

# Obtención de mapas de curvas residuales para la síntesis de acetato de butilo

## Constructing residue curve maps for butyl acetate synthesis

Álvaro Orjuela Londoño,<sup>1</sup> Fernando Leiva Lenis,<sup>2</sup> Luis Alejandro Boyacá Mendivelso,<sup>3</sup>  
Gerardo Rodríguez Niño,<sup>4</sup> Luis María Carballo Suárez<sup>5</sup>

### RESUMEN

Es este trabajo se adelantó un estudio en la escala de laboratorio de la síntesis acetato de *n*-butilo en fase líquida ( $P_{atm} = 560$  mmHg), en operación simultánea de reacción y destilación (destilación reactiva *batch*), utilizando una resina de intercambio catiónico (Lewatit K-2431) como catalizador. Por medio de la construcción experimental de curvas residuales, utilizando diferentes cargas de catalizador, se determinaron las condiciones para las cuales la operación está limitada por el equilibrio químico de la reacción (régimen de equilibrio) y no por efectos cinéticos (régimen cinético). Finalmente, se estableció la factibilidad de implementación del proceso de esterificación a través de un arreglo de reacción-separación simultánea. En dicho proceso se podría obtener el acetato de *n*-butilo puro como producto de fondos de una columna de destilación reactiva, sobrepasando las limitantes de conversión del sistema reactivo.

**Palabras clave:** esterificación, acetato de butilo, mapas residuales, destilación reactiva

### ABSTRACT

This work presents a laboratory study of liquid phase N-butylacetate synthesis ( $P_{atm} = 560$  mmHg), employing simultaneous distillation and reaction (batch reactive distillation) and an ion exchange resin (Lewatit K-2431) as catalyst. The conditions in which the operation was limited by reaction equilibrium (equilibrium regime) and not by kinetics effects (kinetic regime) was determined by constructing experimental residue curves using different catalyst loads. The feasibility of implementing esterification through a simultaneous reaction-separation arrangement was established. Pure butylacetate could be obtained in such process as a bottom product from a reactive distillation column, overcoming the reaction system's conversion limitations.

**Keywords:** esterification, butyl acetate, residue maps, reactive distillation.

Recibido: febrero 1 de 2006

Aceptado: julio 20 de 2006

### Introducción

En los últimos años se ha generado un gran interés por los procesos de transformación amigables con el ambiente, que al mismo tiempo redunden en beneficios económicos para las industrias. Entre las tecnologías más estudiadas se encuentran los reactores multifuncionales, unidades que integran simultáneamente dos o más etapas de reacción y/o separación. En la Tabla 1 se presenta una recopilación de los procesos integrados más comunes (Bianchi *et al.*, 2003; Krishna, 2002; Kulprathipanja, 2000). En este tipo de unidades se aprovecha la remoción selec-

tiva de los productos de una reacción química para lograr mayores conversiones y selectividades al producto de interés, con el subsiguiente ahorro energético y de materias primas, y la disminución en el costo de las operaciones de separación y purificación.

De las tecnologías promisorias, la destilación reactiva (DR) es la de más rápido crecimiento. La designación de DR cubre en un sentido amplio la concurrencia en una misma unidad de la reacción y la destilación, y comprende procesos que

<sup>1</sup> Ingeniero químico. M.Sc. Profesor, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. aorjuelal@unal.edu.co

<sup>2</sup> Ingeniero químico. M.Sc. Ingeniero de Procesos, Andercol S.A. Medellín, Colombia. feleiva@hotmail.com

<sup>3</sup> Ingeniero químico. M.Sc. Profesor, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. laboyacam@unal.edu.co

<sup>4</sup> Ingeniero químico. M.Sc., Ph.D. Profesor, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. grodriguez@unal.edu.co

<sup>5</sup> Ingeniero químico. M.Sc., Ph.D. Profesor, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. lmarcallos@unal.edu.co

pueden o no requerir el uso de catalizadores. La posibilidad de hacer simultáneamente reacción y destilación ha captado la imaginación de muchos y, aunque no es novedosa, recientemente ha sido objeto de gran producción científica (Bianchi et al., 2003; Agreda et al., 1990; Doherty, 2001; Hiwale et al., 2004; Schoenmakers, 2003; Stichlmair, 1999; Taylor, 2000; Tuchlenski et al., 2001).

Pese al reciente interés sobre estas operaciones, las labores dirigidas al diseño de procesos industriales en configuraciones de DR, aún se encuentran en construcción. Sin embargo, ya existen algunas estructuras metodológicas del diseño conceptual que permiten, para arreglos de reacción-destilación simultánea, establecer la factibilidad del proceso y la selección entre diversas alternativas posibles (Krishna, 2002; Schembecker, 2003; Doherty, 2001; Stichlmair, 1999; Frey, 1999; Giessler et al., 1999). Una de las herramientas utilizadas para este propósito es la interpretación del proceso a través de los mapas de curvas residuales. Estas corresponden a las trayectorias de composición (ubicadas dentro de un diagrama de fases) que sigue el líquido remanente en el rehervidor (residuo), durante una operación de destilación simple, cuando el vapor generado se retira. Al presentarse se presenta simultáneamente reacción química los perfiles se interpretan como curvas residuales reactivas.

La construcción matemática de las curvas se puede realizar a través de la interpretación del modelo de destilación simple (Figura 1) considerando la ocurrencia de la reacción solamente en la fase líquida (A novel distillate policy for batch reactive distillation with application to the production of butyl acetate, 1999; Löning et al., 2000; Doherty y Malone, 2001). En el sistema, el número de moles en la fase líquida residual  $H_{(t)}$  varía con el tiempo debido a la velocidad molar de vaporización  $D_{(t)}$  generada por el flujo de calor  $Q_{(t)}$  y por la reacción química  $r$ .

