapas de alimentación de la mezcla de alcoholes	14
Relación de reflujo	5.03
Conversión global de ácido acético / %	98.08
Conversión global de etanol / %	95.75
Consumo de energía en los rehedidores por mol total alimentada al proceso / kJ/mol	293.082
Fración másica de acetato de isoamilo en el fondo de la columna de destilación reactiva	0.996
Fración másica de acetato de etilo en el fondo del despojador	0.960
Fración másica del agua en el decantador	0.907
Diámetro de la columna reactiva / m	1.931
Diámetro del despojador / m	0.569
Costo total anual / miles de dólares	1402.33

Figura 5-9: Caso base de un proceso con flujos a escala industrial. Los resultados son calculados con el modelo de equilibrio controlado por la cinética. $P=101.325$ kPa. Relación de reflujo $s=5.0$

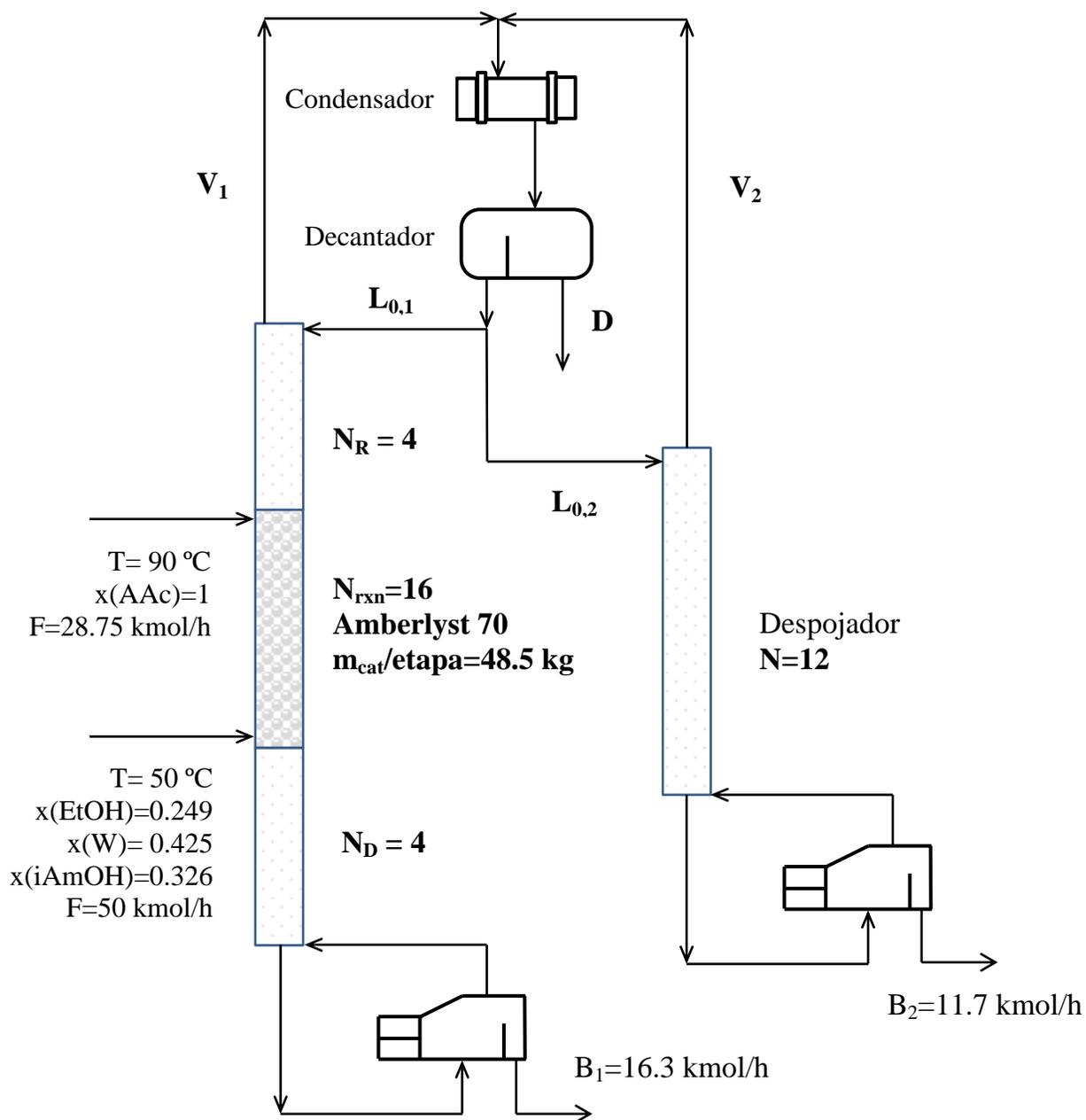


Figura 5-10: Perfiles de composición para la columna reactiva en el proceso de la Figura 5.9

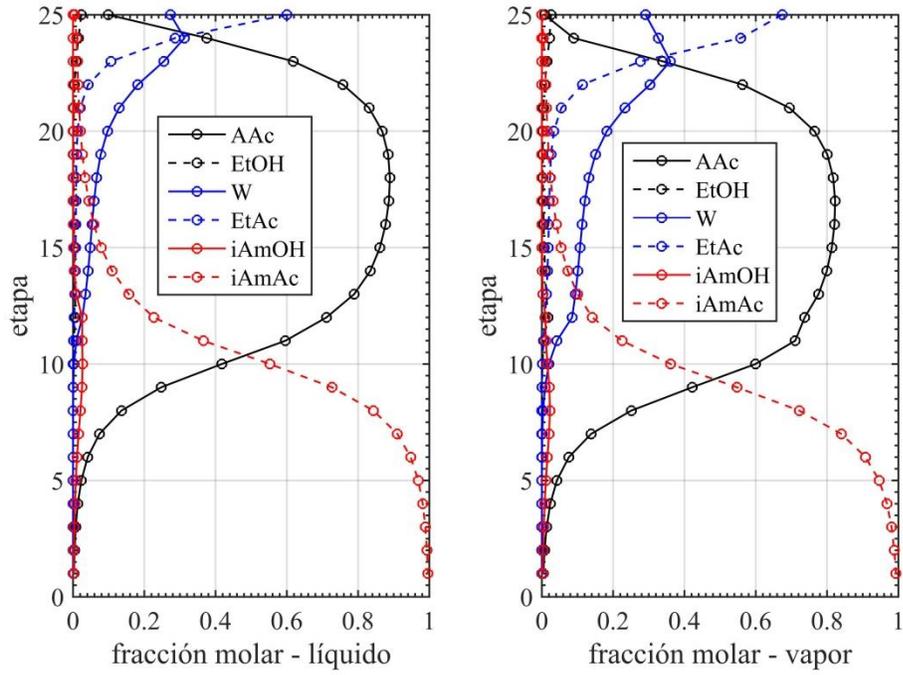
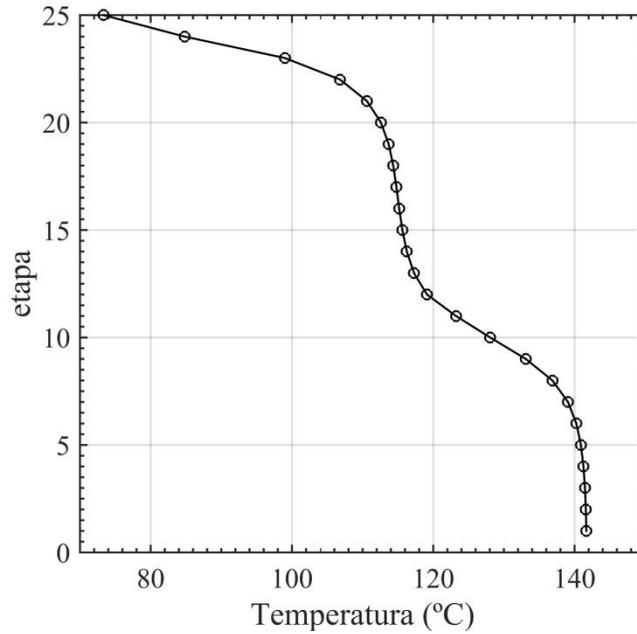


