



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DESARROLLO DE UN PROCESO PARA OBTENER ESTERES  
DE ALCOHOL ISOAMÍLICO VÍA CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**RAÚL MARTÍNEZ ZARZA**



**MÉXICO, D.F.**

**2009**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Felipe Alberto Keller Torres

**VOCAL:** Profesor: Rogelio Cuevas García

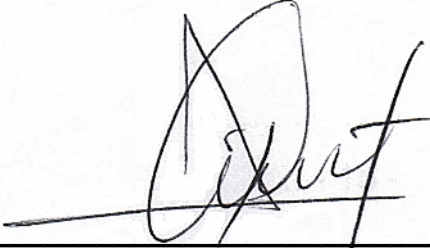
**SECRETARIO:** Profesor: Jorge Alcaraz Cienfuegos

**1er. SUPLENTE:** Profesor: María Cristina Torres Lomeli

**2do. SUPLENTE:** Profesor: María de los Ángeles Vargas Hernández

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** Laboratorio de Investigación en Procesos, Departamento de Ingeniería Química, Conjunto "E", L-223, Facultad de Química, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**



**Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos**

**SUSTENTANTE:**



**Raúl Martínez Zarza**

## **Agradecimientos**

Mami muchas gracias por darme siempre todo tu amor, apoyo, comprensión, ayuda y por todo lo que me has enseñado durante toda mi vida, eres un gran ejemplo para mi. Te amo.

A mi papá que aunque no estas presente físicamente siempre me has acompañado y dado tu amor ya que en todo momento estás en mi mente y en mi corazón.

Claudia muchas gracias por tu amor, apoyo, comprensión y ayuda sabes que significan mucho para mi y que siempre tienes mi apoyo, mi ayuda y mi amor.

A mis abuelitos Mam y Papa Mayito, a mis tíos Javier, Juan y Elizabeth muchas gracias por todo el apoyo y amor que siempre me han dado, han sido como unos padres para mí, han influido mucho en mi vida y en gran parte se debe a ustedes que yo me encuentre terminando una etapa mas en mi vida.

A toda mi familia que siempre estuvo junto a mi, ayudándome, apoyándome y brindándome su cariño, muchas gracias por todo ha significado mucho para mi.

Dr. Jorge Alcaraz muchas gracias por ser mi asesor en la tesis y por toda la ayuda y apoyo que me brindo durante la realización de ésta, ha sido muy útil todo lo que aprendí en esta etapa.

A todos mis amigos muchas gracias por su apoyo y cariño durante la carrera, no hubiera sido lo mismo sino hubiéramos estado juntos ya que hemos vivimos muchos momentos muy bonitos.

# Índice

<b><u>Introducción</u></b>	<b>- 2 -</b>
<b><u>Capítulo 1. Antecedentes</u></b>	<b>- 5 -</b>
1.1.- Propiedades Físicas	- 5 -
1.2.- Usos y Aplicaciones de los Ésteres	- 6 -
1.3.- Principales Métodos de Preparación de los Ésteres	- 7 -
1.3.1.- Esterificación de Fischer	- 7 -
1.3.2.- Transesterificación	- 10 -
1.4.- Catalizadores Heterogéneos	- 11 -
1.5.- Impacto Ambiental de las Resinas de Intercambio Iónico	- 13 -
<b><u>Capítulo 2. Parte Experimental</u></b>	<b>- 14 -</b>
2.1.- Equipo y Materiales	- 14 -
2.1.1 Análisis Cuantitativo	- 14 -
2.1.2.- Sistema de Reacción	- 14 -
2.1.3.- Catalizadores Empleados	- 14 -
2.1.4.- Reactivos Empleados	- 15 -
2.2.- Determinación Cuantitativa de Reactivos y Productos	- 16 -
2.3.- Procedimiento de Operación	- 17 -
2.4.- Parámetros de Estudio	- 18 -
<b><u>Capítulo 3. Resultados y Discusión</u></b>	<b>- 19 -</b>
3.1.- Curvas de Calibración	- 19 -
3.2.- Selección del Catalizador	- 20 -
3.2.1.- Comparación entre Catalizadores	- 22 -
3.3.- Selección de la Temperatura de Reacción	- 24 -

3.4.- Efecto de la Carga de Catalizador	- 28 -
3.5.- Estudio del Exceso de Alcohol Isoamílico en la Reacción	- 31 -
3.5.1.- Comparación del Porcentaje de Exceso de Alcohol Isoamílico	- 33 -
3.6.- Determinación de la Constante de Equilibrio (K)	- 35 -
3.7.- Reutilización del Catalizador	- 36 -
3.7.1.- Reacción 1	- 37 -
3.7.2.- Reacción 2	- 37 -
3.7.3.- Reacción 3	- 37 -
3.7.4.- Reacción 4	- 38 -
3.7.5.- Comparación del Desempeño del Catalizador	- 38 -
3.8.- Determinación de la Ecuación de Rapidez de Reacción	- 40 -
3.9.- Cálculo del Volumen del Reactor Batch	- 46 -
3.10.- Diseño de un Proceso Continuo	- 47 -
<b><u>Capítulo 4. Conclusiones</u></b>	<b>- 52 -</b>
<b><u>Apéndice A. Curvas de Calibración</u></b>	<b>- 55 -</b>
<b><u>Apéndice B. Caracterización de Catalizadores</u></b>	<b>- 57 -</b>
<b><u>Apéndice C. Espectrometría de Masas</u></b>	<b>- 58 -</b>
<b><u>Bibliografía</u></b>	<b>- 60 -</b>

# Desarrollo de un Proceso para Obtener Esteres de Alcohol Isoamílico Vía Catálisis Heterogénea

## Introducción

Los ésteres de alcohol isoamílico son productos empleados en la industria química como fragancias, saborizantes, entre otros. Actualmente no existe producción nacional por lo que solamente se consiguen de importación.

Este trabajo es importante y significativo porque forma parte de un proyecto global que tiene como objetivo dar valor agregado a un efluente de proceso rico en pentanos, el que una vez procesado proporcionará isoamileno y alcohol isoamílico que es materia prima para el proceso de esterificación. En la figura 1.1 se muestra un esquema del proyecto y se observa como empezando con pentano, el cual es un producto de bajo costo, se hace reaccionar, para obtener nuevos compuestos, hasta llegar a obtener ésteres, los cuales son productos que tienen un precio alto y alta demanda.

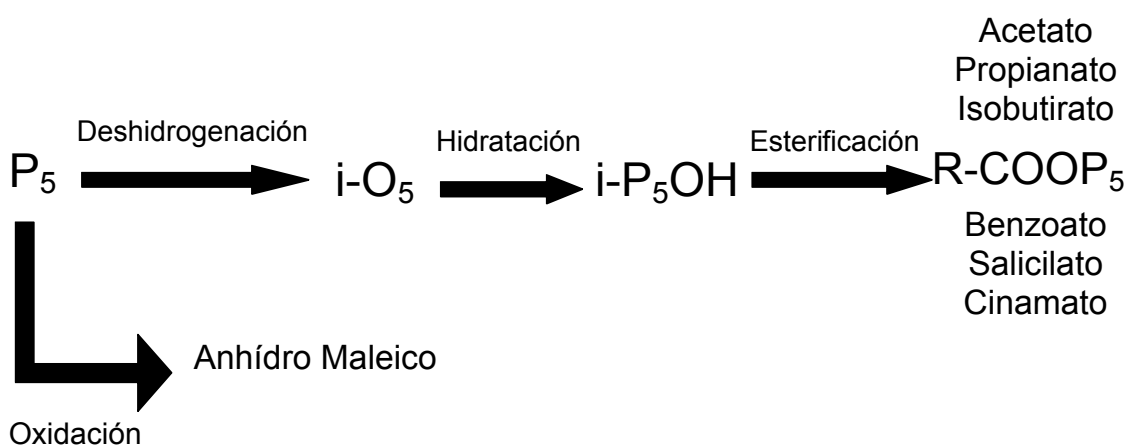


Figura 1.1. Diagrama del proyecto global.

El presente trabajo se enfoca en la reacción de esterificación entre ácido isobutírico y alcohol isoamílico dando como productos isobutirato de isoamilo y agua en presencia de resinas ácidas de intercambio iónico como catalizadores.

El isobutirato de isoamilo es un compuesto que pertenece a la familia de los ésteres, el cual es comúnmente usado en la industria como aromatizante y saborizante. Este producto tiene una alta demanda (50 toneladas por año), así como un alto costo.

La reacción de esterificación entre el ácido isobutírico y el alcohol isoamílico es una reacción reversible que se lleva a cabo con un catalizador ácido. El estudio de la reacción se realiza en un reactor batch marca parr, se hacen varias reacciones utilizando diferentes condiciones de operación como son: diferentes resinas ácidas, carga de catalizador, temperatura de reacción y el exceso de alcohol isoamílico, todo esto para conocer las mejores condiciones para lograr una alta conversión y una alta selectividad.

Se obtuvieron las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción obteniendo los mejores resultados de conversión y selectividad. También se realizó el cálculo para obtener el tamaño de un reactor batch y de un sistema de tres reactores continuos conectados en serie, a fin de satisfacer la demanda nacional de isobutirato de isoamilo.

Al usar las resinas ácidas de intercambio iónico se tiene grandes ventajas frente a los procesos que utilizan ácidos minerales ya que se evita corrosión en equipos y tuberías, y además es mucho más fácil separarlas del producto final, con estas ventajas se obtiene un ahorro frente a los ácidos minerales en cuanto a procesos de separación y aleaciones para los equipos para que resistan la corrosión.



El presente estudio tiene como objetivo: determinar experimentalmente las condiciones de operación mas favorables para la producción de isobutirato de isoamilo, el cual es un producto de alta especialidad y sumamente apreciado en las industrias de perfumería, de alimentos y de saborizantes.

Como objetivos particulares se pueden mencionar los siguientes:

- Selección de un catalizador idóneo que promueva la reacción de esterificación obteniendo una conversión comercialmente aceptable y máxima selectividad hacia el producto de interés.
- Generar información necesaria en lo referente a ingeniería básica para realizar el diseño preliminar de una instalación piloto.

## Capítulo 1. Antecedentes

Los ésteres orgánicos son compuestos que tienen la fórmula general  $R_1\text{-COO-R}_2$ . Donde  $R_1$  y  $R_2$  representan el mismo o diferente grupo alifático, aromático o heterocíclico<sup>(17)</sup>. Se clasifican como derivados de ácidos carboxílicos y figuran entre los compuestos naturales más diseminados, muchos de ellos son líquidos de olor agradable que son los responsables de los olores aromáticos de los frutos y flores. Los ésteres también se encuentran en grasas animales y en muchas moléculas de importancia biológica.

### 1.1.- Propiedades Físicas

Las propiedades físicas de los ésteres varían con respecto a su peso molecular. Los ésteres de bajo peso molecular son incoloros, líquidos altamente volátiles y usualmente tienen olor agradable. A medida que el peso molecular aumenta la volatilidad disminuye, la consistencia se va haciendo sólida<sup>9</sup>.

El punto de fusión de los ésteres es por lo general más bajo que el correspondiente al ácido carboxílico del cual proviene, sin embargo el punto de ebullición depende del largo de la cadena del grupo alquilo y eventualmente es más alto que el del ácido carboxílico. Los ésteres de bajo peso molecular son relativamente estables y pueden destilarse sin que se descompongan<sup>(7)</sup>.

Con la excepción de los compuestos de bajo peso molecular, los ésteres son insolubles en agua pero son solubles en varios líquidos orgánicos.

## 1.2.- Usos y Aplicaciones de los Ésteres

Los esteres tienen diferentes usos dependiendo de las propiedades específicas de cada uno. Los usos más comunes son los siguientes:

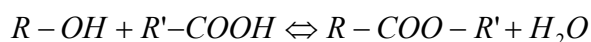
- Solventes: Debido a su naturaleza altamente lipofílica e hidrofóbica y su baja polaridad se usan ampliamente como solventes en pinturas, tintas, adhesivos
- Plastificantes: son compuestos que al agregarlos a polímeros que son rígidos, los hacen más suaves y flexibles y evitar que se vuelvan quebradizos<sup>(17)</sup>.
- Surfactantes: Esteres de largas cadenas de ácidos grasos se usan como surfactantes no iónicos los cuales se usan en medicinas, cosméticos, textiles, compuestos de limpieza, entre otros.
- Plásticos: Los esteres insaturados son importantes monómeros para la manufactura de diversos polímeros de uso comercial.
- Medicinas: Varios esteres son usados en medicinas, por ejemplo el salicilato de fenilo tiene propiedades antipiréticas, antirreumáticas; los esteres del ácido salicílico se usan contra el dolor.
- Saborizantes y fragancias: Ciertos esteres que tienen un olor agradable son usados en fragancias, saborizantes, cosméticos, jabones, detergentes, perfumes. Aunque la producción de los esteres que tienen este uso es baja comparado con otros compuestos, son de gran importancia comercial debido a que tienen un alto precio.

### 1.3.- Principales Métodos de Preparación de los Ésteres

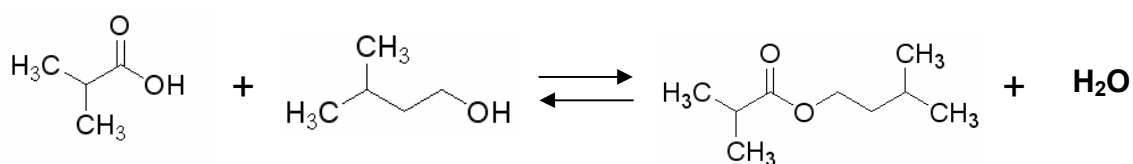
Los ésteres tienen dos formas principales de sintetizarse, las cuales son: mediante la esterificación de Fischer de un ácido carboxílico con un alcohol o por medio de la transesterificación.

#### 1.3.1.- Esterificación de Fischer

La esterificación de Fischer es una reacción reversible entre un ácido carboxílico y un alcohol, con la cual se obtienen como productos un éster y agua, en la presencia de un catalizador ácido<sup>(9)</sup>. En la reacción global el grupo –OH es reemplazado por el grupo –OR' del alcohol. La forma general de la reacción es la siguiente:



La reacción de estudio en este trabajo es la reacción entre el alcohol isoamílico y el ácido isobutírico para obtener isobutirato de isoamilo y agua. La cual se muestra a continuación:



El mecanismo de la reacción de esterificación de Fischer entre el alcohol isoamílico y el ácido isobutírico es una sustitución nucleofílica en el grupo acilo realizada con catálisis ácida. El grupo carbonilo de un ácido carboxílico no es lo suficientemente electrofílico para ser atacado por un alcohol, pero su reactividad se puede incrementar en presencia de un ácido. El catalizador ácido protona al átomo de oxígeno del grupo carbonilo, de tal manera que se genera una carga positiva en

el ácido carboxílico y lo activa frente a un ataque nucleofílico. La pérdida de un protón da lugar al hidrato de un éster. La protonación de cualquiera de los dos grupos hidroxilo del hidrato lo transforma en un buen grupo saliente, el agua. Tras la liberación del agua se forma un catión estabilizado por resonancia. La pérdida de un protón (procedente del segundo grupo hidroxilo) da lugar al éster. En la figura 1.1 se muestra el mecanismo de reacción de la esterificación de Fischer.

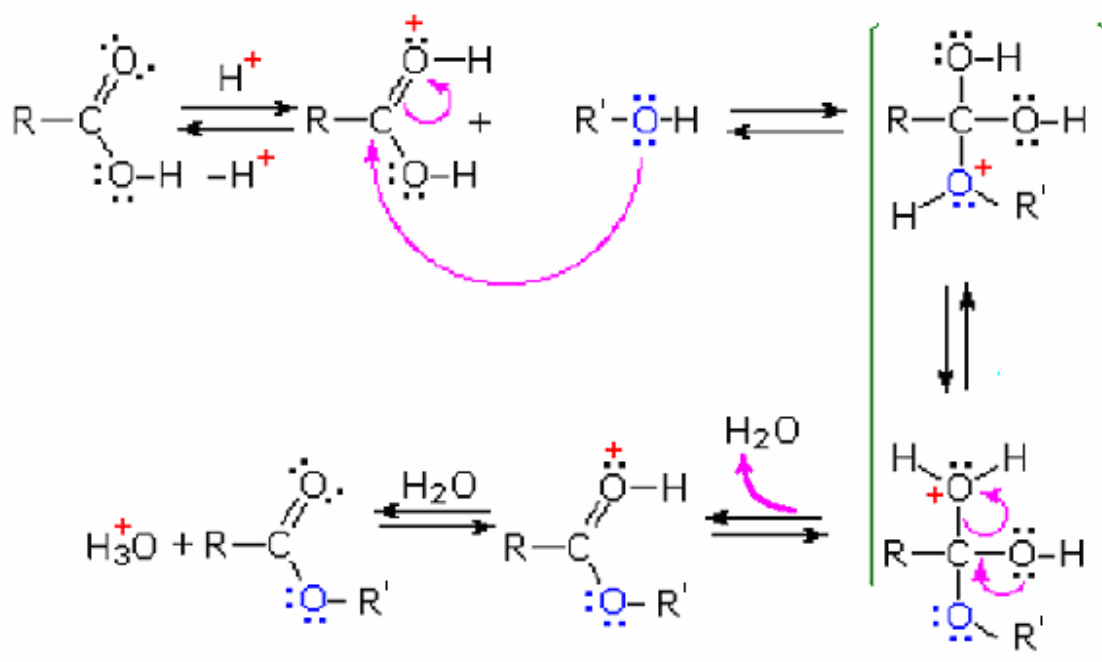


Figura 1.1. Mecanismo de reacción de una esterificación de Fischer.