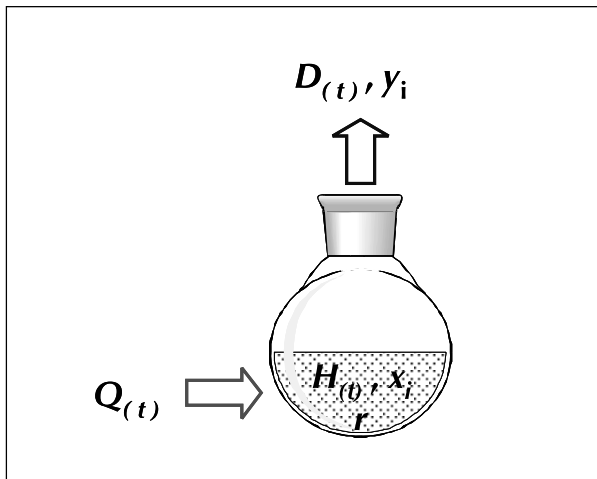


Figura 1. Esquema de un proceso de destilación simple con reacción química

Tabla 1. Procesos de separación *insitu* integrados a la reacción

Reacción y transferencia de calor simultáneas	Reacción y transferencia de masa simultáneas		Combinación de reacciones
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reactor exotérmico con recuperación de calor</li> <li>- Reactor de lecho fluidizado con inclusión de inertes</li> <li>- Reactor exotérmico con evaporación de solventes</li> <li>- Reactor adiabático con flujo periódico invertido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Destilación reactiva</li> <li>- Reactor cromatográfico, adsorción - reacción en lechos móviles simulados</li> <li>- Extracción reactiva</li> <li>- Extracción supercrítica reactiva</li> <li>- Condensación parcial reactiva</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ultrafiltración Reactiva</li> <li>- Membranas zeolíticas</li> <li>- Electrodiálisis</li> <li>- Preevaporación</li> <li>- Cristalización reactiva</li> <li>- Precipitación reactiva <i>insitu</i></li> <li>- Absorción Reactiva</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reactores de membrana</li> <li>- Reactores con flujo periódico invertido</li> <li>- Reacciones endotérmicas y exotérmicas acopladas</li> </ul>

La velocidad de cambio en el número de moles del componente  $i$  en la fase líquida está dada:

$$\frac{dH_{(t)}x_i}{dt} = -D_{(t)}y_i + v_i \times H_{(t)} \times r \quad i = 1, \dots, c \quad (1)$$

Donde  $y_i$  es la fracción molar en la fase vapor, y  $v_i$  es el coeficiente estequiométrico de cada especie  $c$ . Resolviendo la derivada de la ecuación 1 se obtiene:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{-D_{(t)}y_i - x_i \frac{dH_{(t)}}{dt} + v_i \times H_{(t)} \times r}{H_{(t)}} \quad (2)$$

El balance global sobre el total de las especies corresponde a:

$$\frac{dH_{(t)}}{dt} = -D_{(t)} + v_T \times H_{(t)} \times r \quad (3)$$

$v_T$  es el cambio molar neto de la reacción química.

$$v_T = \left( \sum_{i=1}^c v_i \right) \quad (4)$$

Reemplazando la ecuación 3 en 2 se obtiene:

$$\frac{dx_i}{dt} = (x_i - y_i) \left( \frac{D_{(t)}}{H_{(t)}} \right) + (v_i - x_i v_T) r \quad (5)$$

Utilizando un tiempo adimensional (transformación no lineal) definido como:

$$d\xi = \frac{D_{(t)}}{H_{(t)}} dt \quad (6)$$

se puede obtener la expresión

$$\frac{dx_i}{d\xi} = (x_i - y_i) + \frac{H_{(t)}}{D_{(t)}} (v_i - v_T x_i) r \quad (7)$$

Para analizar la incidencia de la reacción sobre el proceso, se puede utilizar el número adimensional de Damköhler  $Da$ , que relaciona los tiempos característicos de la destilación y de la reacción, y se define como:

$$Da = \frac{H_0 / D_0}{1 / r_0} \quad (8)$$

Donde  $H_0$  es la carga molar inicial en el balón,  $D_0$  es la velocidad molar inicial de vaporización, y  $r_0$  es una velocidad de reacción evaluada en condiciones de referencia. La ecuación 7 se puede escribir:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = (x_i - y_i) + Da \frac{H_{(t)} / D_{(t)}}{H_0 / D_0} (v_i - v_T x_i) \frac{r}{r_0} \quad (9)$$

Suponiendo una estrategia de destilación tal que

$$\frac{H_{(t)}}{D_{(t)}} = \frac{H_0}{D_0} = \text{Constante} \quad (10)$$

la ecuación 6 se puede escribir como:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = (x_i - y_i) + Da (v_i - v_T x_i) \frac{r}{r_0} \quad (11)$$

La política de destilación propuesta supone un número de Damköhler aproximadamente constante, lo que indica que la velocidad con que se retira un componente de la fase líquida es comparable con la que se genera por reacción. La ecuación 11 describe la velocidad de cambio de las concentraciones en la fase líquida remanente en el rehedidor.