Figura 5-11: Perfil de temperatura en la columna reactiva de la Figura 5.9



Para calcular el costo total anual (CTA) se aplicó la versión simplificada empleada por Luyben & Yu (Luyben and Yu, 2008):

$$\text{CTA} = \text{costo de la energía} + \frac{\text{costos de inversión}}{\text{periodo de retorno}}, \quad (5.7)$$

El costo de la energía se aproximó como el costo de la energía suministrada en el rehervidor. En los costos de inversión se consideraron solamente los siguientes elementos: las columnas, los condensadores, los rehervidores, el empaque y el catalizador. El periodo de retorno fue de 3 años. En las secciones empacadas se utilizó el empaque KATAPAK-SP-11 y en las columnas de platos se utilizaron platos con campanas de burbujeo.

5.5 Trayectoria indirecta para la esterificación del ácido acético con una mezcla de etanol + agua + alcohol isoamílico en la proporción del aceite de fusel

La idea de separar primero los alcoholes y utilizarlos después en forma individual para esterificar el ácido acético se denomina trayectoria o variante indirecta. En esta sección se estudia la trayectoria indirecta en el caso de realizar las esterificaciones individuales con procesos de destilación reactiva. Se encontró que a causa de la complejidad del proceso de producción de acetato de etilo, la variante indirecta es estructuralmente más compleja que la variante directa (i.e. el proceso de la sección 5.4), pues requiere más unidades y tiene más corrientes de recirculación. La variante directa tiene dos unidades de destilación y una unidad de decantación. La variante indirecta tiene cuatro unidades de destilación y tres unidades de decantación.

5.5.1 Separación de las mezclas de etanol + agua + alcohol isoamílico en la proporción del aceite de fusel

La separación de las mezclas de etanol + agua + alcohol isoamílico en un proceso de destilación continuo que procesa un alimento en la proporción del aceite de fusel fue estudiada por Ferreira et al. (Ferreira et al., 2013). Ferreira encontró que una columna de destilación asistida por un decantador localizado en la sección inferior puede recuperar prácticamente todo el alcohol isoamílico como producto de fondos, agua saturada con alcohol isoamílico como producto del decantador y una mezcla de etanol y agua (con trazas de alcohol isoamílico) como destilado. La Figura 5-12 es una representación del proceso sintetizado por Ferreira. Los resultados presentados

en la figura son el resultado de la simulación del proceso a las condiciones de operación calculadas por Ferreira. Otras especificaciones del proceso se reportan en la Tabla 5-10. La pureza del agua en el decantador está limitada por el equilibrio líquido – líquido. Esta configuración de especificaciones es susceptible de ser optimizada y en consecuencia se considerará como un caso base realista para la separación del aceite de fusel por destilación.

El resultado del proceso de destilación de la Figura 5-12 es el fraccionamiento del aceite de fusel en tres cortes. Los cortes con los alcoholes son utilizados posteriormente para esterificar de manera individual el ácido acético. En la sección 5.5.2 se revisa el proceso de acetato de etilo y en la sección 5.5.3 se revisa el proceso de acetato de isoamilo.

Figura 5-12: Proceso para la separación de las mezclas de etanol (EtOH) + agua (W) + alcohol isoamílico (iAmOH) en la proporción del aceite de fusel. $P=101.325$ kPa.

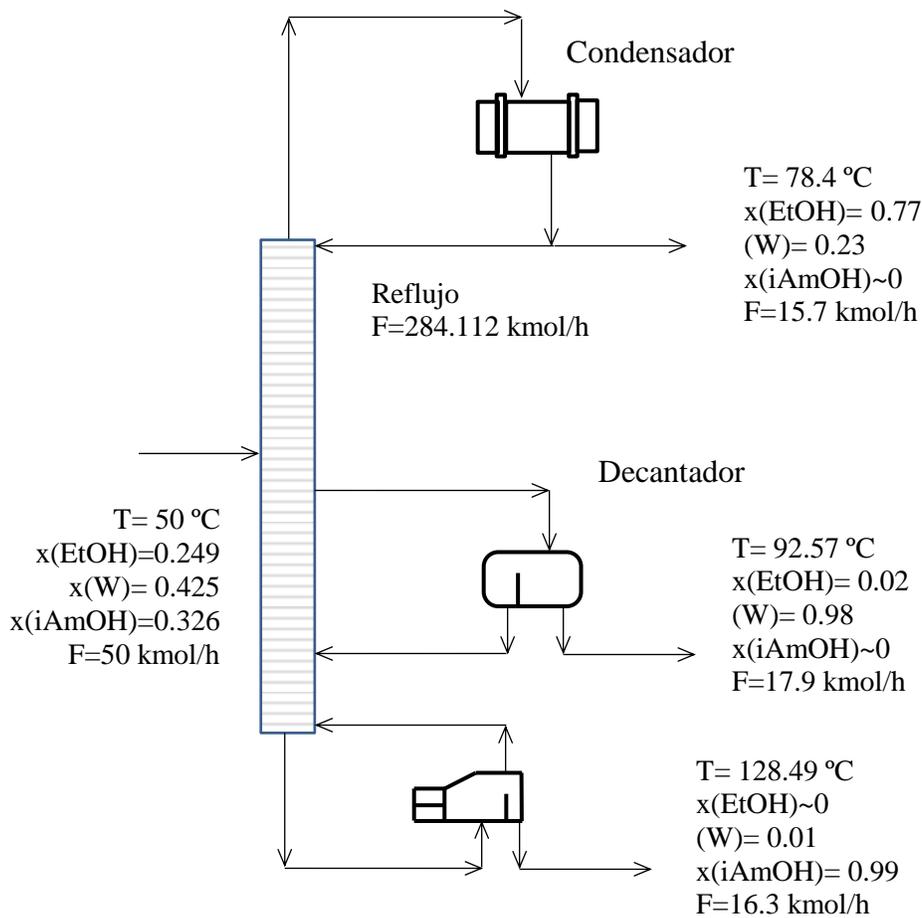


Tabla 5-10: Especificaciones del proceso de separación de las mezclas de etanol + agua + alcohol isoamílico