La reacción de esterificación de Fischer llevada a cabo sin catalizadores, es extremadamente lenta, por lo que para que los resultados obtenidos mediante esta reacción sean buenos, se necesita que se desarrolle a temperaturas moderadas y en presencia de un catalizador ácido.

La reacción de esterificación de Fischer es reversible y por lo tanto tiene un equilibrio químico que limita el rendimiento de la reacción, así que se deben de tomar en cuenta tanto el equilibrio químico como la rapidez de la reacción en el aprovechamiento de la reacción. El equilibrio químico es susceptible a tener un

tratamiento termodinámico para alterar el equilibrio y obtener un mejor rendimiento de la reacción<sup>(15)</sup>.

Muchas reacciones industriales no alcanzan el equilibrio, el reactor se diseña primariamente en base a la rapidez de reacción. Sin embargo la selección de las condiciones de operación son influenciadas por las consideraciones del equilibrio.

Para medir el equilibrio de la reacción de esterificación, se realiza mediante la constante de equilibrio (K) la cual se calcula con la siguiente ecuación:

$$K = \frac{[H_2O][Isobutirato]}{[Ácido][Alcohol]}$$

Si la constante de equilibrio tiene valores mayores a 1 la reacción está favorecida hacia la derecha, si los valores son menores a 1 la reacción se favorece hacia la izquierda<sup>(15)</sup>.

Para favorecer la reacción hacia el producto de interés existen varias condiciones que se pueden aplicar como poner en exceso uno de los reactivos, ir removiendo el agua de la mezcla de reacción mediante una destilación. La temperatura también afecta el equilibrio ya que éste depende de la temperatura. La reacción de esterificación de Fischer es una reacción endotérmica por lo que la constante de equilibrio (K) aumenta cuando se aumenta la temperatura.

Debido al inconveniente que presenta la esterificación de Fischer de que la esterificación sea incompleta, en las síntesis de ésteres que se realizan en el laboratorio se suele utilizar la reacción de un cloruro de ácido con un alcohol; sin embargo en la industria se prefiere la esterificación de Fischer, donde se obtienen buenos rendimientos de productos y se evitan los gastos que supone la transformación del ácido en cloruro de ácido.

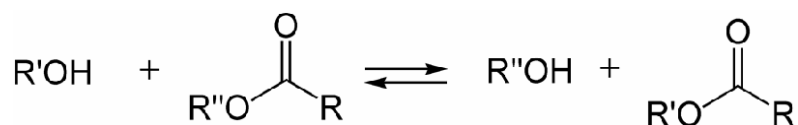
Los catalizadores usados convencionalmente en la industria son ácidos minerales fuertes como son: el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y el ácido para-toluen sulfónico.

### 1.3.2.- Transesterificación

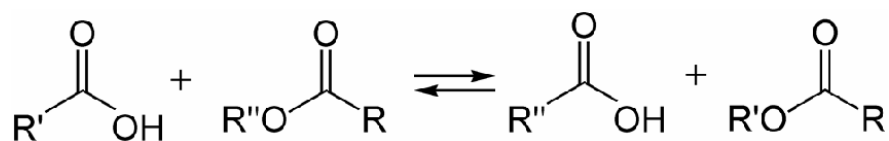
Cuando los ésteres son calentados en presencia de alcoholes o ácidos carboxílicos, el grupo hidroxilo o ácido son intercambiados, a éste proceso se le llama transesterificación y es acelerada en presencia de un ácido o de una base<sup>(7)</sup>.

Se conocen tres tipos de transesterificación:

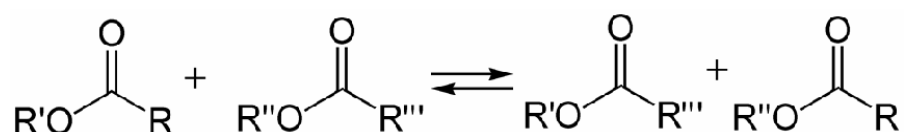
- Alcohólisis: es la reacción entre un éster y un alcohol en la cual se intercambia el grupo hidroxilo.



- Acidólisis: es la reacción entre un éster y un alcohol en la cual se intercambia el grupo del ácido.



Intercambio éster – éster: este método se utiliza para obtener los ésteres de los alcoholes terciarios, ya que es muy difícil obtenerlos mediante otros métodos.



Las tres reacciones anteriores son reversibles, para desplazar el equilibrio hacia la derecha de la reacción se necesita poner en exceso uno de los reactivos o ir quitando productos de la mezcla reaccionante.

#### 1.4.- Catalizadores Heterogéneos

Industrialmente las reacciones de esterificación son catalizadas comúnmente usando ácidos minerales fuertes como lo son el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido para-toluensulfónico. La actividad catalítica de los ácidos minerales es alta, sin embargo, su uso tiene varias desventajas; el ácido se disuelve en la mezcla de reacción por lo que no es fácil separarlos por lo que para lograrlo se generan grandes costos. Los ácidos minerales, por su naturaleza, son altamente corrosivos por lo que para usarlos es necesario usar aleaciones que resistan la corrosión, por lo que aumenta el gasto de construcción de la planta. Una de las grandes desventajas de los ácidos minerales es que propician reacciones secundarias por lo que la selectividad con respecto al producto deseado baja considerablemente y puede ocurrir contaminación de sulfatos en el éster final<sup>(4)</sup>.

Debido a las grandes desventajas de usar los ácidos minerales en las reacciones de esterificación se buscan nuevos catalizadores con los que se disminuyan o se eliminen esas desventajas. El uso de catalizadores sólidos ofrece una buena alternativa ya que no son corrosivos con los equipos y debido a que se forma una mezcla heterogénea con los reactivos y productos son fácilmente separados de la mezcla de reacción mediante una filtración, pueden ser reutilizados y la ventaja más grande que tienen con respecto a los ácidos minerales es que no provocan tantas reacciones secundarias provocando un aumento en la selectividad del producto de interés. Ejemplos de catalizadores sólidos usados en



las reacciones de esterificación son resinas de intercambio iónico, zeolitas y superácidos como óxido de zirconio sulfatado, entre otros<sup>(6)</sup>.

Las resinas de intercambio iónico son los catalizadores sólidos más usados comúnmente, se ha visto que las resinas tienen una gran ventaja ya que exhiben una adsorción selectiva, con esto tiende a remover uno de los productos de reacción de la matriz sólida (el éster), la velocidad de la reacción inversa disminuye y se evitan reacciones secundarias, por lo que la conversión y selectividad se ven mejoradas<sup>(10)</sup>, además ya se ha demostrado que son efectivos en reacciones de esterificación en fase líquida<sup>(11)</sup>.

En el presente estudio se probaron tres resinas de intercambio iónico diferentes las cuales son Amberlyst 35, Amberlyst 131 y Amberlyst XN1010, son producidas por la compañía Rohm & Haas. Estas resinas están hechas con un copolímero de estireno/divinilbenceno sulfonado, con  $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$  como grupo activo.

La acidez de la resina está dada por la presencia del grupo ácido sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), la estructura se muestra en la figura 1.2, que está unida a una matriz polimérica insoluble. Cuando la resina se pone en contacto con un líquido que contiene otros cationes, el ion hidrógeno deja la fase sólida para entrar en la fase líquida y es reemplazado por cationes de la fase líquida.

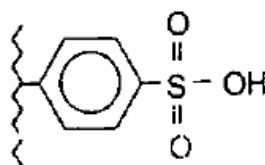


Figura 1.2. Estructura del grupo ácido sulfónico.

A pesar de que el precio de las resinas de intercambio iónico son altos comparados con catalizadores ordinarios, como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, es más conveniente usar las resinas por las múltiples ventajas que tienen sobre los ácidos minerales, además la diferencia de costos de los ácidos minerales con las

resinas, se traducen en costos de separación de la mezcla reaccionante y en equipos que resistan la corrosión, por esto el uso de resina en general se hace económicamente beneficioso.

En la industria se han dado cuenta de las ventajas que implica usar catalizadores sólidos, por lo que en varios procesos ya se están utilizando éste tipo de catalizadores en más de 100 procesos industriales<sup>(16)</sup>.

### 1.5.- Impacto Ambiental de las Resinas de Intercambio Iónico

El aumento del daño al ambiente ha llevado a la industria química a tomar medidas para evitar efluentes contaminantes.

El uso de los ácidos minerales como catalizadores, genera muchos problemas de contaminación ya que se tienen efluentes ácidos, los cuales es necesario neutralizar, pero aún neutralizados se generan contaminantes, debido a que otros productos químicos están presentes en el efluente, provenientes del proceso de neutralización<sup>(2)</sup>.

Un rápido aumento en la catálisis heterogénea es útil para el control de la contaminación y con esto en una faceta importante de la química verde, ya que el uso de catalizadores ácidos sólidos, provoca que al terminar la reacción química, el catalizador sólido sea recuperado mediante filtración y pueda volver a ser usado, con esto se asegura un efluente libre de ácido y de otros contaminantes provenientes del proceso de neutralización del efluente ácido<sup>(12)</sup>.

## Capítulo 2. Parte Experimental

### 2.1.- Equipo y Materiales

En la parte experimental se usaron diferentes equipos y materiales para realizar las reacciones, los cuales se describen a continuación.

#### 2.1.1 Análisis Cuantitativo

Para hacer el análisis cuantitativo de los reactivos y productos se desarrolló un método cromatográfico. Se usó un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard 6890Series, con una columna marca Supelco, modelo Petrocol DH de 100m de largo, 0.25mm de diámetro y 0.25 $\mu$ m de película. El cromatógrafo tiene acoplado un detector de ionización de flama y una estación de trabajo para la adquisición y procesamiento de datos cromatográficos.

#### 2.1.2.- Sistema de Reacción

Las reacciones se hicieron en un reactor batch marca Parr de acero inoxidable con una capacidad de 300 mL, con control de temperatura y control de velocidad de agitación. El reactor también cuenta con un manómetro y con una válvula de muestreo para sacar muestras a tiempos pre-establecidos. El catalizador sólido se colocó en el reactor adentro de una canastilla.

#### 2.1.3.- Catalizadores Empleados

Se realizaron pruebas con diferentes catalizadores, los cuales fueron Amberlyst 35, Amberlyst 131 y XN1010 para poderlos comparar y elegir el catalizador con el que se obtengan los mejores resultados de conversión y

selectividad. En la tabla 2.1 se muestran las principales características de los catalizadores.

Tabla 2.1. Características de los catalizadores.

<b>Propiedades</b>	<b>Amberlyst 35</b>	<b>Amberlyst 131</b>	<b>Amberlyst XN1010</b>
Forma Física	Esferas opacas	Esferas café claro	Esferas oscuras
Estructura	Estireno/divinilbenceno	Estireno/divinilbenceno	Estireno/divinilbenceno
Funcionalidad	RSO <sub>3</sub> H	RSO <sub>3</sub> H	RSO <sub>3</sub> H
Concentración de Sitios Ácidos	≥ 5.0 meq/g	≥ 4.8 meq/g	3.3 meq/g
Contenido de Agua	≤ 3 % (H <sup>+</sup> forma)		
Peso de Transporte	560 g/L (35 lbs/ft <sup>3</sup> )	740 g/L (46 lbs/ft <sup>3</sup> )	
Tamaño de Partícula			
Finos	< 0.300 mm : 1.0 % máx.	< 0.425 mm : 0.5 % máx.	
Gruesos	> 1.180 mm : 5.0 % máx.	> 1.180 mm : 2.0 % máx.	
Área Específica	45.8 m <sup>2</sup> /g	2.7 m <sup>2</sup> /g	569.8 m <sup>2</sup> /g
Volumen de Poro	0.0002 cm <sup>3</sup> /g	0.5928 cm <sup>3</sup> /g	0.3171 cm <sup>3</sup> /g
Diámetro Promedio de Poro	35.68 A	3.2 A	63.23 A

#### 2.1.4.- Reactivos Empleados

Los reactivos utilizados fueron ácido isobutírico marca Aldrich con una pureza mayor a 99%, así mismo se usó Alcohol Isoamílico marca J.T. Baker con una pureza del 99.7%, también se usó Isobutirato de isoamilo marca Aldrich con una pureza mayor o igual al 98%. Mezcla de isómeros de Hexanos marca J.T.Baker con una pureza mayor al 99%.

## 2.2.- Determinación Cuantitativa de Reactivos y Productos

Se realiza una reacción de esterificación de alcohol isoamílico y ácido isobutírico. Para darle un seguimiento a la reacción mediante la determinación cuantitativa de reactivos y productos, se diseña un método cromatográfico empleando cromatografía de gases en columna capilar acoplada a un detector de ionización de flama.

El método se lleva a cabo en un cromatógrafo Hewlett Packard 6890 Series. La muestra pasa por una columna capilar que tiene 100m de largo, donde se separan los diferentes compuestos contenidos en la muestra, después pasan por un detector de ionización de flama y por medio de una computadora se registran los resultados obteniendo un cromatograma.

Para realizar la determinación cuantitativa del compuesto de interés, se realizó una curva de calibración para cada uno de los diferentes reactivos y con esto poder obtener una ecuación que relacione el área bajo la curva del cromatograma, y la concentración del compuesto en la muestra. Las curvas de calibración se hicieron con los 2 reactivos y con el producto los cuales son respectivamente: alcohol isoamílico, ácido isobutírico e isobutirato de isoamilo.

Para realizar la calibración se prepararon 5 muestras de concentraciones conocidas y diferentes de alcohol isoamílico, ácido isobutírico y del isobutirato de isoamilo. El método cromatográfico consiste en mantener una temperatura de 140° C durante 20 minutos y con esto obtener un cromatograma. Para dar mayor confiabilidad a las curvas de calibración, se realizó por triplicado cada muestra, para luego sacar un promedio. Se realizó una gráfica para cada compuesto, de concentración vs área, obteniéndose una recta, a ésta recta se le hizo una regresión lineal para obtener una ecuación de concentración en función del área bajo la curva.

### 2.3.- Procedimiento de Operación

El reactor batch en el que se realizaron las pruebas se carga con los reactivos, se pone el catalizador sólido adentro de la canastilla en forma de dona y la canastilla se coloca adentro del reactor de manera tal que el agitador quede en el centro de la canastilla. Se agita y se calienta el reactor hasta la temperatura de reacción y se mantiene estable durante 4 horas. Al término del tiempo se deja de agitar y se deja enfriar el reactor, una vez frío se toma una muestra de la mezcla para analizarla en el cromatógrafo. En la figura 4.1 se muestra el reactor en donde se realizaron las pruebas.

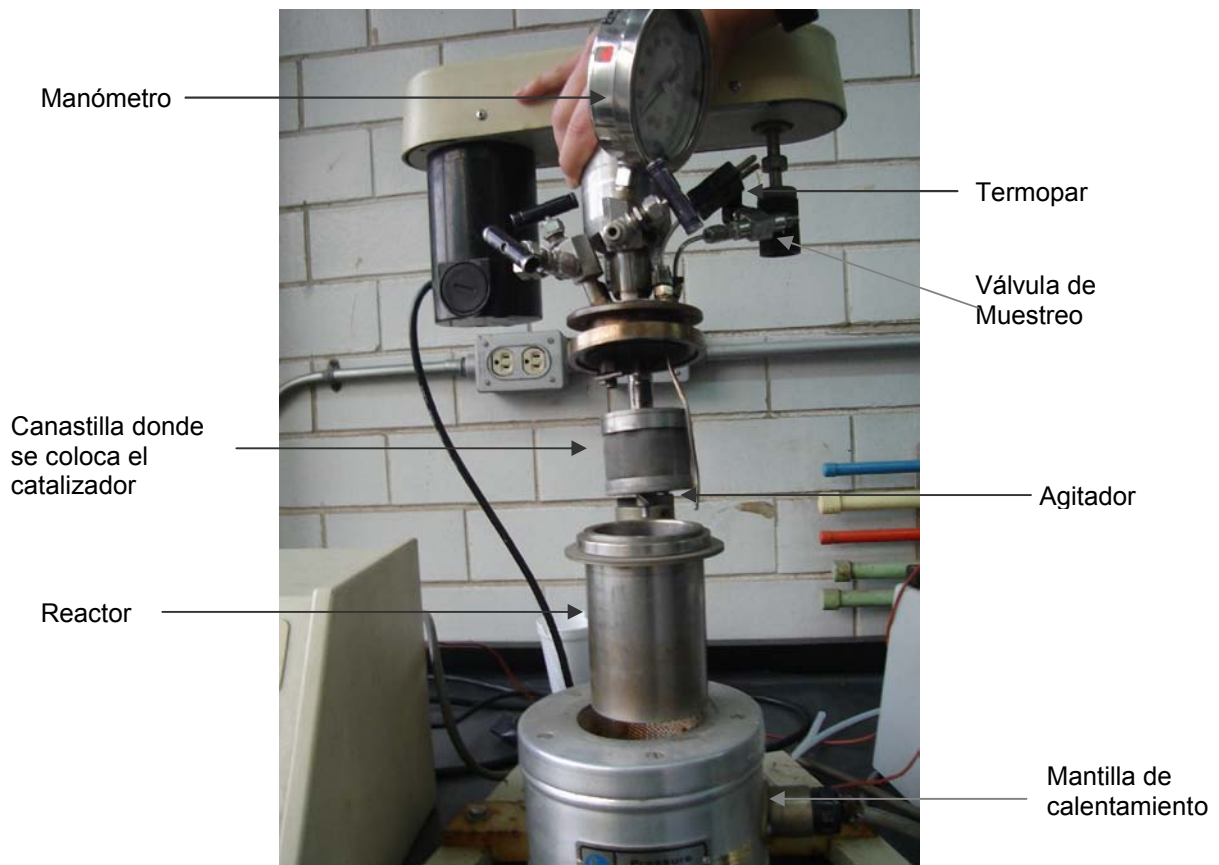


Figura 3.1. Reactor experimental, 300 mL de capacidad.

