



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**“Estudio experimental de la síntesis de lactato de etilo en una
columna de destilación reactiva”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

MAGDA KARINA OAXACA BELTRÁN

ASESOR: DR. MARTÍN ROGELIO CRUZ DÍAZ

COASESORA: DRA. ABIGAIL MARTÍNEZ ESTRADA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: LA. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Estudio experimental de la síntesis de lactato de etilo en una columna de destilación reactiva.

Que presenta la pasante: Magda Karina Oaxaca Beltrán

Con número de cuenta: 310175762 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalí, Méx. a 18 de Enero de 2018.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
VOCAL	I.Q. Elvia Mayen Santos	
SECRETARIO	Dr. Martín Rogelio Cruz Díaz	
1er. SUPLENTE	I.Q. Paula Alvarez Fernández	
2do. SUPLENTE	Dr. Arturo Ortega Díaz	

NOTA: los suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 117)

LMCF/cga*

A G R A D E C I M I E N T O S

A mis padres por brindarme su apoyo en todo momento, gracias por la motivación constante, por sus consejos y por su amor incondicional.

A mis hermanas Nayeli y Marlene por su tiempo y por su apoyo incondicional.

A Arturo por ser mi constante motivación, gracias por su cariño y comprensión.

Al Dr. Martin Rogelio Cruz Díaz (director de la tesis) y a la Dra. Abigail Martínez Estrada (co-asesora de la tesis) por su tiempo y asesoramiento en la realización de la misma.

Al Programa "***Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT)***" de la UNAM por el financiamiento otorgado a los proyectos **TA100415** y **TA101217**.

A CONACyT por el financiamiento al proyecto: Diseño de una Biorefinería Para la Producción de Ácido Poliláctico a Través de una Ruta Energética Sustentable, **Clave: 00000000256787**.

A PAPIIT por la beca de tesis otorgada del proyecto: ESTUDIO EXPERIMENTAL Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ESTERIFICACIÓN DEL LACTATO DE ETILO EN UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA, Clave: TA101217.

ÍNDICE

RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN	II
CAPITULO 1.....	4
1. Antecedentes.....	4
1.1 Esteres.....	4
1.2 Lactato de etilo.....	4
1.3 Esterificación.....	5
1.4 Aplicaciones.....	6
1.5 Materias primas.....	6
1.5.1 Etanol.....	7
1.5.2 Ácido láctico.....	7
1.6 Procesos de producción de lactato de etilo.....	7
1.6.1 Destilación reactiva.....	8
1.6.2 Síntesis del lactato de etilo utilizando destilación reactiva.....	9
OBJETIVOS	11
CAPITULO 2.....	12
2. Metodología Experimental.....	12
2.1 Método analítico de cromatografía de gases (GC).....	12
2.2 Curva de calibración y análisis de muestras.....	12
2.3 Activación de la resina.....	13
2.4 Características del empaque reactivo tipo sándwich.....	14
2.5 Empaque no reactivo tipo sándwich.....	14
2.6 Descripción del proceso de destilación reactiva.....	14
2.7 Instrumentación de la columna de destilación reactiva y otros equipos.....	17
2.8 Operación de la columna de destilación reactiva.....	18
CAPITULO 3.....	21
3. Resultados y Discusión.....	21
3.1 Experimento (E.1).....	21
3.2 Experimento (E2).....	25
3.3 Experimento (E3).....	27
CONCLUSIONES.....	32
REFERENCIAS	33

RESUMEN

Se presenta el estudio experimental de la síntesis del lactato de etilo (LacEt) en una columna de destilación reactiva (CDR) a escala laboratorio en modo continuo, como reactivos se utilizaron ácido láctico (AcLac) al 85% y etanol (EtOH) al 96%. La altura efectiva de la CDR es de 1.15m distribuida en tres zonas. La primera sección del fondo, denominada de agotamiento, cuenta con dos empaques no reactivos (cada empaque mide 0.115m) equivalentes a una etapa teórica. La sección reactiva se encuentra en la parte central, donde se instalaron cuatro empaques reactivos (cada empaque mide 0.115m) equivalentes a dos etapas teóricas reactivas, cada empaque reactivo contiene 3 sacos catalíticos, el saco central es de mayor tamaño (5cm de ancho por 1cm de espesor) este saco contiene 15,85g de resina, mientras que los dos sacos laterales son de menor tamaño (4cm de ancho por 1 cm de espesor) cada uno de estos sacos contienen 11.6g de resina, por lo que al final cada empaque reactivo se rellenó con 39.01 g de resina de intercambio iónico ácida fuerte, DOWEX-50. Finalmente en la zona superior se encuentra la sección de enriquecimiento, conformada por cuatro empaques no reactivos equivalentes a dos etapas teóricas.

La columna está semiautomatizada a través de cuatro lazos de control: tres sistemas de control de retroalimentación para alimentar los reactivos (AcLac y EtOH) y cuantificar el flujo másico del producto del fondo, un cuarto sistema de control de relación para controlar el flujo de reflujo y destilado. Los lazos de control consisten del programa Labview, la tarjeta DAT de National Instrument, cinco bombas de diafragma de desplazamiento positivo (Prominent) y cinco balanzas que registran el peso en función del tiempo (Ragwad).