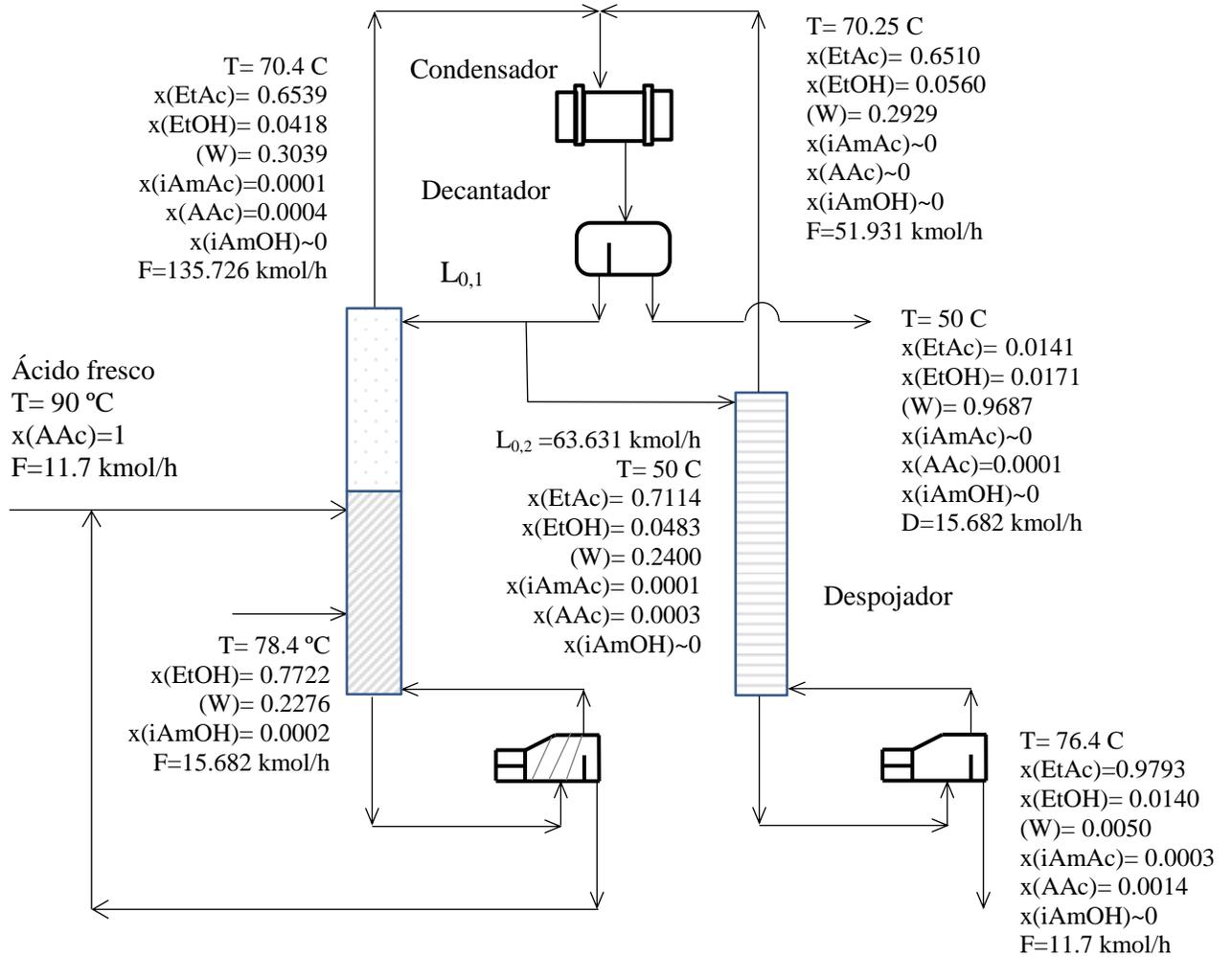
Variable	Valor
Número de etapas	12
Presión de operación / kPa	101.325
Relación de molar de reflujo	19
Etapas de alimentación	6
Etapas donde se retira la corriente lateral	9
Etapas donde se retorna la fase orgánica	10
Flujo de la corriente lateral retirada / kmol/h	32.5
Energía consumida en el rehervidor por mol alimentada / kJ/mol	248.4

5.5.2 Proceso para la síntesis de acetato de etilo

La estructura de proceso mejor conocida para la producción de acetato de etilo por destilación reactiva se presenta en la Figura 5-13 (Tang et al., 2003) (Tang et al., 2005) (Santaella et al., 2015) (Orjuela et al., 2016). Se trata de un proceso con dos unidades de destilación acopladas por un decantador. La sección inferior de la columna de destilación reactiva (incluido el rehervidor) es la zona de reacción y (para el presente caso) contiene la resina de intercambio Amberlyst 70. El acetato de etilo se obtiene con una pureza del 99% en masa desde el fondo del despojador. El agua se obtiene desde el decantador y por lo tanto su pureza está limitada por el equilibrio líquido – líquido.

El etanol alimentado al proceso de la Figura 5-13 es el destilado del proceso de separación del aceite de fusel en la Figura 5-12. Las especificaciones del proceso se tomaron del trabajo de Tang et al. (Tang et al., 2003) y se reportan en la Tabla 5-11 con algunos resultados para este caso. Las especificaciones se consideran un caso base realista y susceptible de ser optimizado. Este esquema de proceso es estructuralmente más complejo que el esquema para la esterificación directa del ácido acético (ver Figura 5-9).

Figura 5-13: Estructura de proceso para la síntesis de acetato de etilo por destilación reactiva



5.5.3 Proceso para la síntesis de acetato de isoamilo

En esta sección se utiliza la misma configuración y especificaciones del proceso tratadas en el Capítulo 1 en la Sección 1.6. La Figura 5-14 muestra el esquema del proceso. La Tabla 5-12 completa la descripción con las especificaciones y resultados globales. El alimento procesado es el producto de fondos del proceso de separación del aceite de fusel en la Figura 5-12. Se trata de una columna de destilación reactiva con un núcleo catalítico de Amberlyst 70. Un decantador separa el condensado en dos fases. La fase acuosa con una pureza del 99% (molar) en agua es el destilado del proceso. La fase orgánica se recircula completamente como reflujo. El producto de fondos es retirado desde el rehervidor con una pureza de 99% (másica) en acetato de isoamilo. De la misma

manera que en las secciones anteriores, las especificaciones aplicadas se consideran como la definición de un caso base realista para una optimización posterior.

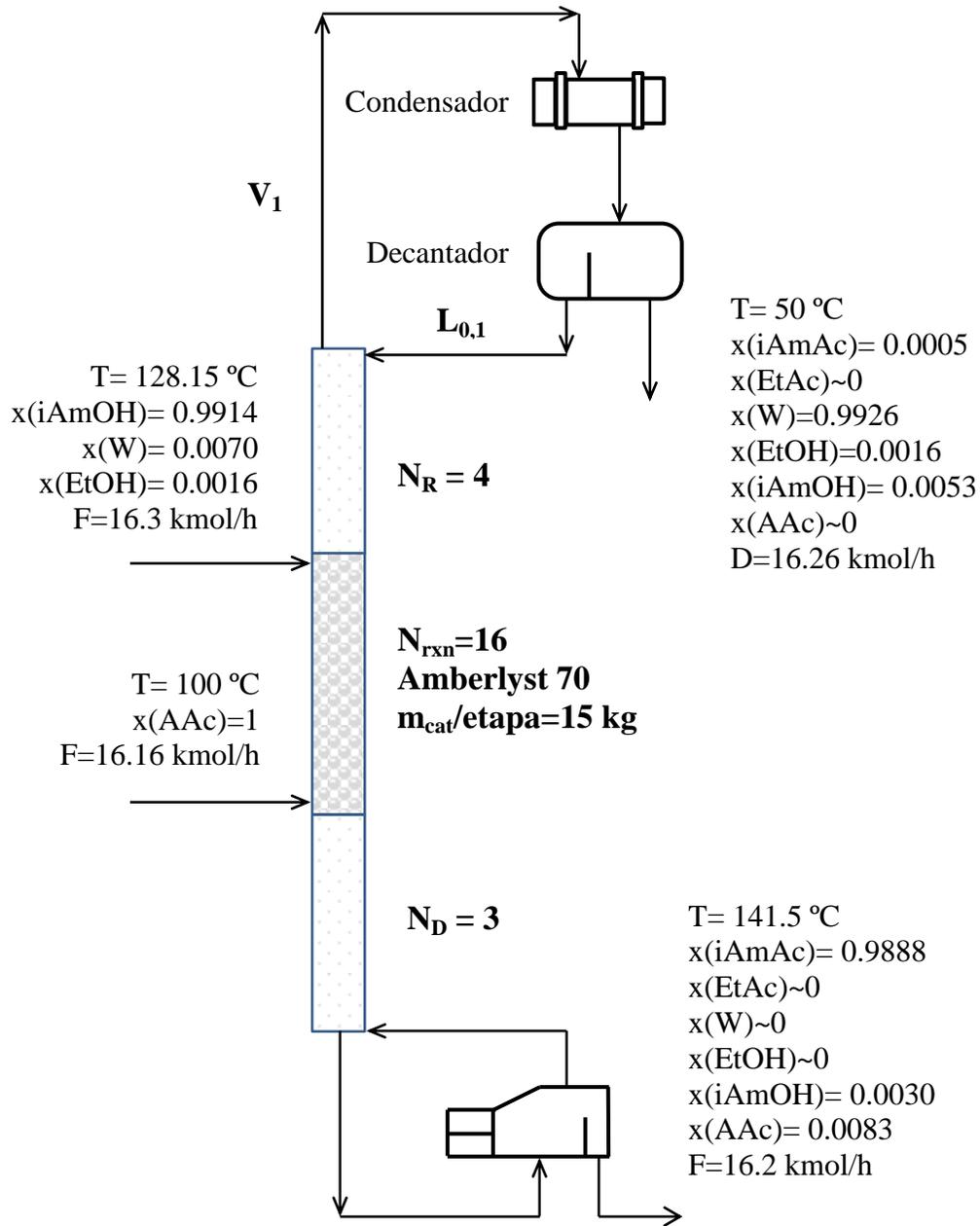
Tabla 5-11: Especificaciones y resultados globales para el proceso de acetato de etilo