## 2.4.- Parámetros de Estudio

Se realizaron diversas pruebas de la reacción variando los diferentes parámetros para poder determinar las condiciones más favorables para llevar a cabo la reacción obteniendo los mejores resultados de conversión y selectividad. Los parámetros de estudios son:

- Tipo de Catalizador. Se realizaron pruebas con 3 catalizadores diferentes los cuales son: Amberlyst 35, Amberlyst 131 y el XN1010. La reacción se llevo a cabo con una temperatura de 130° C, un exceso de alcohol del 20% y una carga de catalizador del 20% en peso de los reactivos.
- Temperatura de Reacción. Se realizaron pruebas con temperaturas de 80° C, 100° C, 130° C y 150° C.
- Carga de Catalizador. Se usaron diferentes cargas de catalizador las cuales fueron 5%, 10%, 15% y 20% en peso de los reactivos.
- Relación Ácido-Alcohol. Debido a que es una reacción reversible se pone en exceso el alcohol. Se realizaron reacciones con excesos de alcohol del 15%, 20%, 25% y 30%.
- Tiempo en Uso del Catalizador. Se hicieron pruebas utilizando el catalizador durante todas las reacciones para conocer la vida útil del mismo.

## Capítulo 3. Resultados y Discusión

### 3.1.- Curvas de Calibración

Mediante el análisis de una muestra en el cromatógrafo se obtiene un cromatograma, en el cual cada curva obtenida es un compuesto químico, así se pueden identificar todos los compuestos químicos que contiene la muestra y hacer un análisis cuantitativo. En la figura 3.1 se muestra un cromatograma obtenido del análisis de una muestra que contiene alcohol isoamílico, ácido isobutírico e isobutirato de isoamilo.

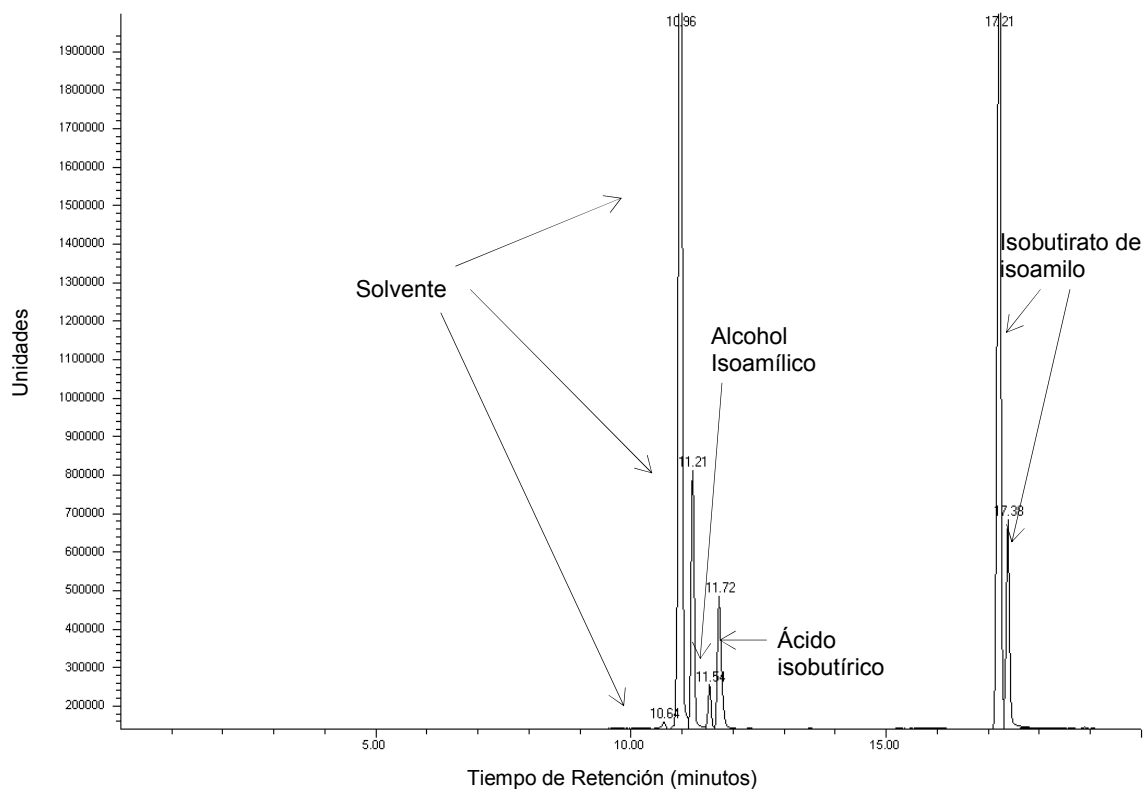


Figura 3.1. Cromatograma de una muestra que contiene alcohol isoamílico, ácido isobutírico e isobutirato de isoamilo.

En el cromatograma se integra el área bajo la curva de cada compuesto, al analizar varias muestras con concentraciones conocidas de un compuesto, se hace



una gráfica de concentración vs área bajo la curva, a ésta gráfica se le ajusta un modelo de regresión lineal con el fin de obtener una expresión matemática que relacione la concentración del compuesto con el área bajo la curva del compuesto, obtenida en el cromatograma. Las expresiones obtenidas para los reactivos y productos de la reacción son:

$$\text{Para el alcohol isoamílico } y = 2.22157 * 10^{-8} X - 0.04255$$

$$\text{Para el ácido isobutírico } y = 1.45391 * 10^{-8} X - 0.05579$$

$$\text{Para el isobutirato de isoamilo } y = 1.2111 * 10^{-8} X + 0.6654$$

Donde “y” es la concentración del compuesto y “X” es el área bajo la curva.

Por ejemplo si al analizar una muestra de ácido isobutírico se obtiene un área bajo la curva de 130 000 000 unidades se utiliza la ecuación obtenida para obtener la concentración del ácido isobutírico:

$$y = 1.4391 * 10^{-8} (130000000) - 0.05579 = 1.83 M$$

Se obtiene que la concentración del ácido en la muestra analizada es de 1.83 M.

### 3.2.- Selección del Catalizador

Se realizaron experimentos a las mismas condiciones en presencia de diferentes catalizadores, esto con el fin de comparar la actividad entre los diferentes catalizadores y poder seleccionar el catalizador con el cual se obtenga la mayor conversión y mejor selectividad. Los catalizadores que se utilizaron fueron el catalizador Amberlyst 35, Amberlyst 131 y Amberlyst XN1010.

Éstos se llevaron a cabo durante un tiempo de contacto de 4 horas en un reactor Batch a 130° C como temperatura de reacción, empleando hexano como solvente en 50% volumen, alcohol isoamílico en exceso 20%, y carga de catalizador correspondiente al 10% en peso de los reactivos. En la tabla 3.1 se

muestra la cantidad de reactivos y catalizador que se agregaron al reactor para que se llevara a cabo la reacción.

Tabla 3.1 Carga al reactor. Para puntos de actividad con diferentes catalizadores.

Compuesto	Concentración (M)	Moles	Volumen (mL)	Masa (g)
Alcohol Isoamílico	2.4	0.192	20.92	16.92
Ácido Isobutírico	2	0.16	14.84	14.10
Disolvente			44.24	
Catalizador				3.10
Total		0.352	80	

En la tabla 3.2 se muestran las concentraciones obtenidas en la prueba que se realizó con una carga de catalizador Amberlyst 35 del 10% en peso de reactivos.

Tabla 3.2. Resultados de la reacción con catalizador Amberlyst 35

Tiempo (min)	Conc Alcohol Isoamílico (M)	Conc Ácido Isobutírico (M)	Ácido/Alcohol	Conc Isobutirato de Isoamilo (M)
0	2,41	2,04	0,85	0,00
240	0,80	0,77	0,96	1,27

Se observa que la concentración de los reactivos baja. En la reacción se obtuvo una conversión del 62.29 % y una selectividad del 100%.

En la tabla 3.3 se muestran las concentraciones obtenidas en la reacción llevada a cabo con una carga de catalizador Amberlyst 131 del 10% en peso de reactivos.

Tabla 3.3 Resultados obtenidos en la reacción con catalizador Amberlyst 131

Tiempo (min)	Conc Alcohol Isoamílico (M)	Conc Ácido Isobutírico (M)	Ácido/Alcohol	Conc Isobutirato de Isoamilo (M)
0	2,41	2,04	0,85	0,00
240	0,40	0,19	0,47	1,85

En la tabla anterior se observa que la concentración de los reactivos baja. En la reacción se obtuvo una conversión de 90.81 % y una selectividad del 100%.

En la tabla 3.4 se muestran las concentraciones obtenidas en la prueba realizada con una carga de catalizador Amberlyst XN1010 del 10% en peso de reactivos.

Tabla 3.4 Resultados obtenidos en la reacción con catalizador Amberlyst XN1010

Tiempo (min)	Conc Alcohol Isoamílico (M)	Conc Ácido Isobutírico (M)	Ácido/Alcohol	Conc Isobutirato de Isoamilo (M)
0	2,41	2,07	0,86	0,00
240	0,89	0,59	0,66	1,48

En la tabla se observa que la concentración de los reactivos baja. En la reacción se obtuvo una conversión de 71.46 % y una selectividad del 100%.

### 3.2.1.- Comparación entre Catalizadores

En la tabla 3.5 se muestra una comparación de los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores. En la figura 3.2 se muestra una gráfica con la conversión obtenida con los diferentes catalizadores y en la figura 3.3 se muestra la actividad de los diferentes catalizadores.

Tabla 3.5 Comparación de los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores.

Catalizador	Carga Catalizador (mmol H <sup>+</sup> )	Conversión (%)	Consumo Ácido (mol/L)	Productividad (moles Ester / L mmol H <sup>+</sup> )	Selectividad (%)
Amberlyst 35	16,12	62,29	1,27	0,0788	100
Amberlyst 131	14,88	90,81	1,85	0,1243	100
Amberlyst XN1010	10,23	71,46	1,48	0,1447	100

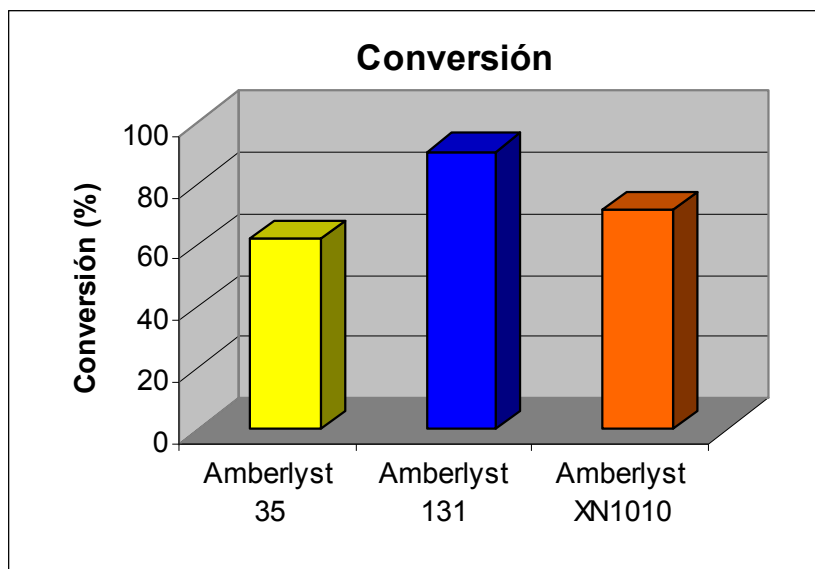


Figura 3.2 Conversión obtenida con los diferentes catalizadores con una carga del 10% en peso de los reactivos y una Temperatura de reacción de 130°C.

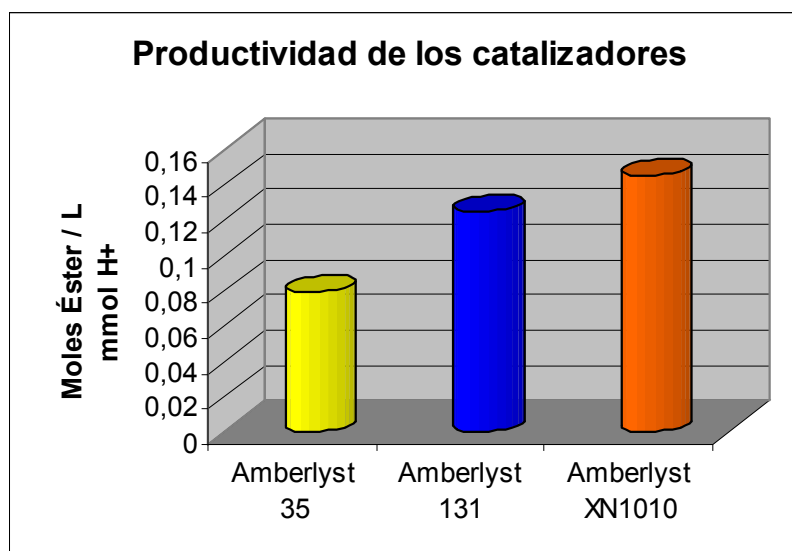


Figura 3.3 Productividad de los diferentes catalizadores en una temperatura de reacción de 130°C.

En las gráficas de las figuras 3.2 y 3.3 se observa que el catalizador con el que se obtuvo la mejor conversión es el Amberlyst 131, con una conversión del 90.81 %, después le sigue el catalizador Amberlyst XN1010 con una conversión del 71.46 %, por último está el catalizador Amberlyst 35 con una conversión del 62.26 %. Para todos los catalizadores probados la selectividad fue 100% hacia el éster de interés. Para elegir el mejor catalizador no solo debemos basarnos en la

conversión alcanzada y en la selectividad obtenida sino también en la productividad del catalizador y en el costo de éste. En el aspecto de productividad vemos que el Amberlyst XN1010 es el que tiene una mayor productividad con 0.1447 moles de isobutirato de isoamilo por litro por milimol de H<sup>+</sup> que tiene el catalizador, después sigue el catalizador Amberlyst 131 con una productividad de 0.1243 moles de isobutirato de isoamilo por litro por milimol de H<sup>+</sup> que tiene el catalizador y por último esta el catalizador Amberlyst 35 con una productividad de 0.0788 moles de éster por litro por milimol de H<sup>+</sup> que tiene el catalizador. El catalizador Amberlyst XN1010 es el que tiene la productividad mas alta pero es el que tiene una menor acidez por gramo de catalizador, debido a esto se tiene que poner una mayor cantidad de catalizador que el Amberlyst 131 para obtener una conversión similar, debido a esto si consideramos que los dos catalizadores tienen precios similares, nos conviene usar el catalizador Amberlyst 131 ya que se usa una menor cantidad de catalizador que el Amberlyst XN1010, haciendo el proceso mas económico y obteniendo una alta conversión y selectividad.

### 3.3.- Selección de la Temperatura de Reacción

Se realizaron pruebas a diferentes temperaturas de reacción (80° C, 100° C, 130° C y 150° C) con la misma cantidad inicial de reactivos, igual carga de catalizador y tipo de catalizador, esto con el fin de elegir la temperatura a la cual se obtienen mejores resultados de conversión.

Las reacciones se realizaron durante un tiempo de contacto de 4 horas en un reactor Batch con hexano como solvente en 50% Volumen, el alcohol isoamílico en exceso un 20%, y se usó el catalizador Amberlyst 131 con una carga correspondiente al 10% en peso de los reactivos. En la tabla 3.6 se muestra la cantidad de reactivos y catalizador que se agregaron al reactor para que se llevara a cabo la reacción.