Si se realiza una transformación de las composiciones respecto de un componente de referencia  $k$  se obtiene (Doherty, 2001):

$$X_i = \frac{x_i - \frac{v_i}{v_T} x_k}{1 - \frac{v_i}{v_T} x_k} \quad (12)$$

$$Y_i = \frac{y_i - \frac{v_i}{v_T} y_k}{1 - \frac{v_i}{v_T} y_k} \quad (13)$$

La incorporación de estas variables en la ecuación 11, y suponiendo una alta velocidad de reacción (se considera que el sistema opera en condiciones de equilibrio químico o en "régimen de equilibrio"), y al eliminar el término de reacción, se obtiene la expresión:

$$\frac{dX_i}{d\tau} = X_i - Y_i \quad (14)$$

Revisando la expresión que representa el balance de materia en estado estable, para la sección de rectificación de una columna de destilación empacada convencional ( $x_D$  concentración en el destilado,  $R$  relación de reflujo,  $h$  altura del empaque; Doherty, 2001)

$$\frac{dx}{dh} = x - \left( \frac{R+1}{R} \right) y + \frac{x_D}{R} \quad x(h=0) = x_D \quad (15)$$

Se puede encontrar que en condiciones de operación con reflujo total  $R \rightarrow \infty$ , el perfil de concentraciones a lo largo de la sección se convierte en una expresión formalmente análoga a la ecuación 14:

$$\frac{dx}{dh} = x - y \quad (16)$$

Esto indica que las trayectorias de composición evaluadas por la integración de la expresión 14, o por medio de la realización de ensayos reactivos de destilación simple en régimen de equilibrio, corresponden a las líneas de operación de un proceso de DR, las cuales (por analogía con las curvas residuales convencionales) permiten predecir aproximadamente los perfiles de concentración en un equipo de DR operado a reflujo total (las suposiciones utilizadas en las formulaciones anteriores pueden generar algunas desviaciones), y además establecer las regiones de operación en las cuales sería factible obtener el producto de interés (Doherty, 2001; Sundmacher, 2003).

Debido a la importancia de las reacciones de esterificación en el ámbito industrial, y en especial la síntesis de acetato de *n*-butilo (Giessler *et al.*, 1999; Löning *et al.*, 2000; Sundmacher, 2003; Al-Saadi, 1981; Cardona *et al.*, 2004; Orjuela, 2003), el presente trabajo se enfocó en determinar la factibilidad de implementación de la reacción a través de un proceso de DR, a una presión de 0.76 Bar y utilizando una resina de intercambio como catalizador, tal como ha sido reportado por algunos autores en condiciones similares (Löning *et al.*, 2000; Venimadhavan *et al.*, 1999; Gangadwala *et al.*, 2003, 2004; Hanika *et al.*, 1999, 2003; Leiva *et al.*, 2001; Saha *et al.*, 2000; Smejkal,

2002; Steinigeweg, 2002; Wang *et al.*, 2003; Zhicai *et al.*, 1998). Se desarrollaron ensayos de destilación simple en la escala de laboratorio, utilizando diferentes cargas de catalizador, y se determinaron las condiciones para las cuales la operación está limitada por el equilibrio químico de la reacción (régimen de equilibrio) y no por efectos cinéticos (régimen cinético). Finalmente, se presentan algunas curvas residuales obtenidas para diferentes condiciones iniciales de operación, y se observa la correspondencia con los perfiles de concentración y los puntos singulares (azeótropos) reportados en la literatura.

## Metodología

Los reactivos utilizados fueron obtenidos de Merck® y su pureza fue confirmada por cromatografía de gases (ácido acético 99,9%, *n*-butanol 99,5%, acetato de *n*-butilo 99,6% y agua desionizada). El catalizador utilizado fue Bayer® Lewatit® K-2431 y sus características se reportan en la Tabla 2. En trabajos anteriores esta resina reportó buen desempeño en la síntesis de acetato de butilo, y previo a su utilización se adecuó y caracterizó según los procedimientos descritos en dichos trabajos (Orjuela, 2003, 2005, 2006).

Para la obtención experimental de las curvas residuales se utilizó un arreglo como el mostrado en la Figura 2. El

Tabla 2. Características fisicoquímicas del catalizador Lewatit® K-2431 (Bayer AG, 2001)

<b>Matriz</b>	Estireno-diVinilBenceno
<b>Estructura</b>	Macro-porosa
<b>Grupos funcionales</b>	SO <sub>3</sub> H <sup>+</sup>
<b>Forma iónica</b>	H <sup>+</sup>
<b>Entrecruzamiento</b>	6 – 10 (% DVB)
<b>D<sub>p</sub></b>	0,56 – 0,66 mm
<b>Capacidad de intercambio</b>	4,57 eq/g <sub>seco</sub>
<b>% agua</b>	60 – 65
<b>T Operación</b>	-20 – 130°C
<b>Densidad</b>	1,18 – 1,38 g/mL
<b>Densidad de empaque</b>	720 – 820 Kg/m <sup>3</sup>
<b>Área (BET)</b>	25 m <sup>2</sup> /g
<b>Tamaño de poro</b>	40 nm
<b>Volumen de poro</b>	0,35 mL/g
<b>Presentación</b>	Esferas, beige - opaca

equipo se compone de un reactor de tres bocas de 250 mL acoplado a un condensador de reflujo, y a un sistema de extracción lateral de vapores, disponible sólo cuando la válvula de paso a este se encuentra abierta.

El requerimiento de calor en la destilación se suministró por medio de un manto calefactor glaxcol® de 210 W, regulado por un controlador de potencia. Además el sistema disponía de un sistema de toma de muestras para la fase líquida retenida en el reactor. En la operación a reflujo total y durante la extracción se midió la temperatura del destilado con un termómetro de columna de mercurio (-10 – 150 °C), y el vapor retirado durante la destilación se condensó y se recolectó en un erlenmeyer abierto a la atmósfera.