Variable	Valor
Columna de destilación reactiva	
Presión de operación / kPa	101.325
Número de etapas	29
Número de etapas en la sección de reacción	20
Número de etapas en la sección de rectificación	9
Etapas de alimentación del alcohol	28
Etapas de alimentación del ácido	11
Relación de reflujo ($L_{0,1}/(L_{0,2}+D)$)	1.42
Masa de catalizador (Amberlyst 70) por etapa / kg	20
Flujo del producto de fondos / kmol/h	3
Despojador	
Presión de operación / kPa	101.325
Número de etapas	11
Resultados globales	
Conversión de ácido acético	99.9
Suma del consumo de energía en los rehervidores por mol total alimentada al proceso / kJ/mol	250.4

Tabla 5-12: Especificaciones y resultados globales para el proceso de acetato de isoamilo

Variable	Valor
Presión de operación / kPa	101.325
Número de etapas	24
Número de etapas en la sección de reacción	16
Número de etapas en la sección de despojamiento	4
Número de etapas en la sección de rectificación	4
Masa de catalizador (Amberlyst 70) por etapa / kg	15
Etapas de alimentación del alcohol	6
Etapas de alimentación del ácido	13
Relación de reflujo ($L_{0,1}/D$)	1.20
Conversión global de ácido acético	99.2
Calor transferido en el rehervidor por mol total alimentada / kJ/mol	53.2
Diámetro de la columna /m	0.581
Costo total anual / miles de dólares	144.253

Figura 5-14: Estructura de proceso para la síntesis de acetato de isoamilo por destilación reactiva



La relación de reflujo ($L_{0,1}/D$) en el proceso de síntesis de acetato de isoamilo está determinada por el equilibrio líquido – líquido en el decantador y no es una variable que se pueda manipular directamente. El consumo específico de energía de este proceso (53.2 kJ/mol) aparece relativamente bajo en relación a los procesos descritos previamente (los cuales tiene un consumo específico entre 5 y 6 veces superior). Tratándose de escenarios sin optimizar no es posible obtener

una conclusión definitiva. No obstante, los resultados de los diferentes procesos, vistos (principalmente) desde los consumos de energía, indican que la mayor parte del consumo específico de energía en el proceso directo corresponde con la purificación del acetato de etilo. Los resultados también indican que el consumo específico de energía de la variante indirecta es considerablemente superior al consumo específico de la variante directa. Un aspecto que influye en esta última observación es el elevado costo energético del proceso de separación del aceite de fusel.

5.6 Conclusiones del capítulo 5

Se realizaron ensayos de destilación reactiva en la condición de reflujo total y a escala de planta piloto para la síntesis de acetato de isoamilo. Se encontró que el modelo de no equilibrio controlado por la cinética (MNEK) representa adecuadamente los datos experimentales; el modelo de equilibrio controlado por la cinética (MEK) proporciona aproximaciones razonables; y el modelo de equilibrio total (MEQ) proporciona una descripción cualitativa.

Se utilizó el modelo MEK para calcular el caso base de un proceso de destilación reactiva a escala industrial para la esterificación directa del ácido acético con mezclas de etanol + agua + alcohol isoamílico en la proporción en la que se encuentran en el aceite de fusel. En este proceso se convierte el 98% del ácido acético de un alimento en la proporción estequiométrica, se obtiene acetato de isoamilo al 99% en masa y acetato de etilo al 96% en masa, y el consumo específico de energía es de 293 kJ/mol.

Se calculó una aproximación realista de un proceso de destilación reactiva para la esterificación indirecta del ácido acético con mezclas de agua + etanol + alcohol isoamílico en la proporción del aceite de fusel. Se encontró que este proceso tiene un mayor consumo específico de energía comparado con el proceso de la esterificación directa. Este aspecto más la complejidad estructural del proceso de síntesis de acetato de etilo sirven de argumentos para elegir tentativamente la trayectoria directa.

6 Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

Se presentó la caracterización termodinámica de los planos de fases (reactivos o no reactivos) para las mezclas cuaternarias de ácido acético + alcohol isoamílico + acetato de isoamilo + agua. Se correlacionó un nuevo conjunto de parámetros para el modelo de actividad NRTL utilizando información experimental publicada en la literatura científica para los equilibrios líquido – vapor y líquido – líquido. Este modelo explica una mayor cantidad de datos que los modelos actuales y puede emplearse en cálculos de destilación reactiva tales como los relacionados con la síntesis y el diseño conceptual.

Los esquemas de proceso analizados para la esterificación simultánea del ácido acético con mezclas de alcohol isoamílico y etanol proporcionan orientación sobre los experimentos reales que resulta conveniente realizar en la planta piloto estudiada por González et al. (González et al., 2017) en el contexto del modelamiento de la esterificación directa del ácido acético con aceite de fusel. En una sola columna que no tiene la posibilidad de efluentes laterales no es posible obtener acetato de etilo de alta pureza o mezclas binarias de los dos acetatos.

Las secuencias de destilación estudiadas corresponden al concepto de “separación indirecta”, y de acuerdo con los resultados obtenidos, la operación cerca de los óptimos de conversión requiere relaciones de reflujo elevadas. En todos los casos la conversión de etanol limita la conversión de ácido. Para los procesos con recirculación completa esta limitación se manifiesta como un máximo local sobre las curvas de conversión.

Se encontraron múltiples estados estacionarios en algunos escenarios caracterizados por tener dos productos en el decantador (porciones de las fases acuosa y orgánica). Es un resultado interesante que ilustra la alta no linealidad de las ecuaciones que gobiernan estos sistemas y la complejidad de

los cálculos relacionados. Este aspecto particular podría requerir verificación aplicando modelos más detallados o un estudio formal de multiplicidad de estados estables en este tipo de sistemas.

Se adecuó un modelo cinético para la esterificación simultánea del ácido acético con mezclas de alcohol isoamílico y etanol. Se trata de un modelo pseudohomogéneo capaz de representar los ensayos cinéticos realizados en este trabajo. El submodelo para la reacción de acetato de etilo es prácticamente equivalente al modelo ajustado por Orjuela et al. (Orjuela et al., 2013). Este aspecto constituye una validación indirecta de los resultados de este capítulo.