El trabajo experimental realizado consistió de tres experimentos, de los cuales el tercer experimento se logró operar la CDR en estado estable, en donde se utilizó un flujo másico de 0.547 kg h^{-1} para el AcLac y 0.453 kg h^{-1} para el EtOH, correspondientes a una carga total de 1 kg h^{-1} , la relación de reflujo que se manejó fue de 1.52, se obtuvo un flujo de destilado de 0.462 kg h^{-1} con el siguiente vector composición ($X_{\text{EtOH}}=0.565$, $X_{\text{LacEt}}=0.075$ y $X_{\text{H}_2\text{O}}=0.360$) y un flujo másico de fondos de 0.348 kg h^{-1} con el vector composición correspondiente ($X_{\text{EtOH}}=0.018$, $X_{\text{AcLac}}=0.178$ y $X_{\text{LacEt}}=0.804$). Al final de la presente investigación se logró implementar una metodología experimental que permitió alcanzar el estado estable de operación de la columna de destilación reactiva, obteniéndose así un experimento exitoso.

INTRODUCCIÓN

Los ésteres orgánicos son una clase importante de productos químicos que tienen aplicaciones en una gran variedad de áreas en la industria química, tales como: perfumería, productos farmacéuticos, plastificantes disolventes e intermediarios, dentro de los ésteres orgánicos, el lactato de etilo (LAcEt) es el de mayor importancia además de que se encuentra de forma natural en pequeñas cantidades en una amplia variedad de alimentos, incluyendo el vino, el pollo y algunas frutas. El LAcEt es un éster 100 % biodegradable, fácil de reciclar, no corrosivo, no cancerígeno y no daña la capa de ozono, por lo que es usado en diferentes áreas industriales como: aditivo de alimento, perfumería, así como saborizante, sin embargo la atención que este éster ha atraído en recientes años es por ser considerado como un solvente verde, con una eficiencia comparable a los disolventes a base de petróleo, cumpliendo con al menos 8 de los 12 principios de la química verde, estimando así que el LAcEt podría sustituir a los solventes tradicionales en más del 80% de sus aplicaciones [1]. Hasta el momento, la producción de ésteres de lactato a nivel industrial en México no existe, la demanda se cubre por importación, por lo que es necesario que se inicie con la investigación y desarrollo de la síntesis de LAcEt a partir de ácidos orgánicos y bio-etanol generados de residuos agroindustriales, colaborando así con el desarrollo económico y agrícola en el país.

En el presente trabajo se desarrolla la experimentación de la síntesis del LAcEt en una columna de Destilación Reactiva (DR), en continuo a escala laboratorio. La altura efectiva de la columna empacada es de 1.15m, conformada por diez empaques que están distribuidos en 3 zonas al interior de la columna, en la parte inferior se encuentra la zona de agotamiento, donde se instalaron dos empaques no reactivos, en el centro se localiza la zona reactiva, donde se encuentran cuatro empaques reactivos y en la última zona correspondiente a la zona de enriquecimiento, se instalaron cuatro empaques no reactivos. Los empaques reactivos contienen como catalizador una resina de intercambio iónico ácida fuerte, DOWEX-50.

El trabajo consta de 3 capítulos. En el capítulo 1, se aborda la revisión bibliográfica de los artículos relacionados con el LAcEt, como son: sus propiedades, los procesos de obtención, aplicaciones etc., también se describen los objetivos planteados para realizar la experimentación. En el capítulo 2: Metodología Experimental, se describe el método por cromatografía de gases para analizar la composición de la mezcla cuaternaria de reacción (EtOH, AcLac, LAcEt y H₂O), así como la preparación de las muestras a analizar y se describe el procedimiento para llevar a cabo la activación de la resina de intercambio iónico ácida fuerte, DOWEX-50, que conforma el catalizador del empaque reactivo. En este mismo capítulo se describe la columna de destilación reactiva (DR), en donde se llevó a cabo el estudio experimental de la síntesis del LAcEt, así como su operación. Finalmente, en el capítulo 3: Resultados

y discusión, se presentan los resultados experimentales de los tres experimentos realizados, a través de perfiles de composición y temperatura, flujos máxicos de alimentación y productos como función del tiempo. Además, se interpretan y discuten los resultados obtenidos para hacer más enriquecedor el presente trabajo.

Por último, se presentan las principales conclusiones que se encontraron de la presente investigación, así como la perspectiva para la continuación de la presente investigación.