Tabla 3.6 Carga al reactor en pruebas a diferentes temperaturas de reacción.

Compuesto	Concentración (M)	Moles	Volumen (mL)	Masa (g)
Alcohol Isoamílico	2.4	0.192	20.92	16.92
Ácido Isobutírico	2	0.16	14.84	14.10
Solvente (Hexano)			44.24	
Catalizador Amberlyst 131				3.10
	Total	0.352	80	

En la tabla 3.7 se muestran los resultados obtenidos en la reacción que se llevo a cabo a una temperatura de reacción de 150° C.

Tabla 3.7 Resultados de la reacción llevada a cabo a una temperatura de 150° C.

Tiempo (min)	Conc Alcohol Isoamílico (M)	Conc Ácido Isobutírico (M)	Ácido/Alcohol	Conc Isobutirato de Isoamilo (M)
0	2,41	1,98	0,82	0,00
240	0,32	0,21	0,65	1,77

En la reacción se obtuvo una conversión de 89.58% y una selectividad del 100%.

En la tabla 3.8 se presentan los resultados de la prueba realizada a una temperatura de reacción de 130° C.

Tabla 3.8 Resultados de la reacción llevada a cabo a una temperatura de 130° C.

Tiempo (min)	Conc Alcohol Isoamílico (M)	Conc Ácido Isobutírico (M)	Ácido/Alcohol	Conc Isobutirato de Isoamilo (M)
0	2,41	2,04	0,85	0,00
240	0,40	0,19	0,47	1,85

En la reacción se obtuvo una conversión de 90.81% y una selectividad de 100%.

En la tabla 3.9 se muestran los resultados de la reacción que se realizó a una temperatura de reacción de 100°.

Tabla 3.9 Resultados de la reacción llevada a cabo a una temperatura de 100° C.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc Alcohol Isoamílico (M)</b>	<b>Conc Ácido Isobutírico (M)</b>	<b>Ácido/Alcohol</b>	<b>Conc Isobutirato de Isoamilo (M)</b>
0	2,41	2,02	0,84	0,00
240	1,07	0,62	0,58	1,40

En la reacción se obtuvo una conversión de 69.45% y una selectividad de 100%.

En la tabla 3.10 se presentan los resultados de la reacción realizada a una temperatura de reacción de 80°.

Tabla 3.10 Resultados de la reacción llevada a cabo a una temperatura de 80° C.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc Alcohol Isoamílico (M)</b>	<b>Conc Ácido Isobutírico (M)</b>	<b>Ácido/Alcohol</b>	<b>Conc Isobutirato de Isoamilo (M)</b>
0	2,41	1,93	0,80	0,00
240	1,18	0,75	0,64	1,18

En la reacción se obtuvo una conversión de 60.99% y una selectividad de 100%.

En la tabla 3.11 se muestra un resumen de la tendencia mostrada por el efecto de la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción y la conversión y selectividad obtenidas con cada una de ellas. En la figura 3.4 se muestra una gráfica de conversión vs temperatura.

Tabla 3.11 Comparación de temperaturas de reacción

Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)
80	60,99	100
100	69,45	100
130	90,81	100
150	89,58	100

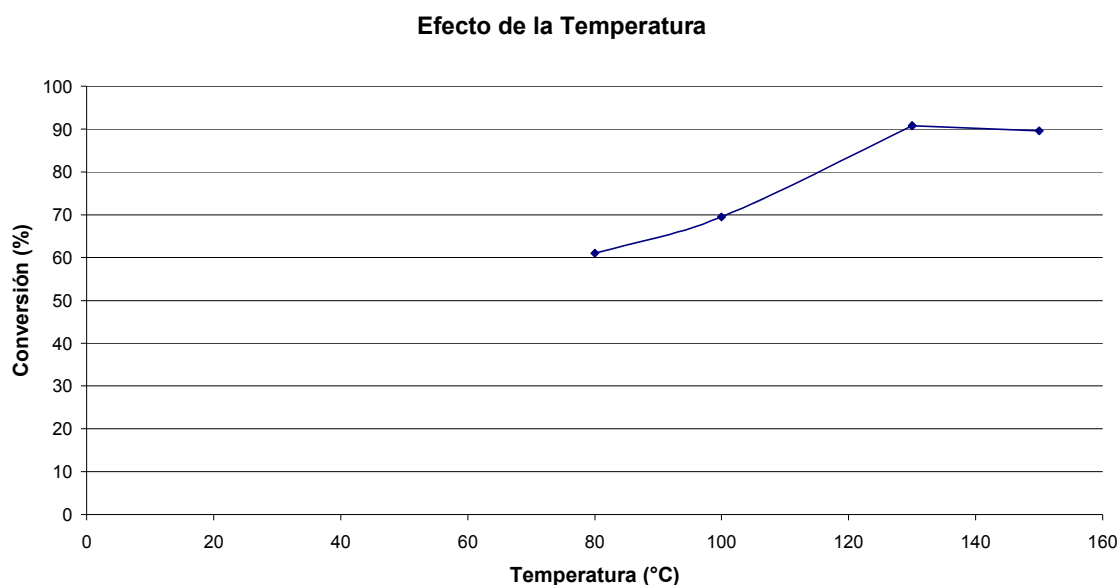


Figura 3.4 Comparación de conversiones obtenidas a diferentes temperaturas

En la figura 3.4 se observa que la conversión sube a medida que aumenta la temperatura de reacción debido a que la temperatura tiene efecto sobre la rapidez de reacción y sobre el equilibrio químico de la reacción, hasta llegar a un punto en el que la conversión se mantiene constante. La temperatura que se va a usar en las siguientes pruebas es 130° C, debido a que con esta se obtiene la conversión y selectividad mas alta, al igual que a 150° C pero al calentar a 150° C el requerimiento de energía es mayor para alcanzar la misma conversión y selectividad que la reacción llevada a 130° C, lo que implica una perdida de energía y a 130° C el catalizador tendrá más tiempo en condiciones menos severas.



### 3.4.- Efecto de la Carga de Catalizador

Se realizaron pruebas con diferentes cargas de catalizador, 5%, 10%, 15% y 20% en peso de los reactivos, con la misma cantidad inicial de reactivos, el mismo catalizador, esto con el fin de elegir la carga de catalizador a la cual se obtienen mejores resultados de conversión y selectividad.

Las reacciones se realizaron durante un tiempo de contacto de 4 horas a una temperatura de reacción de 130° C, en un reactor Batch con hexano como solvente en 50% volumen, el alcohol isoamílico en exceso un 20%, y se usó el catalizador Amberlyst 131 con diferentes cargas. En la tabla 3.12 se presenta la carga que se puso en el reactor para cada una de las pruebas realizadas.

Tabla 3.12. Carga al Reactor en pruebas con diferentes cargas de catalizador.

Compuesto	Concentración (M)	Moles	Volumen (mL)	Masa (g)
Alcohol Isoamílico	2,4	0,192	20,92	16,92
Ácido Isobutírico	2	0,16	14,84	14,10
Disolvente			44,24	

En la tabla 3.13 se muestran los resultados de la reacción con catalizador Amberlyst 131 con un 5% en peso de los reactivos, lo que corresponde a 1.55 gramos.

Tabla 3.13 Resultados obtenidos en la reacción con catalizador Amberlyst 131 con un 5% peso de reactivos.

Tiempo (min)	Conc Alcohol Isoamílico (M)	Conc Ácido Isobutírico (M)	Ácido/Alcohol	Conc Isobutirato de Isoamilo (M)
0	2,41	2,04	0,85	0,00
240	0,15	0,33	2,20	1,71

En la reacción se obtuvo una conversión de 83.76% y una selectividad de 100%.

En la tabla 3.14 se presentan las concentraciones de productos y reactivos obtenidas en la reacción con una carga de catalizador Amberlyst 131 de 10% en peso de los reactivos, lo que corresponde a 3.1 gramos.

Tabla 3.14 Resultados obtenidos en la reacción con catalizador Amberlyst 131 con un 10% peso de reactivos.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc Alcohol Isoamílico (M)</b>	<b>Conc Ácido Isobutírico (M)</b>	<b>Ácido/Alcohol</b>	<b>Conc Isobutirato de Isoamilo (M)</b>
0	2,41	2,04	0,85	0,00
240	0,40	0,19	0,47	1,85

En la reacción se obtuvo una conversión de 90.81% y una selectividad de 100%.

En la tabla 3.15 se muestran los resultados de la prueba realizada con una carga de catalizador Amberlyst 131 de 15% en peso de los reactivos, lo que corresponde a 4.65 gramos.

Tabla 3.15 Resultados obtenidos en la reacción con catalizador Amberlyst 131 con un 15% peso de reactivos.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc Alcohol Isoamílico (M)</b>	<b>Conc Ácido Isobutírico (M)</b>	<b>Ácido/Alcohol</b>	<b>Conc Isobutirato de Isoamilo (M)</b>
0	2,41	2,04	0,85	0,00
240	0,07	0,09	1,14	1,95

En la reacción se obtuvo una conversión de 95.81% y una selectividad de 100%.

En la tabla 3.16 se presentan los resultados de la reacción que se realizó con una carga de catalizador Amberlyst 131 de 20% en peso de los reactivos, lo que corresponde a 6.21 gramos.

Tabla 3.16 Resultados obtenidos en la reacción con catalizador Amberlyst 131 con un 20% peso de reactivos.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc Alcohol Isoamílico (M)</b>	<b>Conc Ácido Isobutírico (M)</b>	<b>Ácido/Alcohol</b>	<b>Conc Isobutirato de Isoamilo (M)</b>
0	2,41	2,04	0,85	0,00
240	0,08	0,10	1,25	1,94

En la reacción se obtuvo una conversión de 95.34% y una selectividad de 100%.

En la tabla 3.17 se muestra una comparación de las diferentes reacciones que se realizaron con diferentes cargas de catalizador, que fueron 5%, 10%, 15% y 20% en peso de los reactivos y las conversiones obtenidas en cada una de ellas y en la figura 3.5 se muestra una gráfica de conversión vs carga de catalizador.

Tabla 3.17. Comparación de carga de catalizador

<b>Carga Catalizador (g)</b>	<b>Carga Catalizador (% Peso Reactivos)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>Selectividad (%)</b>
1,5583	5	83,76	100
3,1019	10	90,81	100
4,6538	15	95,81	100
6,2097	20	95,34	100

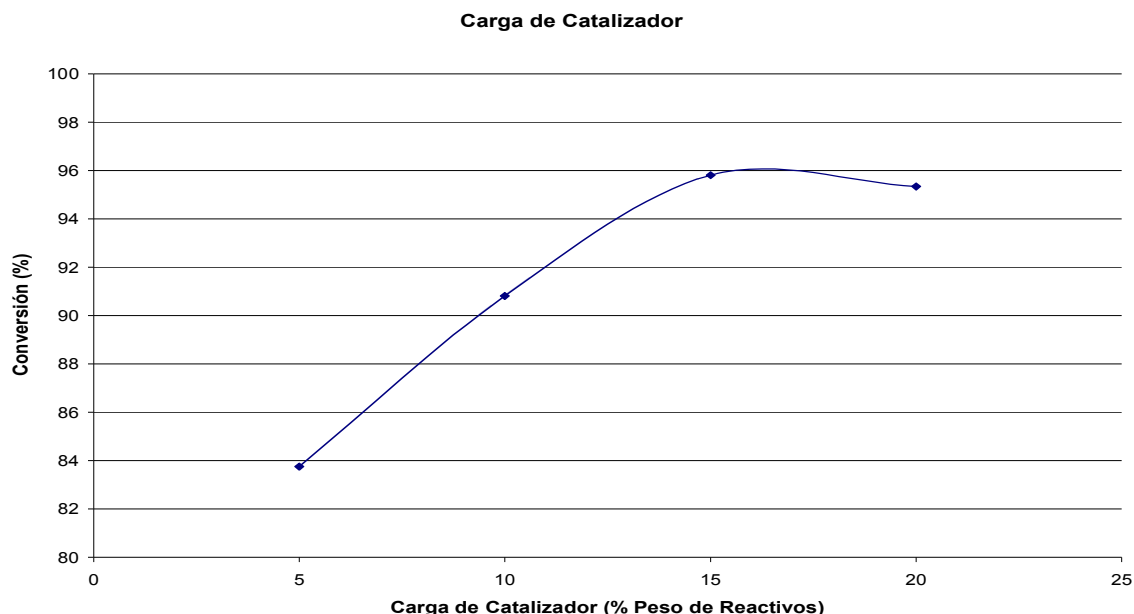


Figura 3.5. Comparación de conversiones obtenidas con diferentes cargas de catalizador.

En la gráfica se observa que se obtiene la más alta conversión con una carga del catalizador del 15% en peso de los reactivos. La selectividad es igual en todas las reacciones y es del 100%. Debido a lo anterior la carga que se va a utilizar en las siguientes pruebas es del 15% en peso de los reactivos.

### 3.5.- Estudio del Exceso de Alcohol Isoamílico en la Reacción

Se realizaron pruebas con diferentes porcentajes de exceso de alcohol isoamílico al inicio de la reacción, con la finalidad de conocer a que porcentaje de exceso de alcohol se obtienen los mejores resultados de conversión y selectividad.

Las reacciones se realizaron durante un tiempo de contacto de 4 horas en un reactor Batch con hexano como solvente en 50% volumen, catalizador Amberlyst 131 con una carga de 15% en peso de los reactivos, una temperatura de reacción de 130° C y con excesos de alcohol isoamílico del 15%, 20% y 25% respecto del estequiométrico. En la tabla 3.18 se presenta la carga que se hizo en el reactor.

Tabla 3.18 Carga al Reactor en pruebas con diferentes cantidades de alcohol isoamílico.

Compuesto	Concentración (M)	Moles	Volumen (mL)	Masa (g)
Ácido Isobutírico	2	0,16	14,84	14,10
Disolvente			44,24	
Catalizador A131				4,65

En la tabla 3.19 se presentan los resultados obtenidos en la reacción que se realizó con un exceso de alcohol isoamílico del 15% respecto del estequiométrico.

Tabla 3.19 Resultados obtenidos en la reacción con un exceso de alcohol isoamílico del 15%.

Tiempo (min)	Conc Alcohol Isoamílico (M)	Conc Ácido Isobutírico (M)	Ácido/Alcohol	Conc Isobutirato de Isoamilo (M)
0	2,31	2,04	0,88	0,00
240	0,08	0,10	1,28	1,94

En la reacción se obtuvo una conversión de 95.17% y una selectividad de 100%.

En la tabla 3.20 se muestran los resultados de la prueba realizada con un exceso de alcohol isoamílico del 20% respecto del estequiométrico.

Tabla 3.20 Resultados obtenidos en la reacción con exceso de alcohol del 20%

Tiempo (min)	Conc Alcohol Isoamílico (M)	Conc Ácido Isobutírico (M)	Ácido/Alcohol	Conc Isobutirato de Isoamilo (M)
0	2,41	2,04	0,85	0,00
240	0,07	0,09	1,14	1,95

En la reacción se obtuvo una conversión de 95.81% y una selectividad de 100%.

En la tabla 3.21 se muestran las concentraciones de productos y reactivos obtenida mediante la prueba realizada con un exceso de alcohol isoamílico del 25% respecto del estequiométrico.

Tabla 3.21 Resultados obtenidos en la reacción con exceso de alcohol del 25%

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc Alcohol Isoamílico (M)</b>	<b>Conc Ácido Isobutírico (M)</b>	<b>Ácido/Alcohol</b>	<b>Conc Isobutirato de Isoamilo (M)</b>
0	2,51	2,04	0,81	0,00
240	0,02	0,09	5,15	1,95

En la reacción se obtuvo una conversión de 95.52% y una selectividad de 100%.

### 3.5.1.- Comparación del Porcentaje de Exceso de Alcohol Isoamílico

En la tabla 3.22 se muestra la conversión, selectividad y concentración final de isobutirato de isoamilo para las reacciones realizadas con diferentes porcentajes de exceso de alcohol isoamílico. En la figura 3.6 se muestra una gráfica de conversión vs porcentaje en exceso de alcohol isoamílico.

Tabla 3.22. Comparación de porcentaje en exceso de alcohol isoamílico.