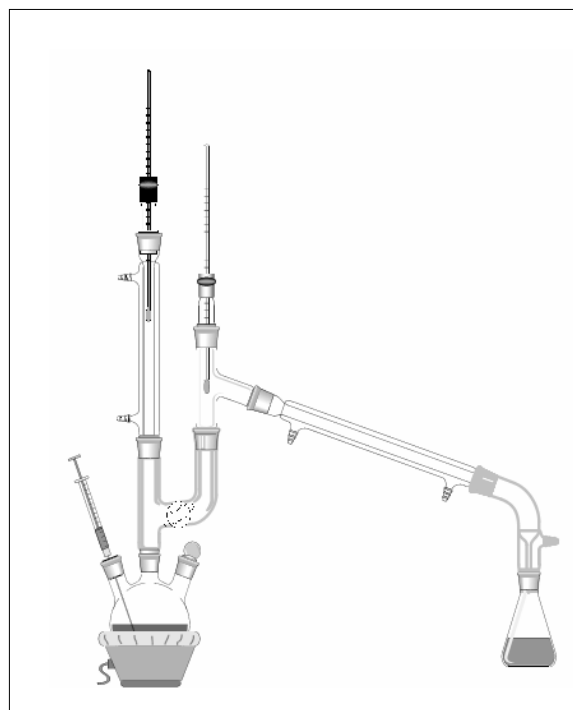


Figura 2. Configuración experimental para evaluación de curvas residuales

El procedimiento experimental corresponde al sugerido por Song, para el sistema de acetato de metilo. El reactor se cargó con la mezcla establecida de reactivos o productos con un volumen total de 200 mL, y se tomó la primera muestra para caracterización. Posteriormente se adicionó la cantidad requerida de catalizador y se inició el calentamiento de la mezcla reactiva (20% de la potencia del manto) a reflujo total, manteniendo la válvula del sistema de extracción cerrada. En este momento inició la medición del tiempo del ensayo. Cuando el sistema de condensación a reflujo total mantenía una temperatura constante (en general alrededor de una hora), se abrió la válvula de paso para la extracción. En este instante se tomó la primera muestra de líquido (0,5 mL) del reactor en operación, y se midió la velocidad inicial de condensación, pesando la masa de líquido recolectada en el erlenmeyer durante el primer minuto del ensayo. Esta muestra inicial de condensado fue analizada por cromatografía de gases.

En adelante, cada 10 a 15 minutos se tomó una muestra del líquido residual en el reactor para su caracterización. Debido a la disminución del nivel de líquido en el reactor, y a la variación de la relación líquido/sólido, el ensayo se detuvo cuando el nivel de la fase líquida apenas sobrepasa el nivel del catalizador en el reactor. Para la continuación de la curva de destilación se preparó una nueva mezcla de 200 mL, de composición lo más parecida posible a la última muestra recolectada. El reactor se cargó con un peso idéntico de catalizador seco utilizado en la

primera parte del ensayo, y el procedimiento se repitió de la misma forma que antes. Debido a la remoción constante de productos y reactivos durante la destilación, y el prolongado tiempo de contacto, se despreció el efecto del líquido adsorbido en la resina, y se consideró que su composición era fundamentalmente la misma que la del líquido residual en el reactor. Cada ensayo de destilación reactiva *batch* duró alrededor de cuatro horas, y se obtuvieron entre 14 y 16 puntos por proceso.

Para poder realizar la comparación entre las curvas de destilación obtenidas en las diferentes condiciones iniciales evaluadas, se procedió a determinar la cantidad de catalizador que aseguraba una operación de reacción-destilación simultánea en régimen de equilibrio químico. Para tal fin se adelantó una serie de experimentos con la misma carga y relación inicial de reactivos (relación molar ácido acético:butanol 1:1), pero incrementando las cantidades de catalizador en corridas sucesivas. Las condiciones de los ensayos se describen en la Tabla 3.

**Tabla 3. Ensayos para la determinación de curvas residuales en diferentes cargas de catalizador**

Catalizador	Resina Lewatit® K-2431
Capacidad de intercambio	4,57 meq/g SECO
Volumen ácido acético	77,33 mL
Volumen butanol	123,24 mL
Volumen total de reacción	200 mL
Presión de operación	0,76 Bar
Potencia de rehervidor	42 Watt

Pruebas de destilación simple									
Ensayo	$P_{Res. Seca}$ (g)	% Peso	% Eq. $H_2SO_4$	$D_0^*$ (g/min.)	Tiempo (min.)	Residuo final (fracción molar)			
						$X_{AGUA}$	$X_{ACIDO}$	$X_{BUTANOL}$	$X_{ACETATO}$
1	0	0	0	0,5788	284	0,0482	0,4221	0,3968	0,1329
2	2,0111	0,79	0,178	0,6255	253	0,0805	0,0944	0	0,8251
3	4,0643	1,60	0,359	0,6240	285	0,0477	0,0477	0	0,9046
4	8,0256	3,17	0,711	0,8535	212	0,0644	0,0602	0	0,8754
5	16,0401	6,33	1,419	0,9324	241	0,0798	0,1083	0	0,8119
6	≅ 32	12,6	2,8	----	306	0,1220	0,1427	0,0168	0,7185

\*Velocidad inicial de vaporización

**Tabla 4. Concentración de vapores iniciales generados en operaciones de destilación simple**

Ensayo	$P_{Res. Seca}$ (g)	$D_0^*$ (g/min)	Vapor Inicial (fracción molar)			
			$Y_{AGUA}$	$Y_{ACIDO}$	$Y_{BUTANOL}$	$Y_{ACETATO}$
1	0	0,5788	0,4329	0,2398	0,2918	0,0355
2	2,0111	0,6255	0,8600	0,0416	0,0587	0,0396
3	4,0643	0,6240	0,8362	0,0200	0,0711	0,0727
4	8,0256	0,8535	0,8677	0,0114	0,0517	0,0692
5	16,0401	0,9324	-	-	-	-

Para el seguimiento y caracterización de las muestras de reacción se utilizó un cromatógrafo de gases HP 5890 II equipado con detector de conductividad térmica, y uti-

lizando una columna empacada de Poropak Q, en las condiciones descritas en estudios anteriores (Hanika et al., 1999, 2003; Leiva et al., 2001; Saha et al., 2000).