De acuerdo con los resultados experimentales de este trabajo y el análisis realizado, la esterificación simultánea puede representarse de manera satisfactoria a partir de los ajustes sobre las esterificaciones individuales (y viceversa). Esta es solamente una aproximación utilizada con fines prácticos de diseño porque desde el punto de vista fenomenológico no se toma en cuenta el proceso de adsorción sobre el cual se tiene suficiente evidencia experimental.

El modelo cinético adecuado se encuentra libre de los efectos de transferencia de masa y puede ser utilizado para la síntesis, análisis y diseño básico de procesos de destilación reactiva para la esterificación simultánea de ácido acético con mezclas de alcohol isoamílico y etanol.

Se realizaron ensayos de destilación reactiva en la condición de reflujo total y a escala de planta piloto para la síntesis de acetato de isoamilo. Se encontró que el modelo de no equilibrio controlado por la cinética (MNEK) representa adecuadamente los datos experimentales; el modelo de equilibrio controlado por la cinética (MEK) proporciona aproximaciones razonables; y el modelo de equilibrio total (MEQ) proporciona una descripción cualitativa.

Se utilizó el modelo MEK para calcular el caso base de un proceso de destilación reactiva a escala industrial para la esterificación directa del ácido acético con mezclas de etanol + agua + alcohol isoamílico en la proporción en la que se encuentran en el aceite de fusel. En este proceso se convierte el 98% del ácido acético de un alimento en la proporción estequiométrica, se obtiene acetato de isoamilo al 99% en masa y acetato de etilo al 96% en masa, y el consumo específico de energía es de 293 kJ/mol.

Se calculó una aproximación realista de un proceso de destilación reactiva para la esterificación indirecta del ácido acético con mezclas de agua + etanol + alcohol isoamílico en la proporción del

aceite de fusel. Se encontró que este proceso tiene un mayor consumo específico de energía comparado con el proceso de la esterificación directa. Este aspecto más la complejidad estructural del proceso de síntesis de acetato de etilo sirven de argumentos para elegir tentativamente la trayectoria directa.

6.2 Recomendaciones

Para continuar desarrollando aplicaciones del tema se sugiere incorporar la esterificación de acetato de isobutilo utilizando como catalizador la resina Amberlyst 70. Esto podría ser importante considerando que el aceite de fusel producido por algunos ingenios contiene alcohol isobutílico en cantidades iguales o superiores a las del etanol.

También se sugiere incorporar un modelo de transferencia de masa para el transporte intrapartícula. Este aspecto resulta importante para complementar el modelo de no equilibrio controlado por la cinética.

Bibliografía

- Abbott, M.M., Smith, J.M.M., Van Ness, H.C., Ness, H. Van, Abbott, M.M., 2005. Introduction to chemical engineering thermodynamics. McGraw-Hill.
- Ali, S.H., 2009. Kinetics of catalytic esterification of propionic acid with different alcohols over Amberlyst 15. *Int. J. Chem. Kinet.* 41, 432–448. <https://doi.org/10.1002/kin.20416>
- Ali, S.H., Merchant, S.Q., 2006. Kinetics of the esterification of acetic acid with 2-propanol: Impact of different acidic cation exchange resins on reaction mechanism. *Int. J. Chem. Kinet.* 38, 593–612. <https://doi.org/10.1002/kin.20193>
- Andreeva, N.G., Komarova, L.F., Garber, Y.N., 1978. Investigation of constituents of the system water - butyl alcohol - butyl acetate - isoamyl acetate. *Zh. Prikl. Khim* 51, 2031–2036.
- Arce, A., Blanco, A., Martínez-Ageitos, J., Vidal, I., 1994. Optimization of UNIQUAC structural parameters for individual mixtures; application to new experimental liquid-liquid equilibrium data for aqueous solutions of methanol and ethanol with isoamyl acetate. *Fluid Phase Equilib.* 93, 285–295. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)87014-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)87014-4)
- Arnikar, H.J., Rao, T.S., Bodhe, A.A., 1970. A gas chromatographic study of the kinetics of the uncatalysed esterification of acetic acid by ethanol. *J. Chromatogr. A* 47, 265–268. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(70\)80037-1](https://doi.org/10.1016/0021-9673(70)80037-1)
- Asocaña, 2019. Aspectos generales del sector agroindustrial de la caña 2018-2019. Informe anual. [WWW Document]. Asocaña. URL <https://www.asocana.org/> (accessed 2.14.20).
- Bastidas, P., 2015. Diseño y montaje de un sistema piloto de destilación-reacción para la producción de acetato de isoamilo. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia.
- Bastidas, P., Parra, J., Gil, I., Rodríguez, G., 2012. Alcohol Distillation Plant Simulation: Thermal and Hydraulic Studies. *Procedia Eng.* 42, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.397>
- Berg, L., Yeh, A.-I., Ratanapuech, P., 1985. The recovery of ethyl acetate by extractive distillation. *Chem. Eng. Commun.* 39, 193–199. <https://doi.org/10.1080/00986448508911670>

- Bi, F., Ali, A., Iqbal, S., Arman, M., Ul-Hassan, M., 2008. Chemical Esterification of Fusel Oil Alcohol for the Production of Flavor and Fragrance Esters. *J. Chem. Soc. Pak.* 30, 919–923.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2006. *Transport Phenomena*, Revised 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/aic.690070245>
- Brau, H.M., 1957. Review on the origin and composition of fusel oil. Univ. Puerto Rico. Agric. Exp. Station. Tech. Pap. no. 17. 1–30.
- Bravo, J.L., Rocha, J.A., Fair, J.R., 1985. Mass transfer in gauze packings. *Hydrocarb. Process.* (International ed.) 64, 91–95.
- Bringué, R., Ramírez, E., Fité, C., Iborra, M., Tejero, J., 2011. Kinetics of 1-Pentanol Etherification without Water Removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 7911–7919. <https://doi.org/10.1021/ie1025776>
- Bringué, R., Tejero, J., Iborra, M., Izquierdo, J., 2007. Water effect on the kinetics of 1-pentanol dehydration to di-n-pentyl ether (DNPE) on Amberlyst 70. *Top. Catal.* 45, 181–186.
- Carlson, E.C., 1996. Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. *Chem. Eng. Prog.* 36–46.
- Cepeda, E.A., 2010. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for Binary Mixtures of 3-Methyl-1-butanol + 3-Methyl-1-butyl Ethanoate and 1-Pentanol + Pentyl Ethanoate at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 55, 2349–2354. <https://doi.org/10.1021/je900812v>
- Cho, T.H., Ochi, K., Kojima, K., 1984. Isobaric Vapor-liquid-equilibria for binary S-systems with limited miscibility, water-normal-amyl alcohol and water-isoamyl alcohol. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 10, 181–183.
- Deming, W.E., 1964. *Statistical adjustment of data*. Dover Publications.
- Dimian, A., Bildea, C., Kiss, A., 2019. *Applications in Design and Simulation of Sustainable Chemical Processes*. Elsevier.
- Doherty, M.F., 1990. A Topological Theory of Phase Diagrams for Multiphase Reacting Mixtures. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 430, 669–678. <https://doi.org/10.1098/rspa.1990.0112>
- du Toit, E., Nicol, W., 2004. The rate inhibiting effect of water as a product on reactions catalysed by cation exchange resins: Formation of mesityl oxide from acetone as case study. *Appl. Catal. A Gen.* 277, 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.015>
- Duque-Bernal, M., Quintero-Arias, J.D., Osorio-Viana, W., Dobrosz-Gómez, I., Fontalvo, J., Gómez-García, M.Á., 2013. Kinetic study on the homogeneous esterification of acetic acid with isoamyl alcohol. *Int. J. Chem. Kinet.* 45, 10–18. <https://doi.org/10.1002/kin.20737>
- Durán, J., 2013. Esterificación Del Alcohol Isoamílico Con Ácido N-Butírico: Estudio Del