<b>Exceso Alcohol (%)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>Selectividad (%)</b>	<b>Conc Isobutirato de Isoamilo (M)</b>
10	80,28	100	1.64
15	95,17	100	1,94
20	95,81	100	1,95
25	95,52	100	1,95

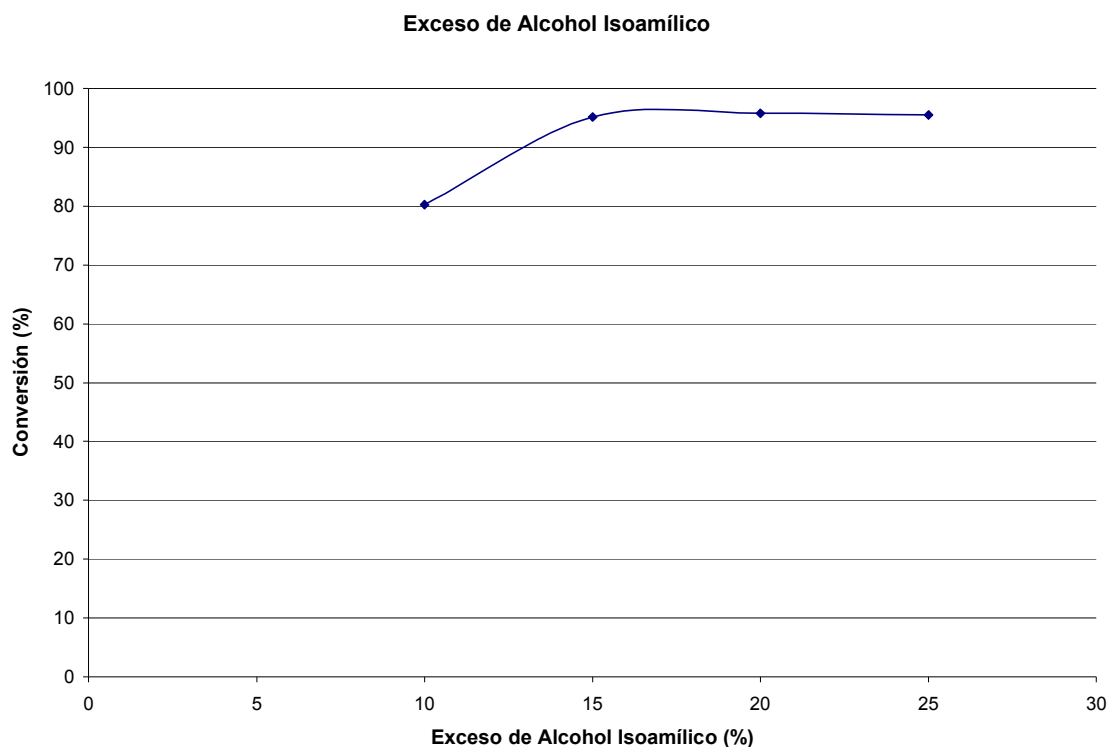


Figura 3.6. Comparación de conversiones obtenidas con diferentes porcentajes de exceso de alcohol isoamílico.

En la gráfica se observa que la conversión obtenida usando un exceso de alcohol isoamílico del 15%, 20% y 25% es prácticamente la misma, la diferencia se puede deber al error experimental, y es de 95%. Al usar un exceso del 10% la conversión baja hasta un 80% esto se debe a que se deja de favorecer la reacción hacia el producto de interés. La selectividad en las cuatro reacciones es la misma y es de 100%.

La diferencia en las conversiones obtenidas es tan poca que no se justifica el trabajar con un exceso del 20% por que esto implica un mayor manejo de material; por lo que los costos de producción aumentarían, por ésta razón se utiliza un exceso de alcohol del 15% respecto al estequiométrico.

### 3.6.- Determinación de la Constante de Equilibrio (K)

Debido a que las reacciones de esterificación son reversibles es necesario obtener el valor de la constante de equilibrio (K). Se realiza una reacción durante 24 horas con el fin de que los reactivos interactúen entre si durante el tiempo suficiente para que la reacción alcance el equilibrio químico y con esto se pueda calcular el valor de la constante de equilibrio (K). Se tiene la reacción  $alcohol + \acute{a}cido \rightleftharpoons \acute{e}ster + agua$  la constante de equilibrio se calcula con la siguiente fórmula:

$$K = \frac{[H_2O][\acute{E}ster]}{[\acute{A}cido][Alcohol]}$$

La reacción se lleva a cabo durante 24 horas en un reactor Batch con hexano como solvente en un 50% volumen, con una carga del catalizador Amberlyst 131 del 15% en peso de los reactivos a una temperatura de 130° C, y con un exceso del 15% de alcohol isoamílico. En la tabla 3.23 se muestra la carga del reactor y en la tabla 3.24 se muestran los resultados obtenidos en la reacción.

Tabla 3.23 Carga del reactor.

Compuesto	Concentración (M)	Moles	Volumen (mL)	Masa (g)
Alcohol Isoamílico	2,3	0,184	20,05	16,22
Ácido Isobutírico	2	0,16	14,84	14,10
Disolvente			45,11	
Catalizador				3,03
Total		0,344	80	

Tabla 3.24. Resultados obtenidos en la reacción 12.

Tiempo (min)	Conc Alcohol Isoamílico (M)	Conc Ácido Isobutírico (M)	Ácido/Alcohol	Conc Isobutirato de Isoamilo (M)
0	2,31	2,04	0,88	0,00
240	0,12	0,07	0,62	1,97



En la reacción se obtiene una conversión de 96.5%, una selectividad de 100% y una constante de equilibrio  $K = 471.96$  calculada de la siguiente manera.

$$K = \frac{[H_2O][Isobutirato]}{[Ácido][Alcohol]} = \frac{[1.97][1.97]}{[0.07][0.12]} = 471.96$$

El valor obtenido para la constante de equilibrio significa que la reacción de esterificación entre el alcohol isoamílico y el ácido isobutírico se favorece hacia el producto requerido, el cual es isobutirato de isoamilo<sup>(15)</sup>.

### 3.7.- Reutilización del Catalizador

Con el fin de determinar la vida útil del catalizador Amberlyst 131 se empleó el catalizador en 4 reacciones consecutivas durante un tiempo de contacto de 4 horas cada una sin cambiar el catalizador.

Las reacciones se llevaron a cabo durante un tiempo de contacto de 4 horas en un reactor Batch con hexano como solvente en un 50% volumen, con una carga del catalizador Amberlyst 131 del 15% en peso de los reactivos a una temperatura de reacción de 130° C, y con un exceso del 15% de alcohol. En la tabla 3.25 se muestra la carga del reactor.

Tabla 3.25 Carga al reactor en las pruebas de la vida útil del catalizador Amberlyst 131.

Compuesto	Concentración (M)	Moles	Volumen (mL)	Masa (g)
Alcohol Isoamílico	2,3	0,184	20,05	16,22
Ácido Isobutírico	2	0,16	14,84	14,10
Disolvente			45,11	
Catalizador				3,03
	Total	0,344	80	

### 3.7.1.- Reacción 1

En la tabla 3.26 se muestran los resultados obtenidos de la reacción 1.

Tabla 3.26.Resultados obtenidos en la reacción 1.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc Alcohol Isoamílico (M)</b>	<b>Conc Ácido Isobutírico (M)</b>	<b>Ácido/Alcohol</b>	<b>Conc Isobutirato de Isoamilo (M)</b>
0	2,31	2,04	0,88	0,00
240	0,06	0,09	1,46	1,95

En la reacción se obtuvo una conversión de 95.49% y una selectividad de 100%.

### 3.7.2.- Reacción 2

En la tabla 3.27 se presentan los resultados obtenidos en la reacción.

Tabla 3.27.Resultados obtenidos en la reacción 2.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc Alcohol Isoamílico (M)</b>	<b>Conc Ácido Isobutírico (M)</b>	<b>Ácido/Alcohol</b>	<b>Conc Isobutirato de Isoamilo (M)</b>
0	2,31	2,04	0,88	0,00
240	0,25	0,39	1,56	1,65

En la reacción se obtuvo una conversión de 80.68% y una selectividad de 100%.

### 3.7.3.- Reacción 3

En la tabla 3.28 se muestran las concentraciones de reactivos y productos obtenidos en la reacción.

Tabla 3.28.Resultados obtenidos en la reacción 3.

Tiempo (min)	Conc Alcohol Isoamílico (M)	Conc Ácido Isobutírico (M)	Ácido/Alcohol	Conc Isobutirato de Isoamilo (M)
0	2,31	2,04	0,88	0,00
240	0,33	0,46	1,39	1,58

En la reacción se obtuvo una conversión de 77.24% y una selectividad de 100%.

#### 3.7.4.- Reacción 4

En la tabla 3.29 se presentan los resultados obtenidos en la reacción 4.

Tabla 3.29.Resultados obtenidos en la reacción 4.

Tiempo (min)	Conc Alcohol Isoamílico (M)	Conc Ácido Isobutírico (M)	Ácido/Alcohol	Conc Isobutirato de Isoamilo (M)
0	2,31	2,04	0,88	0,00
240	0,07	0,53	7.11	1,51

En la reacción se obtuvo una conversión de 73.89% y una selectividad de 100%.

#### 3.7.5.- Comparación del Desempeño del Catalizador

En la tabla 3.30 se muestra las conversiones y selectividades obtenidas con el catalizador usado en varias reacciones y en la figura 3.7 se muestra una gráfica de conversión vs tiempo de uso acumulado del catalizador.

Tabla 3.30 Resultados obtenidos con el catalizador usado varias veces.

Reacción	Tiempo de Uso Acumulado (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)
1	4	95,49	100
2	8	80,68	100
3	12	77,24	100
4	16	73,89	100

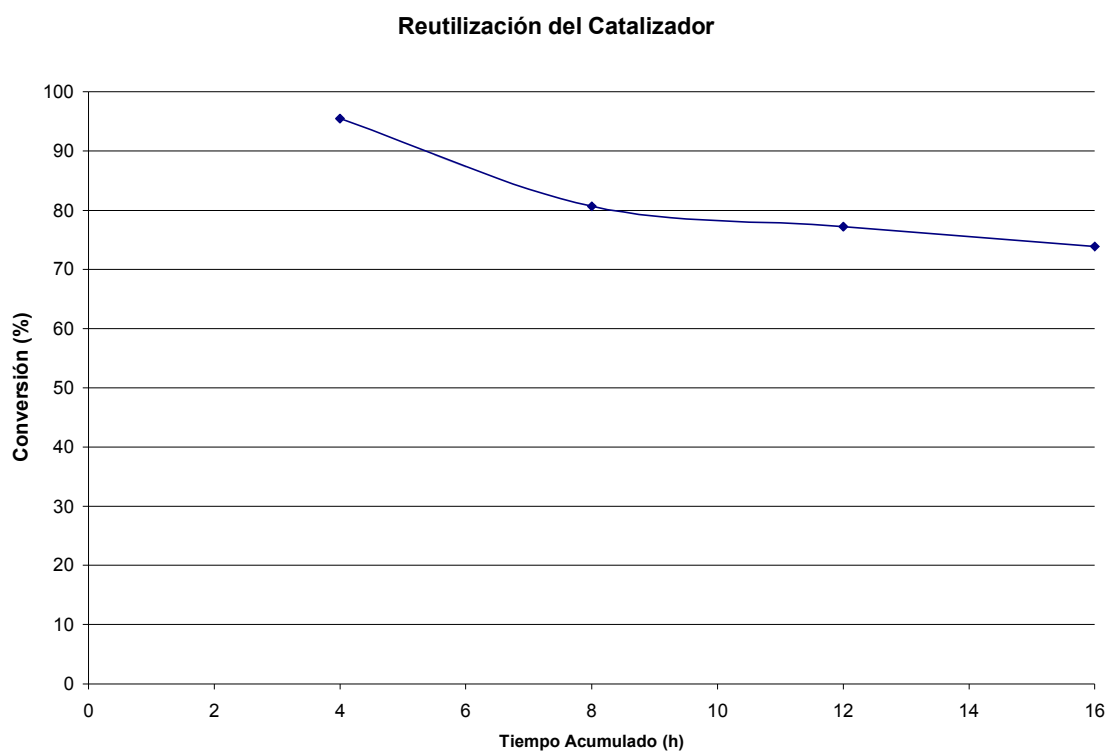


Figura 3.7. Conversión de la reacción en función del Tiempo de uso acumulado del catalizador.

En la gráfica se observa que la conversión de la reacción baja conforme se va usando más veces el catalizador, a las de 8 horas de uso del catalizador la conversión baja un 15.5%, a las 12 horas de reacción la conversión baja un 19.12% y a las 16 horas de reacción la conversión baja un 22.62%, esto se debe a que el catalizador en la reacción pierde actividad conforme se usa.

Se realizó la caracterización del catalizador Amberlyst 131 usado por 4 horas mediante el método de Quimisorción selectiva de amoniaco a 35° C, en la figura 3.8 se muestran las isotermas obtenidas, obteniendo una concentración de sitios ácidos de 3.98 meq/g, la concentración de sitios ácidos en el catalizador nuevo es de 4.8 meq/g, la acidez del catalizador después de usarlo durante 4 horas baja 17.8% lo que implica una pérdida de actividad.

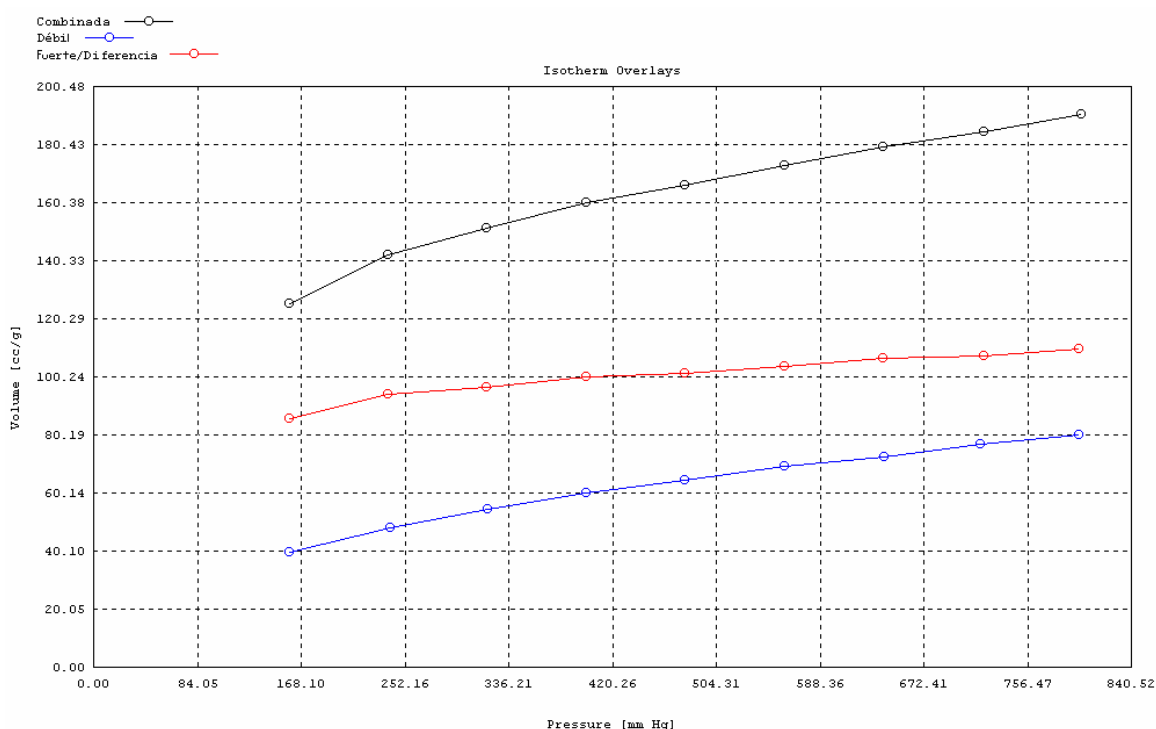


Figura 3.8. Isothermas del catalizador Amberlyst 131 obtenidas mediante Quimisorción selectiva de amoniaco a 35° C.

### 3.8.- Determinación de la Ecuación de Rapidez de Reacción

Para poder diseñar un reactor a escala comercial se necesita conocer la ecuación numérica que describa la rapidez de la reacción y para esto es necesario conocer la función de la concentración de los reactivos y el valor numérico de las constantes de dicha función, se empleó el método integral. Éste método consiste en comparar las concentraciones obtenidas mediante la experimentación y las calculadas en función del tiempo. Las concentraciones calculadas se obtienen

mediante la integración de la ecuación de rapidez para predecir la relación de la concentración en función del tiempo. El procedimiento es de prueba y error por que se comparan diferentes ecuaciones de rapidez propuestas con los datos experimentales hasta determinar cual ecuación es la que mejor ajusta a nuestra reacción<sup>(14)</sup>.

Es común encontrar este tipo de ecuaciones en el tratamiento de sistemas catalíticos homogéneos, sin embargo es válido y aceptado en la literatura de la especialidad proponer ecuaciones de éste tipo (ecuaciones de ley de potencias) como un primer acercamiento a la descripción de la ecuación de rapidez de un sistema catalítico heterogéneo para poder realizar un diseño preliminar de un reactor<sup>(14)</sup>. En estudios posteriores es posible obtener una ecuación más precisa que describa mejor el fenómeno de la catálisis heterogénea.

Para obtener los datos experimentales se realiza una prueba a la que cada 30 minutos se obtiene una muestra, la cual se analiza por cromatografía de gases para conocer las concentraciones de los reactivos y productos, se tiene una duración total de 240 minutos.