## Resultados y discusión

Las condiciones de operación y los datos obtenidos en los ensayos preliminares se presentan en las tablas 3 y 4. En las pruebas sucesivas se duplicó la carga de catalizador en un intervalo entre 0 y 32 g. Estas cargas de resina corresponden, en equivalentes ácidos, a los porcentajes en peso de  $H_2SO_4$  comúnmente utilizados en reacciones de esterificación (Gangadwala et al., Hanika et al., 2003; Wang et al., 2003; Zhicai et al., 1998; Leves, 1945).

En los datos reportados se observa que a mayores cargas de catalizador se logran mayores velocidades iniciales de vaporización  $D_0$ , lo que genera un mayor avance de reacción, por ende mayor cantidad de agua, que es el componente más volátil del sistema (92 °C) (Venimadhavan et al., 1999; Orjuela, 2003; Leiva et al., 2001). Sin embargo, el agua y el ácido acético no desaparecen del líquido residual, lo que sí se observa con el butanol. Este comportamiento se asocia con la alta afinidad entre el agua y el ácido acético, y de estos con la resina polimérica, aun a altas temperaturas. El agua producida en la reacción es retenida por la matriz del catalizador y sólo se libera (equilibrio de fases entre el agua retenida y el agua en el seno del fluido) cuando el medio reactivo se empobrece por efecto de la vaporización. Este medio acuoso dentro del catalizador retiene una parte de ácido debido

a su miscibilidad total, a diferencia de la inmiscibilidad que presentan las mezclas acuosas del alcohol y el éster (Bevia et al., Esquivel, 1990; Wasylkiewicz, 2000).

Los perfiles de concentración obtenidos durante estos ensayos se presentan en la Figura 3. Se observa que al finalizar la etapa a reflujo total (una hora), las concentraciones de butanol ( $T_b$  109,2°C) y ácido ( $T_b$  108,3°C) son muy similares (reacción equimolar, absorción similar sobre la resina, puntos de ebullición cercanos; Venimadhavan et al., 1999; Orjuela, 2000; Leiva et al., 2001; Steinigeweg, 2002), pero al proceder la destilación se presenta una mayor disminución del butanol en el líquido.

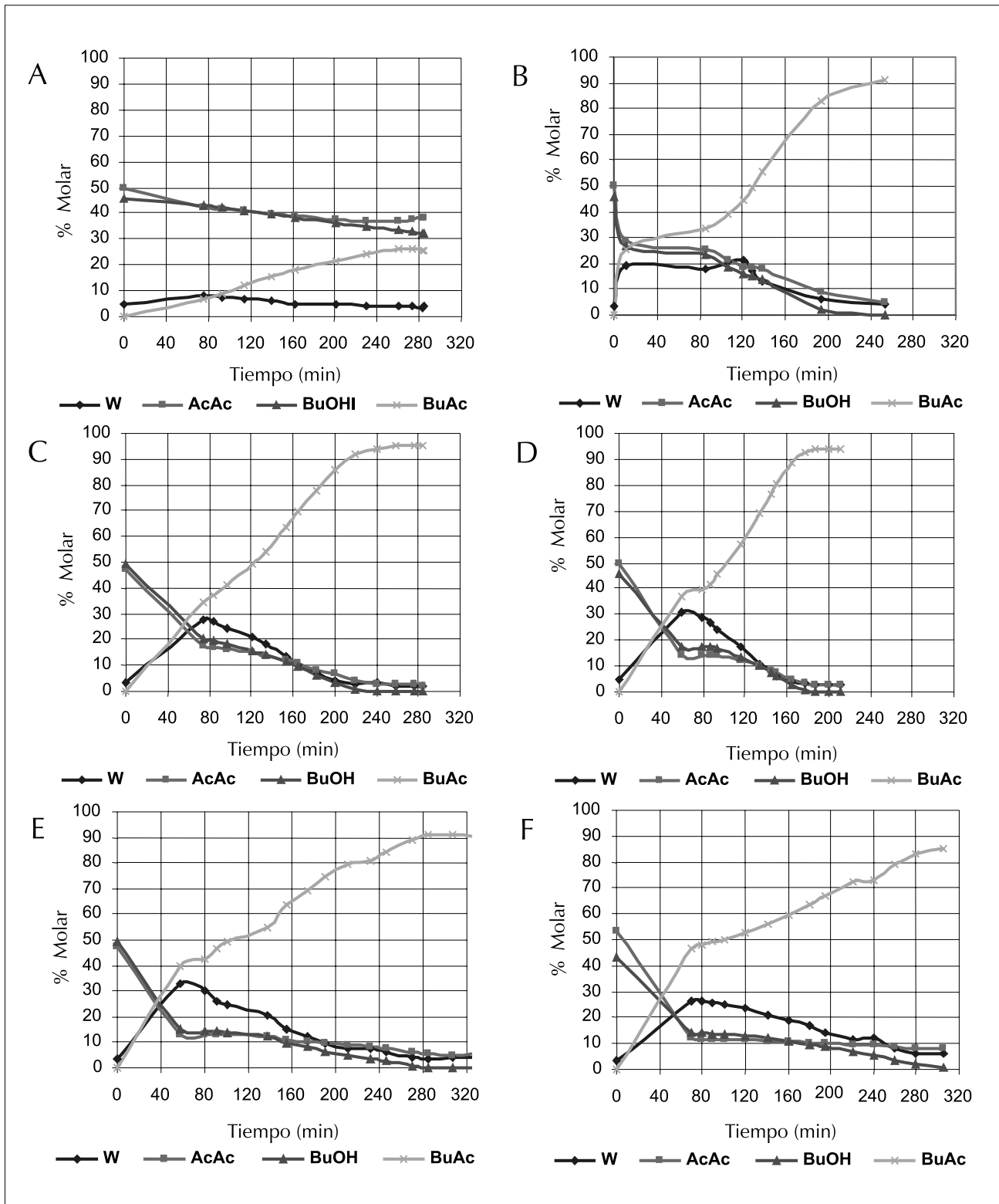


Figura 3. Variación de concentración en el rehervidor en función del tiempo en la evaluación de curvas residuales con diferentes cargas de catalizador. A) sin catalizador, B) 2g, C) 4g, D) 8g, E) 16g, F)32 g