- Equilibrio Químico Y De Fases. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia.
- Durán, J., Córdoba, F., Gil, I., Rodríguez, G., Orjuela, A., 2013. Vapor–liquid equilibrium of the ethanol+3-methyl-1-butanol system at 50.66, 101.33 and 151.99 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 338, 128–134.
- Fedebiocombustibles, 2020. Estadísticas Fedebiocombustibles [WWW Document]. Fedebiocombustibles. URL <https://www.fedebiocombustibles.com/> (accessed 1.1.16).
- Ferreira, M.C., Meirelles, A.J.A., Batista, E.A.C., 2013. Study of the Fusel Oil Distillation Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 2336–2351. <https://doi.org/10.1021/ie300665z>
- Finlayson, B.A., 2003. *Nonlinear analysis in chemical engineering*. Ravenna Park Pub.
- Golikova, A., Samarov, A., Trofimova, M., Rabdano, S., Toikka, M., Pervukhin, O., Toikka, A., 2017. Chemical Equilibrium for the Reacting System Acetic Acid–Ethanol–Ethyl Acetate–Water at 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K. *J. Solution Chem.* 46, 374–387. <https://doi.org/10.1007/s10953-017-0583-1>
- Golikova, A., Tsvetov, N., Samarov, A., Toikka, M., Zvereva, I., Trofimova, M., Toikka, A., 2019. Excess enthalpies and heat of esterification reaction in ethanol + acetic acid + ethyl acetate + water system at 313.15 K. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08488-y>
- González, D.R., Bastidas, P., Rodríguez, G., Gil, I., 2017. Design alternatives and control performance in the pilot scale production of isoamyl acetate via reactive distillation. *Chem. Eng. Res. Des.* 123, 347–359. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2017.05.028>
- Guilera, J., Bingué, R., Ramírez, E., Fité, C., Tejero, J., 2014. Kinetic study of ethyl octyl ether formation from ethanol and 1-octanol on Amberlyst 70. *AIChE J.* 60, 2918–2928. <https://doi.org/10.1002/aic.14497>
- Guilera, J., Ramírez, E., Fité, C., Iborra, M., Tejero, J., 2013. Thermal stability and water effect on ion-exchange resins in ethyl octyl ether production at high temperature. *Appl. Catal. A Gen.* 467, 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.024>
- Güttinger, T.E., Morari, M., 1998. Predicting Multiple Steady States in Equilibrium Reactive Distillation. *IFAC Proc. Vol.* 31, 137–142. [https://doi.org/10.1016/S1474-6670\(17\)44919-6](https://doi.org/10.1016/S1474-6670(17)44919-6)
- Güttinger, T.E., Morari, M., 1997. Predicting multiple steady states in distillation: Singularity analysis and reactive systems. *Comput. Chem. Eng.* 21, S995–S1000. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(97\)87632-6](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(97)87632-6)
- Güvenç, A., Kapucu, N., Kapucu, H., Aydoğan, Ö., Mehmetoğlu, Ü., 2007. Enzymatic esterification of isoamyl alcohol obtained from fusel oil: Optimization by response surface

- methodology. *Enzyme Microb. Technol.* 40, 778–785.
<https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.06.010>
- Harmsen, G.J., 2007. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 46, 774–780. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.06.005>
- Hayden, J.G., O’Connell, J.P., 1975. A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 14, 209–216.
<https://doi.org/10.1021/i260055a003>
- Horsley, L., 1973. Azeotropic Data-III. *Advances in Chemistry*; American Chemical Society, Washington, DC.
- Hyatt Jr Campbell, C., 1939. Process of concentrating aqueous aliphatic acid solutions by means of seven carbon atom aliphatic esters and five carbon atom aliphatic alcohol entrainers. Patent No 2,176,500.
- Jaime-Leal, J.E., Bonilla-Petriciolet, A., Segovia-Hernández, J.G., Hernández, S., Hernández-Escoto, H., 2013. On the multiple solutions of the reactive distillation column for production of fuel ethers. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 72, 31–41.
<https://doi.org/10.1016/J.CEP.2013.06.001>
- Kenig, E.Y., Bäder, H., Górak, A., Beßling, B., Adrian, T., Schoenmakers, H., 2001. Investigation of ethyl acetate reactive distillation process. *Chem. Eng. Sci.* 56, 6185–6193.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00206-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00206-8)
- Kiss, A.A., 2018. Novel Catalytic Reactive Distillation Processes for a Sustainable Chemical Industry. *Top. Catal.* 1–17. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1052-9>
- Kiva, V.N., Hilmen, E.K., Skogestad, S., 2003. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey. *Chem. Eng. Sci.* 58, 1903–1953. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00018-6)
- Kooijman, H.A., Taylor, R., 1991. Estimation of diffusion coefficients in multicomponent liquid systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1217–1222. <https://doi.org/10.1021/ie00054a023>
- Krishna, R., 2002. Reactive separations: more ways to skin a cat. *Chem. Eng. Sci.* 57, 1491–1504.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00020-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00020-9)
- Krokhin, N.G., 1969. Liquid-Vapour Equilibrium in the System Acetic Acid – Isopentyl Alcohol – Isopentyl Acetate. III. The Ternary System. *Russ. J. Phys. Chem.* 43, 235–238.
- Krokhin, N.G., 1967. Liquid-Vapour Equilibrium in the System Acetic Acid – Isopentyl Alcohol – Isopentyl Acetate. I. The Binary Systems Acetic Acid –Isopentyl Alcohol. *Russ. J. Phys. Chem.* 41, 804–805.
- Küçüçük, Z., Ceylan, K., 2009. Potential utilization of fusel oil: A kinetic approach for production

- of fusel oil esters through chemical reaction. *Turkish J. Chem.* 22, 289–300.
- Kudryavtseva, L., Toome, M., 1984. Method for predicting ternary azeotropes. *Chem. Eng. Commun.* 26, 373–383. <https://doi.org/10.1080/00986448408940223>
- Lee, H.Y., Yen, L.T., Chien, I.L., Huang, H.P., 2009. Reactive distillation for esterification of an alcohol mixture containing n-butanol and n-amyl alcohol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 7186–7204. <https://doi.org/10.1021/ie801891q>
- Lee, L., Lin, R., 1999. Reaction and phase equilibria of esterification of isoamyl alcohol and acetic acid at 760 mm Hg. *Fluid Phase Equilib.* 165, 261–278. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00288-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00288-5)
- Leyva, F., 2014. Isoamyl propionate production by the integration of reaction/distillation operations. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Colombia.
- Leyva, F., Orjuela, A., Kolah, A., Lira, C., Miller, D., Rodríguez, G., 2015. Isoamyl propionate production by reactive distillation. *Sep. Purif. Technol.* 146, 199–212. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.039>
- Leyva, F., Orjuela, A., Miller, D., Gil, I., Vargas, J., Rodríguez, G., 2013. Kinetics of Propionic Acid and Isoamyl Alcohol Liquid Esterification with Amberlyst 70 as Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 18153–18161.
- Luyben, W.L., Yu, C.-C., 2008. *Reactive Distillation Design and Control*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. <https://doi.org/10.1002/9780470377741>
- Malinen, I., Tanskanen, J., 2010. Homotopy parameter bounding in increasing the robustness of homotopy continuation methods in multiplicity studies. *Comput. Chem. Eng.* 34, 1761–1774. <https://doi.org/10.1016/J.COMPCHEMENG.2010.03.013>
- Mazzotti, M., Kruglov, A., Neri, B., Gelosa, D., Morbidelli, M., 1996. A continuous chromatographic reactor: SMBR. *Chem. Eng. Sci.* 51, 1827–1836. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00041-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00041-3)
- Mazzotti, M., Neri, B., Gelosa, D., Kruglov, A., Morbidelli, M., 1997. Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3–10. <https://doi.org/10.1021/ie960450t>
- Medina, E., Bringué, R., Tejero, J., Iborra, M., Fité, C., Izquierdo, J.F., Cunill, F., 2007. Dehydrocondensation of 1-hexanol to di-n-hexyl ether (DNHE) on Amberlyst 70.
- Michelsen, M.L., 1982. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilib.* 9, 1–19. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)85001-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)85001-2)
- Michelsen, M.L., Mollerup, J.M., 2004. Thermodynamic models: fundamentals &