La reacción se lleva a cabo durante un tiempo de contacto de 4 horas en un reactor Batch con hexano como solvente en un 50% volumen, con una carga del catalizador Amberlyst 131 del 15% en peso de los reactivos a una temperatura de reacción de 130° C, y con un exceso del 15% de alcohol. En la tabla 3.31 se muestra la carga del reactor.

Tabla 3.31 Carga al reactor en la prueba para obtener los parámetros cinéticos.

<b>Compuesto</b>	<b>Concentración (M)</b>	<b>Moles</b>	<b>Volumen (mL)</b>	<b>Masa (g)</b>
Alcohol Isoamílico	2,3	0,184	20,05	16,22
Ácido Isobutírico	2	0,16	14,84	14,10
Disolvente			45,11	
Catalizador				3,03
	Total	0,344	80	

En la tabla 3.32 y 3.33 se muestran los resultados obtenidos para la determinación de los parámetros cinéticos, en la figura 3.8 se muestra la gráfica de concentración vs tiempo y en la figura 3.9 se muestra la gráfica de conversión vs tiempo.

Tabla 3.32. Resultados obtenidos de concentraciones para la determinación de los parámetros cinéticos.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc Alcohol Isoamílico (M)</b>	<b>Conc Ácido Isobutírico (M)</b>	<b>Ácido/Alcohol</b>	<b>Conc Isobutirato de Isoamilo (M)</b>
0	2,31	2,04	0,88	0
30	0,62	0,67	1,08	1,37
60	0,34	0,42	1,23	1,62
90	0,10	0,23	2,25	1,81
120	0,08	0,20	2,50	1,84
150	0,09	0,10	1,02	1,94
180	0,07	0,08	1,16	1,96
210	0,07	0,09	1,36	1,95
240	0,09	0,09	0,96	1,95

Tabla 3.33. Resultados obtenidos de conversión y selectividad para la determinación de los parámetros cinéticos.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>Selectividad (%)</b>
0	0	0
30	66,97	100
60	79,50	100
90	88,64	100
120	90,10	100
150	95,28	100
180	95,98	100
210	95,60	100
240	95,81	100

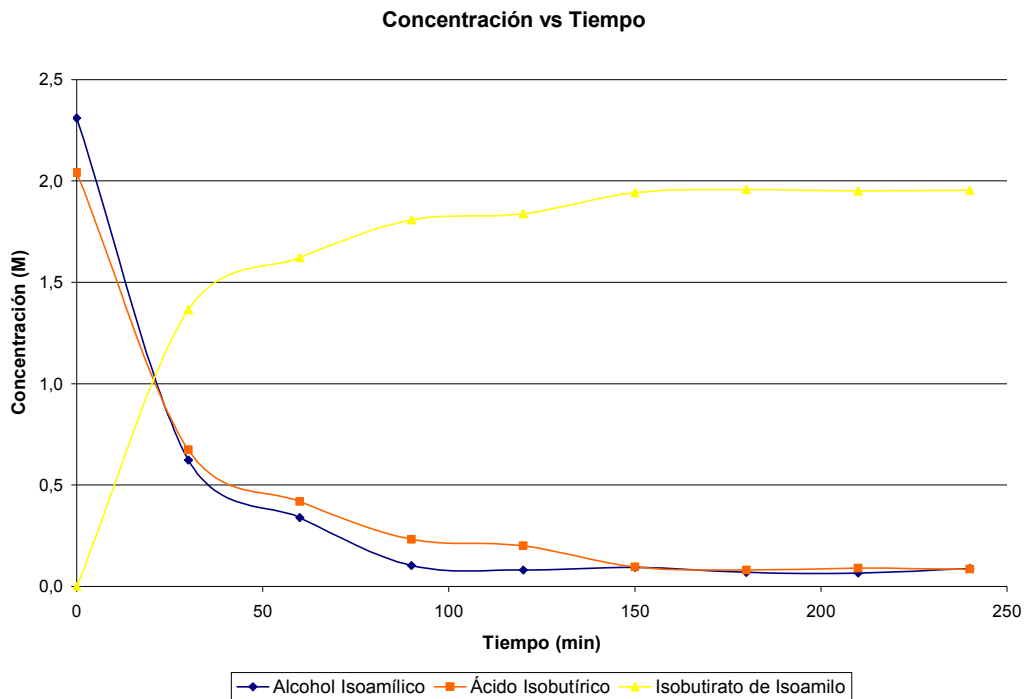


Figura 3.8. Gráfica de Concentración vs Tiempo. Temperatura de reacción 130°C. Catalizador Amberlyst 131 y con una relación de ácido/alcohol de 0.85.

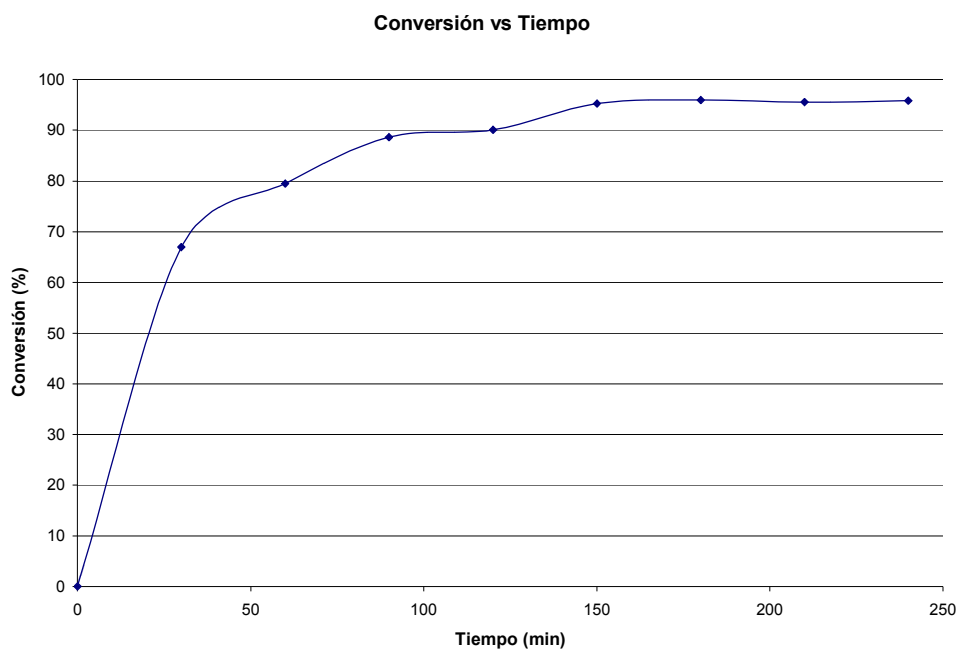


Figura 3.9 Gráfica de Concentración vs Tiempo. Temperatura de reacción 130°C. Catalizador Amberlyst 131 y con una relación de ácido/alcohol de 0.85.



Con estos datos se procede a comparar diversos modelos de ecuaciones de rapidez con el fin de determinar que modelo es el que mejor describe la cinética de la reacción, el modelo que se ajusta mejor a nuestra reacción es el de reacciones reversibles de segundo orden. La ecuación de rapidez es la siguiente:

$$-\frac{dC_{Acido}}{dt} = k_2 C_{Acido} C_{Alcohol} - k_1 C_{Ester} C_{Agua}$$

Al poner todas las concentraciones en términos de la del ácido isobutírico, separando variables e integrando con  $C_{Acido}=0$  cuando  $t=0$  la ecuación queda de la siguiente manera<sup>(14)</sup>:

$$k_2 q^{1/2} t = \ln \frac{\left[ \frac{2\gamma C_{Ester}}{\beta - q^{1/2}} \right] + 1}{\left[ \frac{2\gamma C_{Ester}}{\beta + q^{1/2}} \right] + 1}$$

Donde:

$$q = \beta^2 - 4\alpha\gamma$$

$$\alpha = C_{Ao} C_{Bo}$$

$$\gamma = 1 - \frac{1}{K_{eq}}$$

$$K_{eq} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\beta = -(C_{Ao} + C_{Bo})$$

A continuación se realiza una gráfica de  $\ln \frac{\left[ \frac{2\gamma C_{Ester}}{\beta - q^{1/2}} \right] + 1}{\left[ \frac{2\gamma C_{Ester}}{\beta + q^{1/2}} \right] + 1}$  vs tiempo, la

cual se muestra en la figura 3.10.

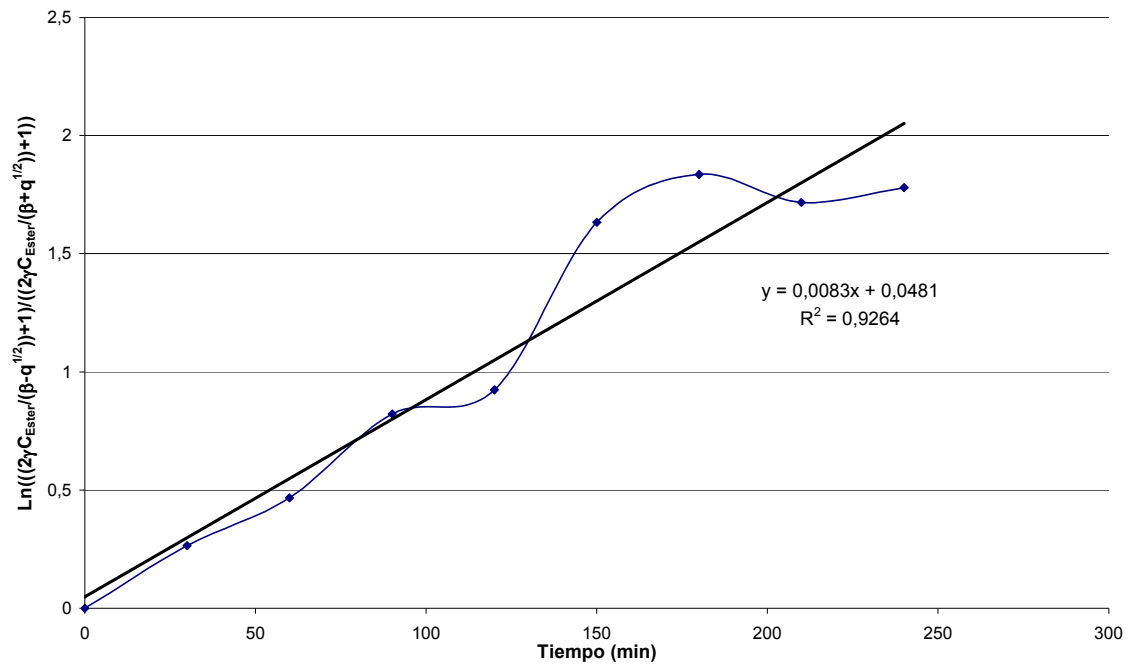


Figura 3.10.  $\ln \frac{\left[ \frac{2\gamma C_{Ester}}{\beta - q^{1/2}} \right] + 1}{\left[ \frac{2\gamma C_{Ester}}{\beta + q^{1/2}} \right] + 1}$  vs tiempo para obtener la ecuación de rapidez de reacción.

En la figura de 3.10 se observa que se obtiene una línea recta. En la ecuación anterior se puede observar que si se realiza una gráfica de

$\ln \frac{\left[ \frac{2\gamma C_{Ester}}{\beta - q^{1/2}} \right] + 1}{\left[ \frac{2\gamma C_{Ester}}{\beta + q^{1/2}} \right] + 1}$  vs tiempo, la cual se muestra en la figura 3.10, obteniendo

una línea recta, el valor de la pendiente de dicha recta es de  $k_2 q^{1/2}$ . Debido a que se puede calcular el valor de  $q$  solo nos queda una incógnita la cual sería  $k_2$ , por lo que tenemos la siguiente ecuación:

$$k_2 = \frac{\text{pendiente}}{q^{1/2}} = \frac{0.0083}{0.3359} = 0.025 \frac{L}{mol \min}$$

Con el valor de la constante de rapidez  $k_2$  podemos calcular la constante de rapidez  $k_1$  a partir de la siguiente ecuación:

$$k_1 = \frac{k_2}{K_{eq}} = \frac{0.025}{471.96} = 0.0000524 \frac{L}{mol \cdot min}$$

Una vez obtenidos los valores de las constantes de rapidez obtenemos la ecuación de rapidez de la reacción la cual nos permite obtener las concentraciones de los reactivos y productos a lo largo del tiempo, la ecuación de rapidez es la siguiente:

$$-\frac{dC_{Acido}}{dt} = 0.025C_{Acido}C_{Alcohol} - 0.0000524C_{Ester}C_{Agua}$$

### 3.9.- Cálculo del Volumen del Reactor Batch

Si la demanda de isobutirato de isoamilo es de 50 toneladas por año<sup>(7)</sup>, el cual se emplea en diferentes aplicaciones como son saborizantes y aromatizantes, el cálculo del reactor deberá cumplir este requerimiento.

Con la ecuación de rapidez de reacción obtenida, se hace un cálculo de las concentraciones de los reactivos y productos que se obtiene después de 4 horas de reacción. En la tabla 3.34 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.34. Resultados obtenidos de los cálculos con la ecuación de rapidez de reacción

t (min)	C <sub>Ac</sub> (mol/L)	C <sub>Al</sub> (mol/L)	C <sub>Est</sub> (mol/L)	X
0	2,04	2,31	0,00	0,00
60	0,36	0,63	1,68	0,82
120	0,17	0,44	1,87	0,92
180	0,10	0,37	1,94	0,95
240	0,07	0,34	1,97	0,97

La producción de 50 toneladas por año es equivalente a 36.57 moles por hora. El tiempo de reacción es de 4 horas y el tiempo de llenado, vaciado y limpieza del reactor es de 1 hora. Con estos datos se procede a realizar el cálculo del volumen del reactor necesario para poder satisfacer la producción, se calcula con la siguiente ecuación:

$$Volumen = \frac{producción * (tiempo reacción + tiempo servicio)}{Concentración Ester}$$

Sustituyendo los valores obtenemos:

$$Volumen = \frac{36.57 \text{ moles/hora} * (4 \text{ horas} + 1 \text{ hora})}{1.97 \text{ moles/Litro}} = 92.8 L$$

El volumen del reactor necesario para ser capaces de satisfacer la producción es de 100L.

### 3.10.- Diseño de un Proceso Continuo

Debido a un interés académico, en el cual se aplican los conocimientos adquiridos en la materia de ingeniería de reactores se realizó un diseño de un proceso continuo, el cual se pudo realizar gracias a la descripción que se obtuvo de la reacción de esterificación entre el ácido isobutírico y el alcohol isoamílico. En el proceso continuo se usaran tres reactores de tanque continuo agitado conectados en serie, en la figura 3.11 se muestran los tres reactores de tanque continuo agitado.

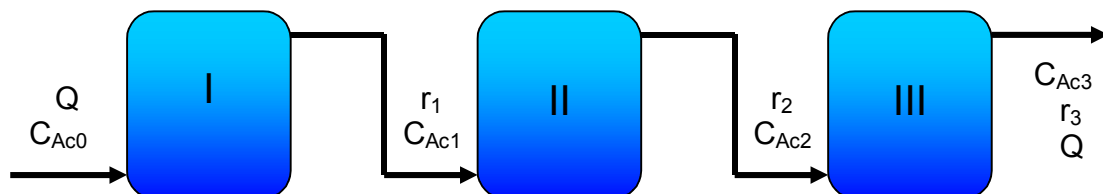


Figura 3.11. Reactores de tanque continuo agitado conectados en serie.

Para el diseño de los reactores se conocen las concentraciones iniciales de los reactivos y productos, los cuales se muestran en la tabla 3.35.

Tabla 3.35. Concentraciones iniciales de los reactivos y productos en el proceso continuo.

Concentraciones Iniciales	
$C_{Ac0}$ (mol/L)	2,04
$C_{AL0}$ (mol/L)	2,31
$C_{Est0}$ (mol/L)	0
$C_{Ag0}$ (mol/L)	0

Al final del proceso se requiere una producción de 50 toneladas por año que es equivalente a 36.57 moles por hora, para esto se van utilizar tres tanques de 50 L cada uno. Para diseñar unos reactores de tanque continuo agitado conectados en serie, se utiliza un método gráfico<sup>(14)</sup>, por lo que primero se calculan los valores de las concentraciones y de la rapidez de la reacción para diferentes valores de conversión. En la tabla 3.36 se muestran los resultados de las concentraciones y rapidez de reacción a diferentes valores de conversión.

Tabla 3.36. Concentraciones de reactivos y productos y de rapidez de reacción a diferentes valores de conversión.