Esto indica una volatilidad ligeramente mayor del butanol en el sistema reactivo, como se confirma con las composiciones del vapor recolectado al inicio del ensayo. Este comportamiento refleja un arrastre del alcohol por parte del agua, propio de algunos sistemas azeotrópicos, y corresponde con lo reportado en la literatura (Löning *et al.*, 2000; Gangadwala *et al.*, 2004; Hanika *et al.*, 1999; Leiva *et al.*, 2001; Zhicai *et al.*, 1998). La Figura 4 describe las curvas residuales obtenidas para las diferentes cargas de catalizador. Las curvas inician en puntos ligeramente diferentes, ya que la mezcla inicial se preparaba en forma volumétrica, además de los errores involucrados por el análisis cromatográfico. En la Figura 4A, el vértice inferior izquierdo del tetraedro representa la composición de acetato de butilo en el sistema, medida en planos paralelos a la superficie agua-butanol-ácido. La curva obtenida sin catalizador indica que la destilación simple sigue un camino controlado por la velocidad de reacción, y la separación genera vapores ricos en reactivos.

Debido a la introducción de catalizador se ve un notable cambio en las concentraciones de los residuos en el destilador. En general siempre se observa una tendencia de las curvas hacia el vértice del agua en los primeros instantes del proceso (reacción), pero esto se ve mitigado por una concentración rápida del éster en el rehervidor (destila-

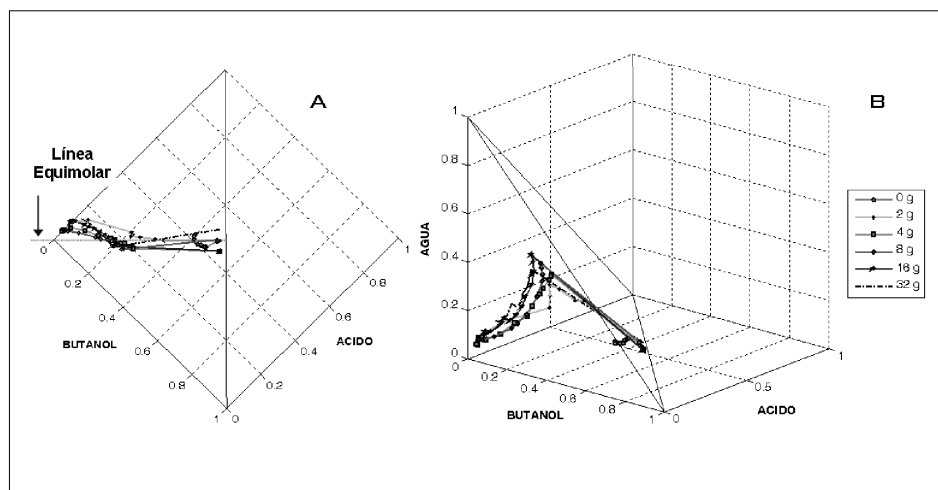


Figura 4. Mapas de curvas residuales del sistema ácido acético – butanol – acetato de butilo – agua. Efecto de la masa del catalizador en el equilibrio simultáneo de fases y reacción. A) plano paralelo a superficie butanol – ácido acético, B) superficie de composición