- computational aspects. Tie-Line Publications.
- Montoya, N., Durán, J., Córdoba, F., Gil, I.D., Trujillo, C.A., Rodríguez, G., Rodríguez, G., 2016. Colombian fusel oil. *Ing. e Investig.* 36, 21–27. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v36n2.52369>
- Okasinski, M.J., Doherty, M.F., 1997. Thermodynamic behavior of reactive azeotropes. *AIChE J.* 43, 2227–2238. <https://doi.org/10.1002/aic.690430909>
- Onda, K., Takeuchi, H., Okumoto, Y., 1968. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. *J. Chem. Eng. Japan* 1, 56–62. <https://doi.org/10.1252/jcej.1.56>
- Orjuela, A., Kolah, A., Hong, X., Lira, C., Miller, D., 2012a. Diethyl succinate synthesis by reactive distillation. *Sep. Purif. Technol.* 88, 151–162. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.033>
- Orjuela, A., Kolah, A., Lira, C., Miller, D., 2011. Mixed Succinic Acid/Acetic Acid Esterification with Ethanol by Reactive Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 9209–9220. <https://doi.org/10.1021/ie200133w>
- Orjuela, A., Santaella, M.A., Molano, P.A., 2016. Process Intensification by Reactive Distillation, in: *Process Intensification in Chemical Engineering*. Springer International Publishing, Cham, pp. 131–181. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28392-0_6
- Orjuela, A., Yanez, A., Santhanakrishnan, A., Lira, C., Miller, D., 2012b. Kinetics of mixed succinic acid/acetic acid esterification with Amberlyst 70 ion exchange resin as catalyst. *Chem. Eng. J.* 188, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.103>
- Orjuela, A., Yanez, A.J., Santhanakrishnan, A., Lira, C.T., Miller, D.J., 2013. Corrigendum to “Kinetics of mixed succinic acid/acetic acid esterification with Amberlyst 70 ion exchange resin as catalyst” [*Chem. Eng. J.* 188 (2012) 98–107]. *Chem. Eng. J.* 231, 561. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.001>
- Orjuela Londoño, Á., Leiva Lenis, F., Boyacá Mendivelso, L.A., Rodríguez Niño, G., Luis María, S.C., 2005. Analysing chemical equilibrium conditions when studying butyl acetate synthesis. *Ing. E Investig.* 25, 13–21.
- Osorio-Pascuas, O.M., Santaella, M.A., Rodríguez, G., Orjuela, A., 2015. Esterification Kinetics of Tributyl Citrate Production Using Homogeneous and Heterogeneous Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 12534–12542.
- Osorio-Viana, W., Duque-Bernal, M., Fontalvo, J., Dobrosz-Gómez, I., Gómez-García, M.Á., 2013a. Kinetic study on the catalytic esterification of acetic acid with isoamyl alcohol over Amberlite IR-120. *Chem. Eng. Sci.* 101, 755–763. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.07.009>

- Osorio-Viana, W., Duque-Bernal, M., Quintero-Arias, J.D., Dobrosz-Gómez, I., Fontalvo, J., Gómez-García, M. Ángel, 2013b. Activity model and consistent thermodynamic features for acetic acid-isoamyl alcohol-isoamyl acetate-water reactive system. *Fluid Phase Equilib.* 345, 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.02.006>
- Osorio-Viana, W., Ibarra-Taquez, H.N., Dobrosz-Gómez, I., Gómez-García, M.Á., 2014. Hybrid membrane and conventional processes comparison for isoamyl acetate production. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 76, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.12.005>
- Osorio, W., 2014. Desarrollo de un proceso intensificado para la producción de acetato de isoamilo mediante tecnología de membranas. Tesis de doctorado. Universidad Nacional de Colombia.
- Othmer, D.F., 1943. Composition of Vapors from Boiling Binary Solutions. *Ind. Eng. Chem.* 35, 614–620. <https://doi.org/10.1021/ie50401a018>
- Özgülsün, A., Karaosmanoglu, F., Tüter, M., 2000. Esterification reaction of oleic acid with a fusel oil fraction for production of lubricating oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 105–109. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0017-5>
- Pääkkönen, P.K., Krause, A.O.I., 2003. Diffusion and chemical reaction in isoamylene etherification within a cation-exchange resin. *Appl. Catal. A Gen.* 245, 289–301. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00650-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00650-6)
- Patidar, P., Mahajani, S.M., 2013. Esterification of Fusel Oil Using Reactive Distillation. Part II: Process Alternatives. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 16637–16647.
- Patidar, P., Mahajani, S.M., 2012. Esterification of fusel oil using reactive distillation – Part I: Reaction kinetics. *Chem. Eng. J.* 207–208, 377–387.
- Patil, A.G., Koolwal, S.M., Butala, H.D., 2002. Fusel oil: Composition, removal and potential utilization. *Int. Sugar J.* 104, 51–58.
- Perelygin, V.M., Volkov, A.G., 1971. Liquid-vapor equilibrium in the ethanol + isoamyl acetate and ethanol + water + isoamyl acetate systems. *Fermentn. Spirt. Prom-st* 37, 15–7.
- Pérez, M.A., Bringué, R., Iborra, M., Tejero, J., Cunill, F., 2014. Ion exchange resins as catalysts for the liquid-phase dehydration of 1-butanol to di-n-butyl ether. *Appl. Catal. A Gen.* 482, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.017>
- Piha, P., Peltonen, R.J., Kitunen, M., 2007. System amyl alcohol (from fusel oil)-acetic acid-water at 20°. *J. Appl. Chem.* 8, 576–580. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010080907>
- Pisarenko, Y.A., Shalunova, S.Y., Glushachenkova, E.A., Toikka, A.M., 2008. Analysis of possible forms of the azeotropic relationship for two-dimensional diagrams of equilibrium distillation. *Theor. Found. Chem. Eng.* 42, 291–298.