$X$	$C_{Ac}$ (mol/L)	$C_{AL}$ (mol/L)	$C_{Est}$ (mol/L)	$C_{Ag}$ (mol/L)	$r$ (mol/L min)
0	2,04	2,31	0	0	0,09914
0,1	1,836	2,106	0,204	0,204	0,08167
0,2	1,632	1,902	0,408	0,408	0,06588
0,3	1,428	1,698	0,612	0,612	0,05176
0,4	1,224	1,494	0,816	0,816	0,03932
0,5	1,020	1,290	1,020	1,020	0,02855
0,6	0,816	1,086	1,224	1,224	0,01945
0,7	0,612	0,882	1,428	1,428	0,01203
0,8	0,408	0,678	1,632	1,632	0,00629
0,9	0,204	0,474	1,836	1,836	0,00222
0,95	0,102	0,372	1,938	1,938	0,00081
0,965	0,071	0,341	1,969	1,969	0,00047

Con los resultados anteriores se realiza una gráfica de rapidez de reacción vs concentración de ácido isobutírico. Para poder cumplir con la producción anual requerida se necesita una alta conversión, por consiguiente se necesita obtener una conversión total del 95%, con esta conversión se obtienen los valores de las concentraciones al final del tercer reactor con la siguiente ecuación:

$$C_{Ac3} = C_{Ac0} - C_{Ac0} * X_{Total} = 2.04 \text{ mol/L} - 2.04 \text{ mol/L} * 0.95 = 0.102 \text{ mol/L}$$

En la gráfica se lee el valor de la rapidez de reacción en el último reactor la cual es 0.00081 mol/L min. En total se conocen los valores de la concentración de ácido isobutírico al inicio del primer reactor, al final del tercer reactor y la rapidez de reacción en el tercer reactor, estos valores se ubican en la gráfica. Se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{Q}{V_3} = -\frac{1}{\theta} = \frac{r_3}{C_{Ac2} - C_{Ac3}}$$

Donde  $\theta$  es el tiempo de residencia en el reactor. En la gráfica se tiene la pendiente de  $-1/\theta$ , se tiene que encontrar esa pendiente para que por medio de tres rectas con esa pendiente se pase de la rapidez de reacción en el tercer reactor ( $r_3$ ) hasta llegar a la concentración del ácido isobutírico al inicio ( $C_{Ac0}$ ). En la figura 3.12 se muestra la gráfica de rapidez de reacción contra la concentración de ácido isobutírico con las tres rectas trazadas.

### Reactores en Serie

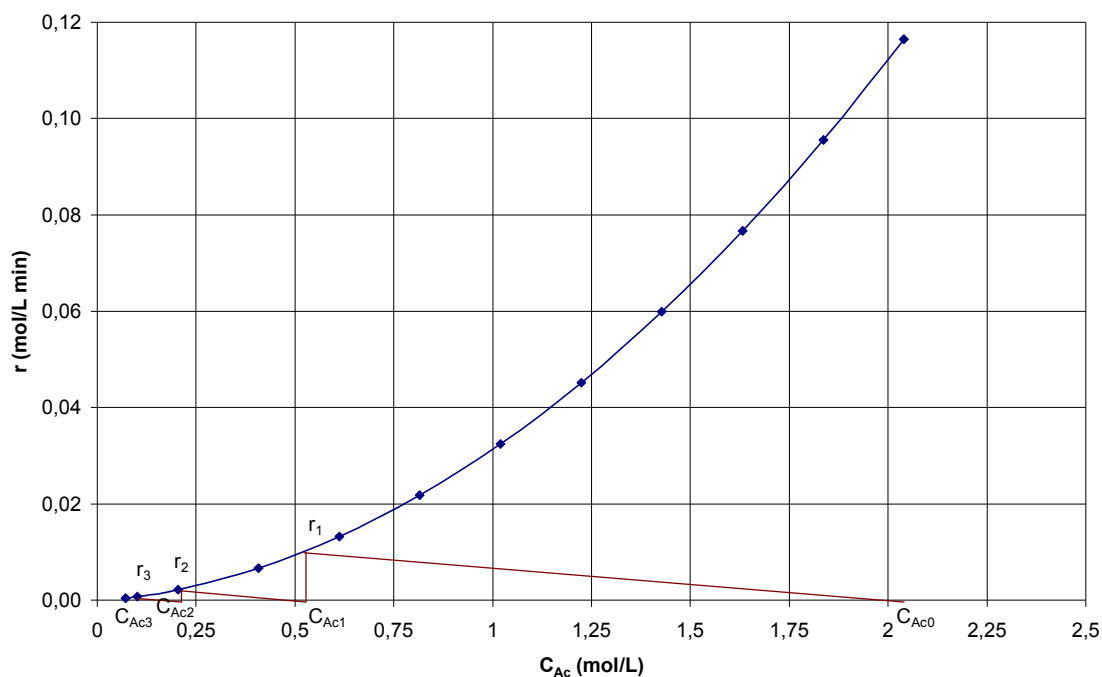


Figura 3.12. Gráfica de rapidez de reacción vs concentración de ácido isobutírico.

En la gráfica se pueden observar las tres rectas, en las cuales se pueden leer los valores de las concentraciones del ácido isobutírico a la salida del reactor 2, a la salida del tercer reactor, la rapidez de reacción en el segundo reactor y en el tercero. En la tabla 3.37 se muestran los valores de las concentraciones de los reactivos y productos a la salida de los tres reactores, la conversión total alcanzada en cada uno de los reactores y la rapidez de reacción en los diferentes reactores.

Tabla 3.37. Valores de las concentraciones de reactivos y productos, conversión total y rapidez de reacción en cada uno de los reactores.

Reactor	$X_{Total}$	$C_{Ac}$ (mol/L)	$C_{AL}$ (mol/L)	$C_{Est}$ (mol/L)	$C_{Ag}$ (mol/L)	$r$ (mol/L min)
Alimentación	0	2,04	2,31	0	0	0,11644
1	0,741	0,528	0,798	1,512	1,512	0,01020
2	0,897	0,210	0,480	1,830	1,830	0,00230
3	0,950	0,102	0,372	1,938	1,938	0,00074

Con estos valores se calcula el flujo que se debe utilizar en los reactores, el cual se calcula con la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{r_3 V_3}{C_{Ac2} - C_{Ac3}} = \frac{0.00074 \text{ mol/L min} * 50L}{0.210 \text{ mol/L} - 0.102 \text{ mol/L}} = 0.343 \frac{L}{\text{min}}$$

Con el flujo se calculó el tiempo de residencia ( $\theta$ ) de una molécula dentro de cada uno de los reactores, con la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{V}{Q} = \frac{50L}{0.343 \text{ L/min}} = 145.8 \text{ min}$$

Por último calculamos la producción para comprobar si se satisfizo la demanda del producto, se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{Producción} = Q * C_{Est3} = 0.343 \frac{L}{\text{min}} * 1.938 \frac{\text{mol}}{L} * \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hora}} = 39.89 \frac{\text{mol}}{\text{hora}}$$

Como se puede apreciar se satisface la demanda con estos tres reactores de tanque continuo agitado conectados en serie ya que la que se requiere es de 36.57 mol / hora y la que se obtiene es de 39.89 mol / hora.



## Capítulo 4. Conclusiones

Se realizó el estudio de la reacción de esterificación entre el alcohol isoamílico y el ácido isobutírico obteniendo muy buenos resultados en cuanto a conversión y selectividad ya que se obtuvo una selectividad del 100% y una conversión de 95%.

Como catalizador se utilizó resinas ácidas de intercambio iónico, con esto se tiene un proceso con algunas ventajas sobre otros que utilizan ácidos minerales debido a que es más fácil separar el catalizador del producto, además de que se evita corrosión en las tuberías y en el reactor. El catalizador con el cual se obtuvieron los mejores resultados tanto en términos de conversión, selectividad y económico es el Amberlyst 131. El catalizador Amberlyst XN1010 es el que tiene la actividad más alta pero debido a que la concentración de sitios ácidos (3.3 meq/g) es menor que la del Amberlyst 131 (4.8 meq/g), se necesita poner más cantidad de catalizador Amberlyst XN1010 para conseguir una misma conversión que con el Amberlyst 131 por lo que la inversión requerida para la compra del catalizador es mayor obteniendo la misma conversión.

La reacción de esterificación de estudio se llevó a cabo obteniendo mejores resultados si se realiza con temperaturas de reacción entre 130° C y 150° C, obteniéndose una conversión de 90%, sin embargo no conviene realizar la reacción a 150° C ya que gasta una mayor cantidad de energía por lo que la temperatura que se eligió fue la de 130° C.

En la reacción, al aumentar la cantidad de catalizador que se utiliza, se aumenta la cantidad de sitios ácidos, aumentando la conversión que se alcanza. En la experimentación se obtuvieron los mejores resultados utilizando un 15% y un 20% en peso de los reactivos, en ambos casos se obtuvo una conversión de 95%,

se elige utilizar un 15% en peso de los reactivos de catalizador ya que si se utiliza una mayor cantidad ya no aumenta la conversión debido a que el equilibrio químico de la reacción es independiente de la cantidad de catalizador que se utiliza.

Debido a que la reacción de esterificación es una reacción reversible se pone un exceso de uno de los reactivos con el objeto de hacer que la reacción se favorezca en sentido de los productos, el mejor resultado se obtuvo utilizando un exceso de alcohol isoamílico del 15%, obteniendo una conversión de 95.8% y una selectividad el 100%.

Debido a que la desactivación aparente del catalizador es importante se sugiere considerar el catalizador como un insumo más a la hora de valorar los costos de producción de la reacción de estudio. Así mismo se puede investigar más a fondo la desactivación del catalizador en la presente reacción, así como su re-activación mediante un lavado o algún otro proceso.

Se realizó el diseño de dos diferentes sistemas de reactores, en el primero se utiliza un reactor batch y en el segundo, con un interés académico, se utiliza un sistema de tres reactores de tanque continuo agitado conectados en serie. El reactor batch que se necesita para poder satisfacer la demanda del isobutirato de isoamilo, que es de 50 toneladas por año, es un reactor de 100 Litros, en el cual se utilizan 4 horas de reacción y aproximadamente una hora para llenar, vaciar y limpiar el reactor.

En el sistema de tres reactores de tanque continuo agitado conectados en series, se utilizan tres reactores de 50 litros cada uno, con un flujo de 0.343 litros por minuto, con estas condiciones se alcanza una producción de 39.89 moles por hora con lo que se satisface la demanda de isobutirato de isoamilo la cual es de 36.57 moles por hora.

En el sistema de reactores conectados en serie el tamaño de los reactores es pequeño, el flujo es muy bajo, además que no es tan fácil cambiar el catalizador y la inversión es menor, por lo que conviene más usar el proceso de producción de isobutirato de isoamilo con el reactor batch el cual es un reactor de 100 litros. El proceso continuo se podría usar en un futuro si la demanda del isobutirato de isoamilo aumentara, y al hacer el análisis económico del proceso se obtuviera una menor inversión.

El proceso de producción de isobutirato de isoamilo que se propone es un proceso novedoso ya que incorpora el uso de resinas de intercambio iónico como catalizadores, con esto se tienen varias ventajas sobre los procesos que utilizan ácidos minerales ya que al usar las resinas se evita la corrosión de tuberías y de los equipos que producen los ácidos minerales y es mucho más fácil separarlas del producto final.

Otra razón por la cual es un proyecto novedoso e importante se debe a que este proyecto forma parte de un proyecto global en el que se propone dar un valor agregado a un efluente de proceso rico en pentanos, el cual se procesa para obtener alcohol isoamílico el cual es la materia prima de nuestro proceso de esterificación, y en este proceso se producirá isobutirato de isoamilo el cual es un producto utilizado como saborizante y aromatizante, el cual es un producto de alto costo y demanda.

Las condiciones de operación más favorables, que resultan de este estudio son: utilizar un reactor batch, usando como catalizador la resina Amberlyst 131 usando una cantidad de 15% en peso de los reactivos, realizar la reacción a 130° C durante un tiempo de contacto de 4 horas, y usar un 15% de exceso de alcohol isoamílico.

## Apéndice A. Curvas de Calibración

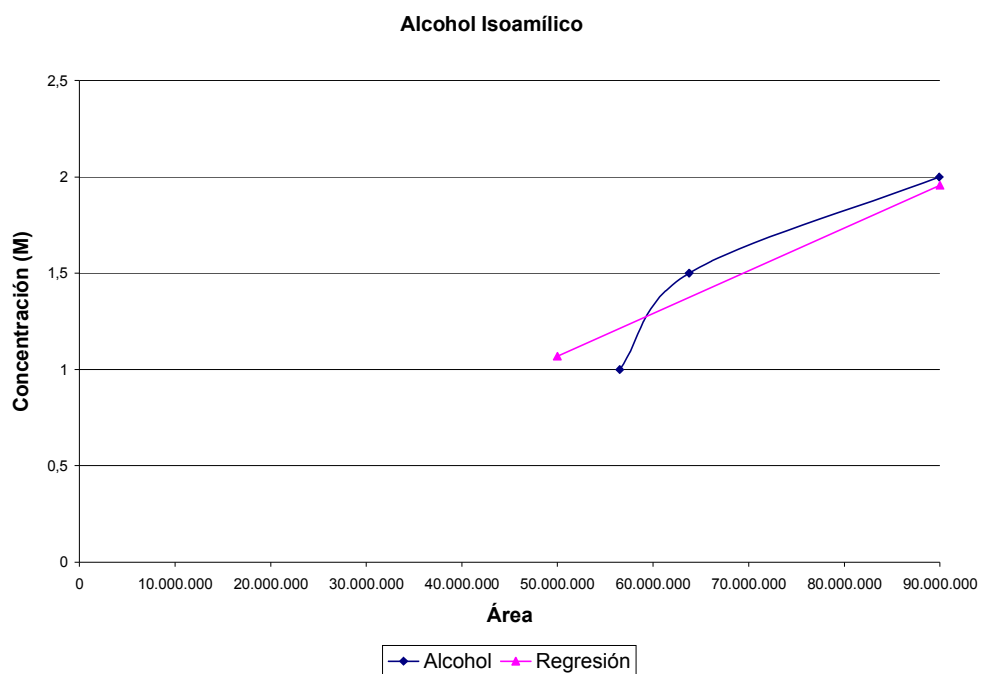


Figura A1. Curva de calibración del alcohol isoamílico.

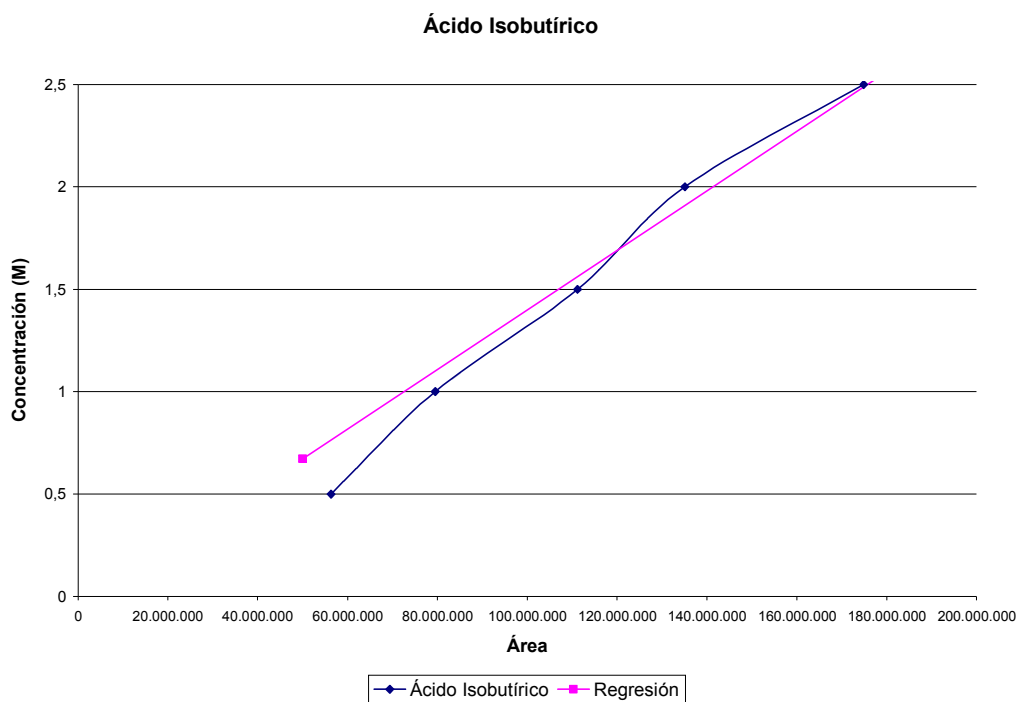


Figura A2. Curva de calibración del ácido isobutírico.