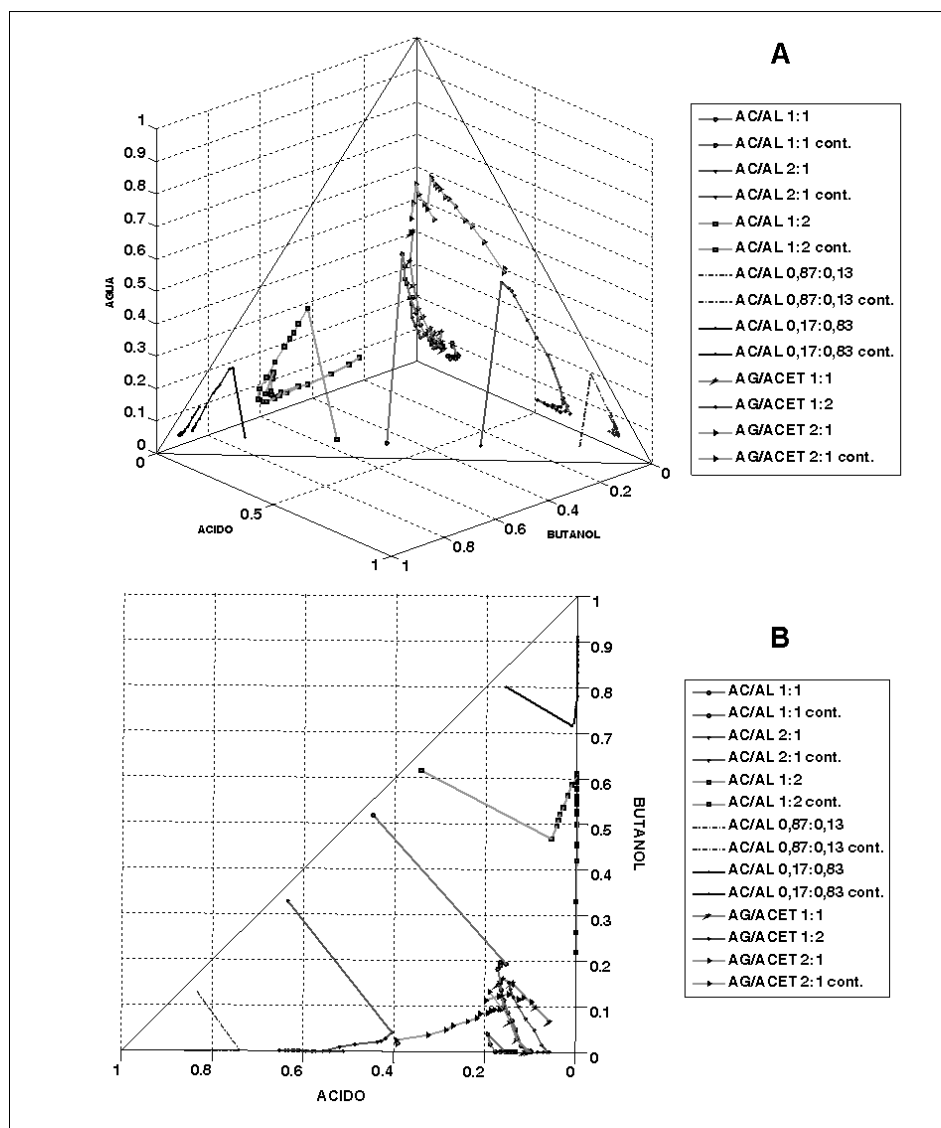


Figura 5. Curvas residuales para el sistema reactivo con diferentes relaciones molares de alimentación. A) diagrama cuaternario, B) proyección en plano paralelo a superficie butanol – ácido acético

ción). Al trazar la línea de concentraciones equimolares en la Figura 4B (línea horizontal), la mayor parte de los puntos residen en la zona superior donde la composición del ácido es mayor, lo que ha sido explicado anteriormente.

Las curvas de destilación simple son prácticamente invariantes al utilizar cargas de catalizador por encima de 8g (equivalentes ácidos correspondientes aprox. al 0,8 % p de  $H_2SO_4$ ), sin embargo se observa un aumento en la velocidad inicial de vaporización al aumentar la carga de catalizador. El uso de cargas de catalizador excesivas (mayores a 16 g), generaron problemas operativos debido a la absorción de líquido en la resina (dificultando la toma de muestras) y a la mayor cantidad de masa en el sistema (aumento excesivo en los tiempos de operación y estabilización), así como la aparición de puntos calientes en la resina que producían vaporizaciones súbitas y el consiguiente daño en su estructura.

Para garantizar condiciones de equilibrio químico en los ensayos posteriores se utilizaron cargas de catalizador correspondientes a 16 g. En las Figura 5A y 5B se presentan las curvas residuales generadas para diferentes ensayos de esterificación e hidrólisis, en las condiciones reportadas para los ensayos preliminares y variando la relación molar inicial de reactantes. Debido a la reducción del volumen de líquido en el rehervidor y a la dificultad en el muestreo del mismo, cada curva se construyó como mínimo a través de dos ensayos consecutivos.

En la Figura 5A se observa que, después del periodo de estabilización (zonas lineales), las curvas residuales obtenidas en los diferentes ensayos conforman una superficie imaginaria (silla de montar), que corresponde a lo reportada en la literatura para las curvas residuales en destilación reactiva en régimen de equilibrio químico (Löning et al., 2000; Leiva et al., 2001). En general, se observa una tendencia por parte del residuo de la destilación para enriquecerse en agua y éster durante la etapa a reflujo total, debido a la reacción. Al permitir la salida de vapores del sistema, se nota un cambio de dirección de las concentraciones hacia el vértice del éster puro. Esto se observa aun cuando las curvas se evalúan a través de la hidrólisis, es decir, partiendo de mezclas de agua y el acetato. Este comportamiento caracteriza al vértice del éster puro como un nodo estable, dentro del mapa de curvas residuales reactivas.

Un caso particular ocurre cuando las condiciones iniciales involucran un gran exceso de butanol (relación ácido/butanol 0,17/0,83). En este caso la curva residual converge alrededor de una zona bien definida, lejos del vértice del éster puro (las características de este punto se reportan en la Tabla 5). Esto puede indicar la posible existencia de un punto singular (nodo estable) o azeótropo en el sistema, como el reportado en la literatura en concentraciones similares para el binario butanol/acetato (Löning et al., 2000; Venimadhavan et al., 1999; Leiva et al. 2001; Smejkal, 2002; Wasylkiewicz, 2000).

**Tabla 5. Fracción molar y temperatura de ebullición alrededor del punto singular reconocido experimentalmente a 560 mmHg**

Temperatura °C	110
X AGUA	0,0351
X ÁCIDO ACÉTICO	0
X BUTANOL	0,7535
X ACETATO DE BUTILO	0,2114

En general la existencia de puntos singulares azeotrópicos genera límites y zonas de destilación dentro de los mapas residuales. En el presente caso se encuentra que al utilizar un exceso de butanol el sistema tiende a estabilizarse en condiciones azeotrópicas y no es posible obtener acetato de butilo puro en una operación de DR. Por otro lado, el uso de una relación equimolar de ácido acético y butanol permitiría obtener el éster puro como producto de fondos de una unidad de reacción-destilación simultánea. Este hecho es significativo, ya que con un proceso de este tipo se disminuye el exceso de alguno de los reactantes y se reducirían las operaciones de purificación del producto final.