- <https://doi.org/10.1134/S0040579508030093>
- Pöpken, T., Götze, L., Gmehling, J., 2000. Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2601–2611. <https://doi.org/10.1021/ie000063q>
- Prausnitz, J.M.J., Anderson, T.F., Grens, E.A.E., Eckert, C.A., Hsieh, R., O'Connell, J.P., Anderson, F., Grens, E.A.E., Eckert, C.A., Hsieh, R., O'Connell, J., 1980. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*. Prentice Hall, New Jersey.
- Raeva, V.M., Frolkova, A. V, Serafimov, L.A., 2009. Determination of concentration regions of existence of ternary azeotropes: Systems showing mixed deviations from ideal behavior. *Theor. Found. Chem. Eng.* 43, 676. <https://doi.org/10.1134/S0040579509050091>
- Raeva, V.M., Serafimov, L.A., Frolkova, A. V, 2006. Determination of concentration regions of existence of ternary azeotropes: II. Systems showing unlike deviations from ideal behavior. *Theor. Found. Chem. Eng.* 40, 38–46. <https://doi.org/10.1134/S0040579506010064>
- Reid, R., Prausnitz, J., Poling, B., 1987. *The properties of gases and liquids*, 4^a. ed. McGraw-Hill.
- Renon, H., Prausnitz, J.M., 1968. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 14, 135–144.
- Rodríguez, G., 2012. Estudio técnico-económico de alternativas para la valorización del aceite de Fusel generado en la producción de bioetanol en Colombia. Proyecto de investigación financiado por COLCIENCIAS/ECOPETROL. Ejecutado por la Universidad Nacional de Colombia .
- Rohm, Haas, 2005. Amberlyst 70 product data sheet. Rohm Haas Philadelphia, PA, USA 1–2.
- Rojas, O., Salazar, A., Gil, I., Rodríguez, G., 2016. Effect of Pressure on the Azeotrope of the Mixture Isoamyl Acetate–Isoamyl Alcohol at 50.00, 101.32, 250.00, and 350.00 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 61, 3109–3115. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00197>
- Saha, B., Alqahtani, A., Teo, H., 2005a. Production of iso-amyl acetate: Heterogeneous kinetics and techno-feasibility evaluation for catalytic distillation. *Int. J. Chem. React. Eng.* 3, 1–14. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1231>
- Saha, B., Teo, H., Alqahtani, A., 2005b. iso-Amlyl acetate synthesis by catalytic distillation. *Int. J. Chem. React. Eng.* 3, 1–14. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1250>
- Sánchez, C.A., Sánchez, O.A., Orjuela, A., Gil, I.D., Rodríguez, G., 2017. Vapor–Liquid Equilibrium for Binary Mixtures of Acetates in the Direct Esterification of Fusel Oil. *J.*

- Chem. Eng. Data 62, 11–19. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00221>
- Sánchez, C.A.C.A., Herrera, A.A.A., Vargas, J.C.J.C., Gil, I.D.I.D., Rodríguez, G., 2019. Isobaric Vapor Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Isoamyl Acetate + Ethyl Acetate at 50 and 100 kPa. *J. Chem. & Eng. Data* 64, 2110–2115. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01053>
- Sands, D.E., 1974. Weighting factors in least squares. *J. Chem. Educ.* 51, 473. <https://doi.org/10.1021/ed051p473>
- Santaella, M.A., Orjuela, A., Narváez, P.C., 2015. Comparison of different reactive distillation schemes for ethyl acetate production using sustainability indicators. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 96, 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2015.07.027>
- Savescu, V., Ionescu, I., Mehedinteanu, L., 1997. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethyl acetate+ isoamyl alcohol and ethyl acetate+ isoamyl acetate mixtures. *Rev. Roum. Chim.* 42, 51–54.
- Schmidt-Traub, H., Górak, A., 2006. *Integrated Reaction and Separation Operations*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/3-540-30304-9>
- Serafimov, L.A., 2009. State of the art in the thermodynamic and topological analysis of phase diagrams. *Theor. Found. Chem. Eng.* 43, 268–278. <https://doi.org/10.1134/S0040579509030051>
- Shah, M., Kiss, A.A., Zondervan, E., de Haan, A.B., 2012. A systematic framework for the feasibility and technical evaluation of reactive distillation processes. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 60, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.05.007>
- Sharifzadeh, M., 2013. Implementation of a steady-state inversely controlled process model for integrated design and control of an ETBE reactive distillation. *Chem. Eng. Sci.* 92, 21–39. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.01.026>
- Shigarov, A.B., Fadeev, S.I., Mikhailova, I.A., Kullkov, A. V., Korolev, V.K., Kuzin, N.A., Kirillov, V.A., 2002. Simplified Treatment of Mass Transfer for Gas-Phase Hydrogenation/Dehydrogenation of Heavy Compounds. *Korean J. Chem. Eng.* 19, 252–260. <https://doi.org/10.1007/BF02698410>
- Smith, J.M. (Joseph M.), 1981. *Chemical engineering kinetics*. McGraw-Hill.
- Sneesby, M.G., Tadó, M.O., Smith, T.N., 2008. Reaction Hysteresis: A New Cause of Output Multiplicity in Reactive Distillation. *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.* 7, 41–56. <https://doi.org/10.1002/apj.5500070106>
- Stephenson, R., Stuart, J., 1986. Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters. *J. Chem. Eng. Data* 31, 56–70. <https://doi.org/10.1021/je00043a019>
- Tang, Y.T., Chen, Y.W., Huang, H.P., Yu, C.C., Hung, S.B., Lee, M.J., 2005. Design of reactive

- distillations for acetic acid esterification. *AIChE J.* 51, 1683–1699. <https://doi.org/10.1002/aic.10519>
- Tang, Y.T., Huang, H.-P., Chien, I.-L., 2003. Design of a Complete Ethyl Acetate Reactive Distillation System. *J. Chem. Eng. JAPAN* 36, 1352–1363. <https://doi.org/10.1252/jcej.36.1352>
- Taylor, R., Krishna, R., 1993. Multicomponent mass transfer. Wiley.
- Teo, H., Saha, B., 2004. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies. *J. Catal.* 228, 174–182.
- Toikka, A.M., Toikka, M.A., Pisarenko, Y.A., Serafimov, L.A., 2009. Vapor-liquid equilibria in systems with esterification reaction. *Theor. Found. Chem. Eng.* 43, 129–142. <https://doi.org/10.1134/S004057950902002X>
- Toit, E. Du, Schwarzer, R., Nicol, W., 2004. Acetone condensation on a cation exchange resin catalyst: The pseudo equilibrium phenomenon, in: *Chemical Engineering Science*. pp. 5545–5550. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.034>
- Tyn, M.T., Calus, W.F., 1975. Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 20, 106–109. <https://doi.org/10.1021/je60064a006>
- Ung, S., Doherty, M., 1995a. Calculation of residue curve maps for mixtures with multiple equilibrium chemical reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1, 3195–3202.
- Ung, S., Doherty, M.F., 1995b. Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions. *Chem. Eng. Sci.* 50, 23–48. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00180-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00180-Y)
- Ung, S., Doherty, M.F., 1995c. Theory of phase equilibria in multireaction systems. *Chem. Eng. Sci.* 50, 3201–3216. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00159-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00159-3)
- Ung, S., Doherty, M.F., 1995d. Synthesis of Reactive Distillation Systems with Multiple Equilibrium Chemical Reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 2555–2565.
- Wasylikiewicz, S.K., Ung, S., 2000. Global phase stability analysis for heterogeneous reactive mixtures and calculation of reactive liquid–liquid and vapor–liquid–liquid equilibria. *Fluid Phase Equilib.* 175, 253–272. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00451-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00451-9)
- Weisz, P.B., Prater, C.D., 1954. Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. *Adv. Catal.* 6, 143–196. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60390-9](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60390-9)
- Wu, Y.C., Lee, H.Y., Lee, C.H., Huang, H.P., Chien, I.L., 2013a. Design and control of thermally-coupled reactive distillation system for esterification of an alcohol mixture containing n - amyl alcohol and n -hexanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 17184–17197.
- Wu, Y.C., Lee, H.Y., Tsai, C.Y., Huang, H.P., Chien, I.L., 2013b. Design and control of a reactive-

- distillation process for esterification of an alcohol mixture containing ethanol and n-butanol. *Comput. Chem. Eng.* 57, 67–77.
- Wyczęsany, A., 2009. Chemical equilibrium constants in esterification of acetic acid with C1–C5 alcohols in the liquid phase. *Chem. Process Eng.* 30, 243–265.