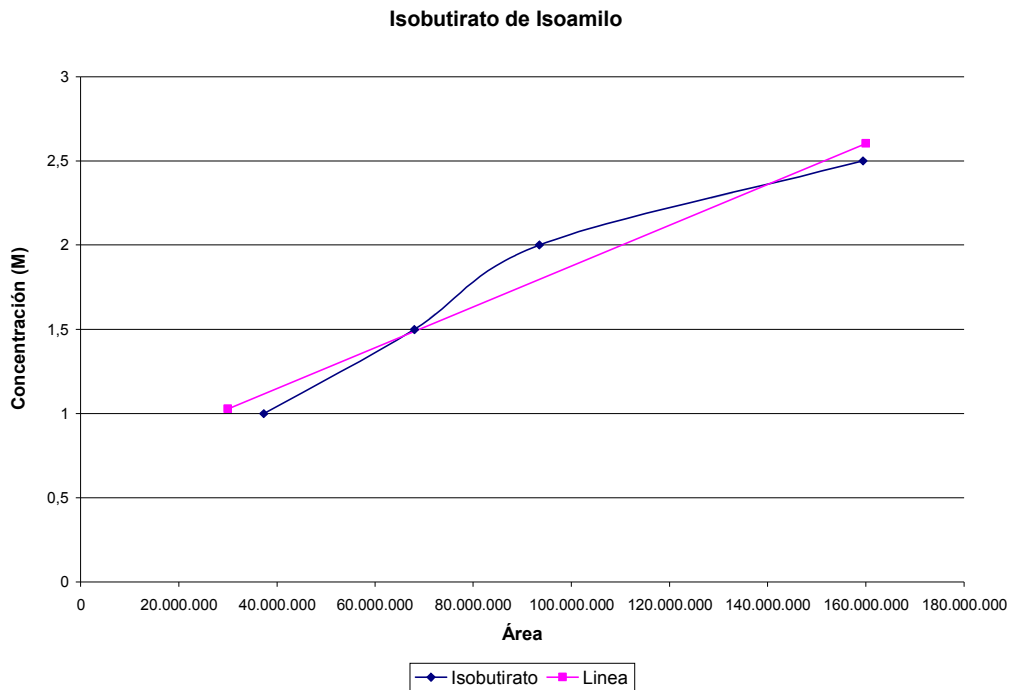


Figura A3. Curva de Calibración del isobutirato de isoamilo.

Las ecuaciones obtenidas son:

Para el alcohol isoamílico  $y = 2.22157 * 10^{-8} X - 0.04255$

Para el ácido isobutírico  $y = 1.45391 * 10^{-8} X - 0.05579$

Para el isobutirato de isoamilo  $y = 1.2111 * 10^{-8} X + 0.6654$

Donde “y” es la concentración del compuesto y “X” es el área bajo la curva.

## Apéndice B. Caracterización de Catalizadores

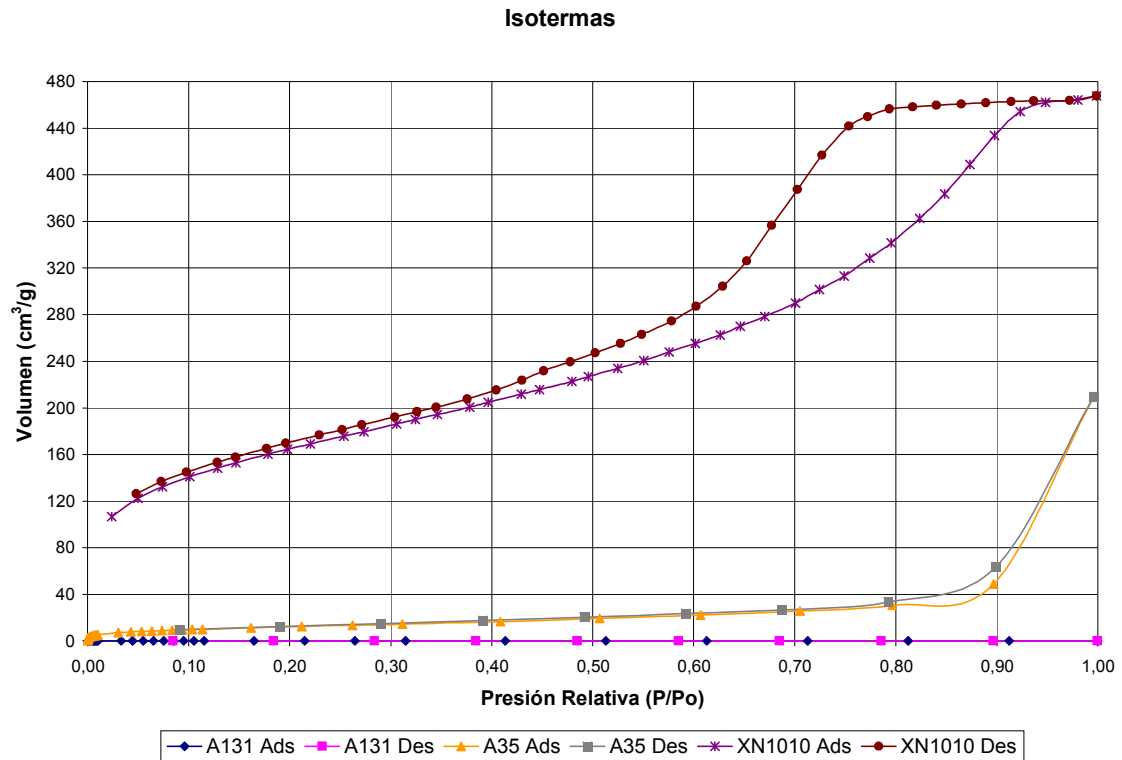
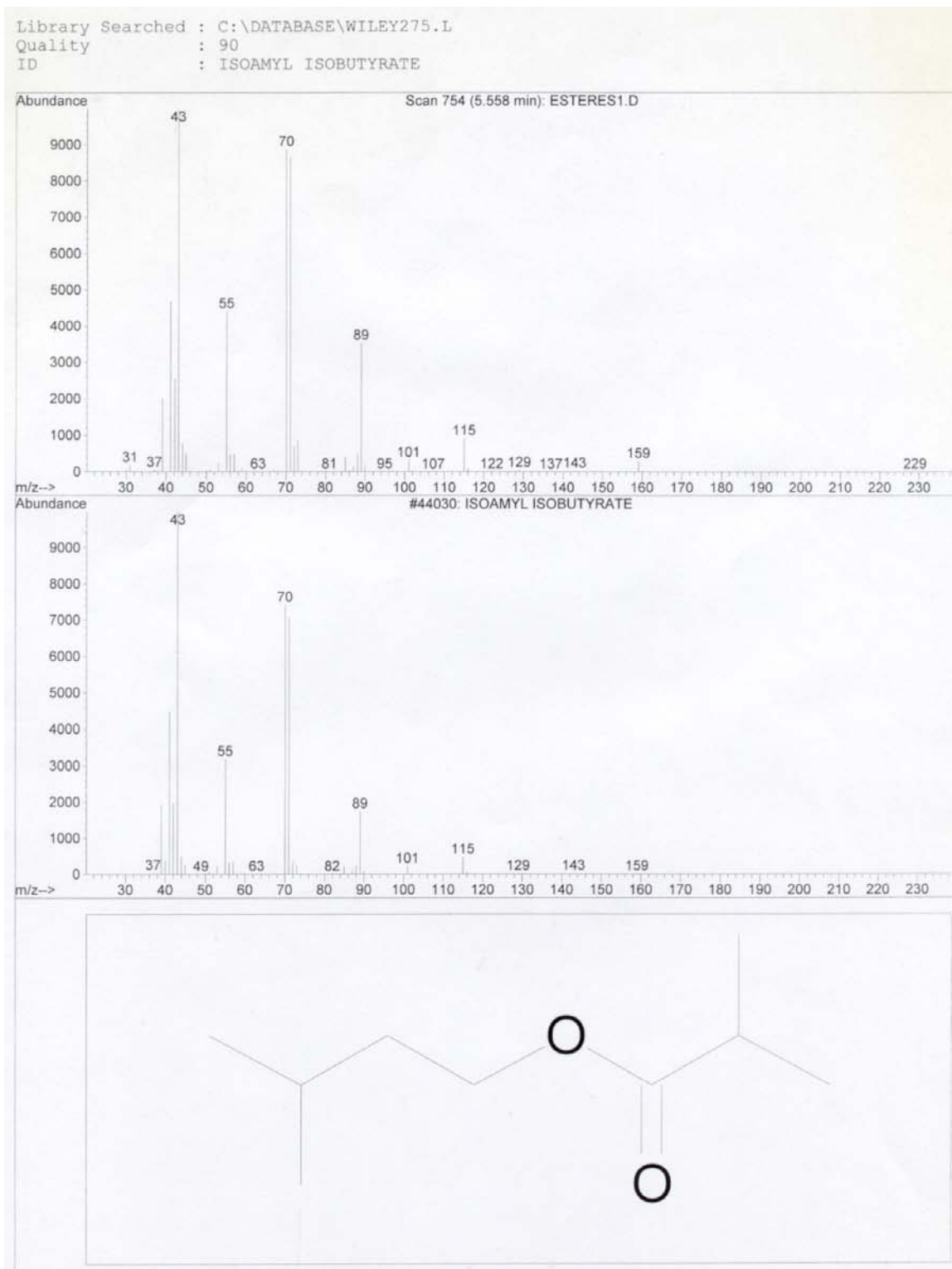


Figura A4. Isotermas por adsorción física de nitrógeno.

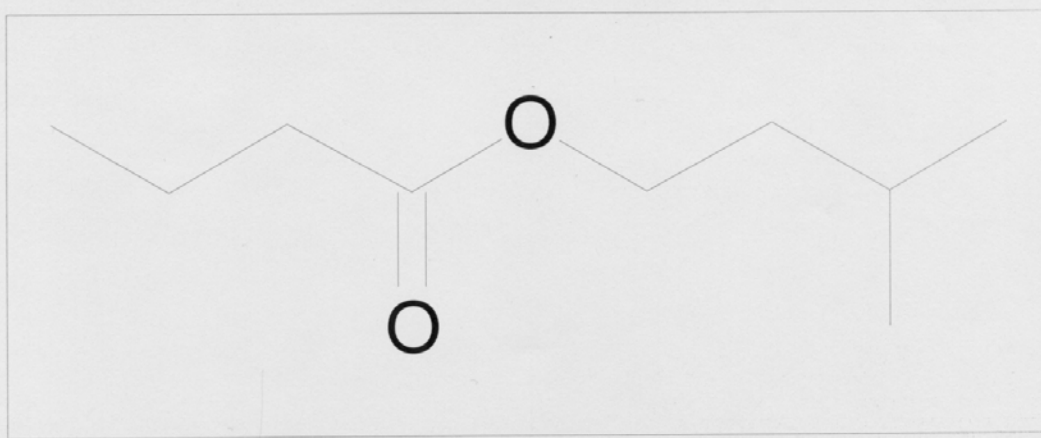
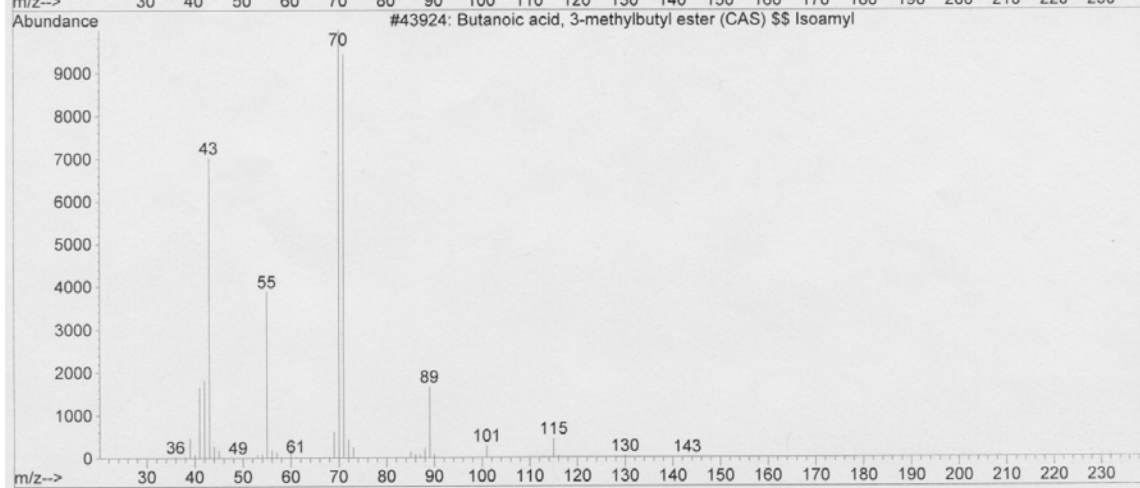
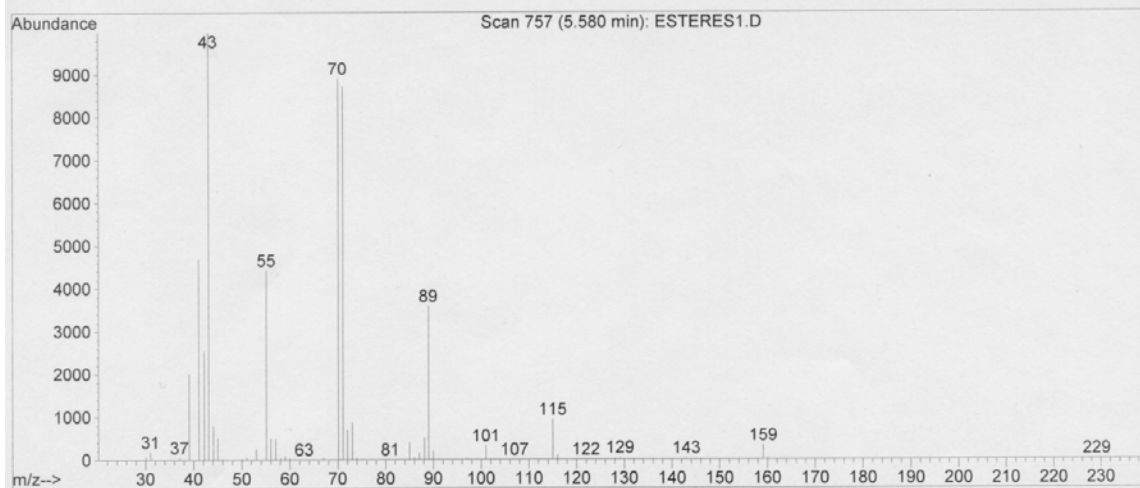
Tabla A1. Tabla de propiedades de los catalizadores

Propiedades	Amberlyst 35	Amberlyst 131	Amberlyst XN1010
Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	45.8	2.7	569.8
Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	0.0002	0.5928	0.3171
Diámetro Promedio de Poro (Å)	35.68	3.2	63.23

## Apéndice C. Espectrometría de Masas



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L  
Quality : 78  
ID : Butanoic acid, 3-methylbutyl ester (CAS) \$\$ Isoamyl butyrate \$\$ Isoamyl  
1 butylate \$\$ Isoamyl butanoate \$\$ Isopentyl butyrate \$\$ 3-Met





## Bibliografía

1. Bhagade, S. S., Nageshwar, G.D. Catalysis by ion exchange resins-esterification. *Chemicals & Petro-chemical Journal*: 3-12, July 1978.
2. Clark, James (2002) Solid acids for green chemistry, *Accounts of Chemical Research*, 35, 791 – 797.
3. Gelbard, Georges (2005) Organic synthesis by catalysis with ion-exchange resins, *Industrial Engineering Chemical Research*, 44, 8468 – 8498.
4. Harmer, M., Sun, Q. (2005) Solid acid catalysis using ion-exchange resins, *Applied Catalysis A: General*, 221, 45 – 62.
5. Ihm, S., Ahn, J. (1996) Interaction of reaction and mass transfer in ion-exchange resin catalysts, *Industrial Engineering Chemical Research*, 35, 2946 – 2954.
6. Izci, A., Bodur, F. (2007) Liquid-phase esterification of acetic acid with isobutanol catalyzed by ion-exchange resins, *Reactive & Functional Polymers*, 67, 1458 - 1464.
7. Kirk Raymond E.; Othmer, Donald F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Cuarta Edición. USA: John Wiley & Sons, 1994. Volumen 9.
8. Kirk Raymond E.; Othmer, Donald F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Cuarta Edición. USA: John Wiley & Sons, 1994. Volumen 14.
9. McMurry, John. *Química Orgánica*. Sexta Edición. México: Thomson, 2004. 1176 p.

10. Orjuela Londoño, A., Leiva Lenis, F., et al (2005) Estudio de la síntesis de acetato de butilo – 2. Análisis de las condiciones de equilibrio químico, Ingeniería e Investigación, vol. 25, núm. 003, 13 – 21.
11. Peters, T., Benes, N., et al (2006) Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol, Applied Catalysis A: General, 297, 182 - 188.
12. Rao, Leena (2007) Solid acid catalysts in green chemistry, Resonance, August, 65 – 75.
13. Sherrington, Hodge, Synthesis and separations using functional polymers. USA: John Wiley & Sons, 1988.
14. Smith, J., Ingeniería de la Cinética Química. México: CECSA, 1991. 774 p.
15. Smith, J., Van Ness, H., et al. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. Quinta Edición. México: McGraw Hill, 1997. 847p.
16. Tanabe, K., Hölderich, W. (1999) Industrial application of solid acid-base catalysts, Applied Catalysis A: General, 181, 399 - 434.
17. Ullman. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Quinta Edición. USA: VCH, 1987. Volumen A9.