## Conclusiones y resultados

En el presente trabajo se desarrolló un estudio experimental para la obtención de curvas residuales en operación simultánea de reacción y destilación, en la síntesis de acetato de butilo. Se estableció que para concentraciones en peso de catalizador Bayer® Lewatit® K-2431 alrededor del 6% (equivalentes ácidos correspondientes a un 1,42 % de  $H_2SO_4$ ) se podía considerar la operación en régimen de equilibrio químico.

A través de la caracterización de las muestras iniciales de destilado y el reconocimiento del perfil de concentraciones de las curvas residuales, se pudo reconocer un efecto de arrastre del alcohol por parte del agua, generando una desproporción en la relación equimolar inicial de ácido/butanol. Este hecho es importante como información en el diseño de columnas de DR, puesto que permite establecer alternativas para evaluar puntos y estrategias de alimentación.

Se demostró la factibilidad de adelantar la síntesis de acetato de butilo a través de un proceso de DR, donde se obtiene como producto puro en los fondos de una columna. Este hecho ocurre para diversas condiciones de alimentación, excepto en aquellas en las que se presenta un exceso de butanol, ya que el sistema parece indicar condiciones azeotrópicas desfavorables.

## Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias a la colaboración de Colciencias y la Universidad Nacional de Colombia, quienes han financiado la investigación del proyecto Ref: 1101-05-035-99.



## Bibliografía

A novel distillate policy for batch reactive distillation with application to the production of butyl acetate., *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, 1999, pp. 714-722.

Agreda, V., High-Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation., *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 86, 1990, pp. 40-46.

Al-Saadi, A. and Jefreys, G., Esterification of butanol in a two-phase liquid/liquid system., *AIChE Journal*, 27, 1981, pp. 754 - 773.

Bayer, AG., Bayer Catalyst K 2431 Product Information., Leverkusen, Germany, 2001.

Bevia, F., Quaternary liquid-liquid equilibrium: water – acetic acid – butanol – n-butyacetate at 25 °C., *Fluid Phase Equilibria*, 18, 1984., pp. 171-183.

Bianchi, C. L., A new method to clean industrial water from acetic acid via esterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 40, 2003, pp. 93 – 99.

Cardona, C., Analysis of the environmental impact of butylacetate process through the WAR algorithm., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 59, 2004, pp. 5839-5845.

Doherty, M. and Malone, M., *Conceptual Design of Distillation Systems.*, McGraw Hill, 1<sup>o</sup> edition. New York, USA, 2001.

Esquivel, M. and Bernardo-Gil, M., Liquid-liquid equilibria for the systems water – alcohols - acetic acid., *Fluid Phase Equilibria*, 57, 1990, pp. 307-316.

Frey, T. y Stichlmair, J., Thermodynamic fundamentals of reactive distillation., *Chem. Eng. Tech*, Vol. 22, No. 1, 1999, pp. 11-18.

Gangadwala, J., Esterification of Acetic Acid with Butanol in the presence of Ion-exchange resins as Catalysts., *Ind. Eng. Chem Res*, Vol. 42, 2003, pp. 2146-2155.

Gangadwala, J., Production of Butyl Acetate By Catalytic Distillation: Process Design Studies., *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, 2004, pp. 136-143.

Giessler, S., Feasible Separation Modes for Various Reactive Distillation Systems., *Ind. Eng. Chem., Res.* 38, 1999, pp. 4060-4067.

Hanika, J., Multi-functional trickle bed reactor for Butylacetate Synthesis. *Catalysis Today*, Vol. 79-80, 2003, pp. 83 - 87.

Hanika, J., Butylacetate via reactive distillation - modelling and experiment., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 54, 1999, pp. 5205-5209.

Hiwale, R., Industrial Application of reactive Distillation: Recent Trends., *Int. J. Chem. React., Eng.*, Vol 2, 2004.

Krishna, R., Reactive separations: more ways to skin a cat., *Chem. Eng. Sci.*, 57, 2002, pp. 1491 -1504.

Kulprathipanja, S., (Ed.) *Reactive separation processes.*, Ed. Taylor & Francis, Philadelphia, USA, 2000.

Leiva, F., Reacciones de esterificación por el método de destilación catalítica - producción de n-butyl acetato., *XXI Congreso Colombiano de Ingeniería Química*, Bogotá, Colombia, 2001.

Leyes, C. and Othmer, D., Continuous Esterification of Butanol and Acetic Acid, Kinetic and Distillation Considerations., *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.*, Vol. 41, 1945, pp. 157-196.

Taylor, R. and Krishna, R., Modelling Reactive Distillation (Review)., *Chem. Eng. Sci.*, 53, 2000, pp. 5183-5229.

Tuchlenski, A., Reactive Distillation – Industrial Applications, Process design & Scale-up., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, 2001, pp. 387-394.

Wang, S., Control of a Reactive Distillation Column in the Kinetic Regime for the Synthesis of n-butyl Acetate., *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, 2003, pp. 5182-5194.

Wasykiewicz, S. and Ung, S., Global phase stability analysis for heterogeneous reactive mixtures and calculation of reactive liquid-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria., *Fluid Phase Equilibria*, 175, No. 1-2, 2000, pp. 253-272.

Zhicai, Y., Esterification-Distillation of Butanol and Acetic Acid., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 53, 1998, pp. 2081-2088.



### Grupo de Investigación en Biomecánica Universidad Nacional de Colombia GIBM-UNCB



#### Líneas de investigación:

- Biomateriales y Procesos; aplicación y desarrollo
- Biomecánica ortopédica
- Ingeniería de rehabilitación física
- Modelamiento y simulación en biomecánica

#### Sector de aplicación:

- Desarrollo de nuevos materiales
- Desarrollo de productos tecnológicos para la salud humana

Mayor información: Carlos Julio Cortes Rodriguez (Director).

[cjcortesr@unal.edu.co](mailto:cjcortesr@unal.edu.co)

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

<http://www.biomecanica.unal.edu.co/>