CAPITULO 1

1. Antecedentes.

1.1 Esteres.

Los ésteres orgánicos son una clase muy importante de productos químicos que tienen una amplia variedad de aplicaciones en la industria química, tales como perfumes, saborizantes, productos farmacéuticos, plastificantes, disolventes e intermedios [1]. Los ésteres se encuentran entre los compuestos que están más ampliamente distribuidos en la naturaleza, son moderadamente polares, no pueden formar enlaces de puente de hidrógeno entre moléculas de ésteres, lo que los hace más volátiles que un ácido o alcohol de similar peso molecular, las fuerzas de atracción dipolo-dipolo ocasionan que los puntos de ebullición de los ésteres sean más altos que de los hidrocarburos, de forma y peso molecular, semejantes [2]. Debido a estas propiedades los hacen atractivos a escala industrial haciendo que muchos esterres sean sintetizados para fabricar aromas artificiales que se emplean en perfumería, como aditivos para mejorar el aroma y el sabor de alimentos. Por ejemplo, el acetato de etilo se utiliza comúnmente como disolvente, y los ftalatos de dialquilo se usan como plastificantes para evitar que los polímeros se vuelvan quebradizos [3].

1.2 Lactato de etilo.

El constante uso de solventes convencionales (bencenos, toluenos y xilenos, entre otros) que perjudican el medio ambiente, así como el incremento en el precio del petróleo, ha lleva a la búsqueda de nuevos productos o procesos que sean más amigables con el medio ambiente, por lo que a partir de los años 70 surge un movimiento ambiental que promueve la búsqueda de productos químicos verdes provenientes de recursos renovables y accesibles. Los solventes convencionales representan un gran problema para el medio ambiente ya que casi todas las industrias manufactureras y de procesamiento dependen del uso de disolventes (ver Fig. 1), entre los solventes menos dañinos el más popular es el agua, así como los fluidos supercríticos y líquidos iónicos.

En los años recientes el LacEt ha atraído mucho la atención ya que algunos expertos de la industria sugieren que el lactato de etilo podría sustituir a los solventes tradicionales en más del 80% de sus aplicaciones [1].



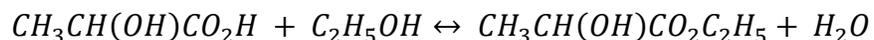
Fig 1: Demanda de disolventes en el mercado [1]

El LacEt pertenece a los solventes biológicos de la familia de los ésteres de lactato, entre los cuales es el más importante, es un líquido claro a ligeramente amarillo que se encuentra de forma natural en pequeñas cantidades en una amplia variedad de alimentos, incluyendo el vino, el pollo y algunas frutas, es un éster orgánico que presenta excelentes propiedades como su biodegradabilidad (100%), es fácil de reciclar, no es corrosivo, ni cancerígeno, además de que no daña la capa de ozono, y por su baja toxicidad, es considerado como un disolvente benigno (cumpliendo con 8 de los “12 Principios De La Química Verde”) para el medio ambiente con una eficacia comparable a los solventes a base de petróleo, puede reemplazar eficazmente los solventes halogenados (tóxicos) para una amplia gama de aplicaciones industriales [1,4]

1.3 Esterificación.

La reacción entre un alcohol y un ácido carboxílico, catalizada por un ácido, para producir un éster y agua se le conoce como una reacción de esterificación. Para que este tipo de reacción alcance rápidamente el equilibrio de reacción, se requieren temperaturas mayores a la ambiente (70 a 140 °C) y una elevada concentración de protones (H⁺) que se logra por adición de ácidos minerales (H₂SO₄ conc. o HCl gas) como catalizador. Las reacciones de esterificación son reversibles y, el desplazamiento del equilibrio de reacción hacia productos se puede lograr a través de: (a) eliminación de agua por destilación azeotrópica (P. ej. usando benceno) y después destilando la mezcla azeotrópica de benceno y agua, (b) eliminación de agua por empleo de un agente o tamices moleculares, (c) usando ya sea el alcohol o el ácido carboxílico en exceso [2,5]

El LacEt se obtiene a partir de la reacción de esterificación entre el etanol y el ácido láctico de acuerdo a la siguiente reacción.



Ácido láctico (AcLac) + Etanol (EtOH) ↔ Lactato de etilo (LacEt) + Agua (H₂O)

Una de las ventajas de la producción de lactato de etilo, es que tanto el ácido láctico como de etanol se pueden sintetizar a partir de materia prima renovable (mediante procesos de fermentación).

1.4 Aplicaciones.

El LacEt tiene muchas aplicaciones dentro de diferentes sectores de la industria como: en preparaciones farmacéuticas, fragancias, plastificante, aditivo alimentario, saborizante, en la industria de tintas y recubrimientos, así como disolvente (reemplazando disolventes como: el N-metilpirrolidona (NMP), tolueno, acetona y xilenos).

Debido a su poder de solvencia, alto punto de ebullición, baja presión de vapor, y baja tensión superficial, lo hace muy atractivo para la industria de recubrimiento, donde se usa en el revestimiento de madera, poliestireno, metal, y en el revestimiento de cintas magnéticas que sustituyen a los contaminantes, peligrosos del aire, también actúa como removedor de pintura, así como agente limpiador para la industria del poliuretano y para superficies metálicas, eliminando eficazmente grasas, aceites, adhesivos y combustibles sólidos. Recientemente, también se demostró que era eficaz en la eliminación del cobre de los suelos contaminados. El lactato de etilo también puede ser aplicado en la industria farmacéutica, como excipiente disolvente/dispersante para diversos compuestos biológicamente activos sin destruir la actividad farmacológica del ingrediente activo. El lactato de etilo puede ser usado como una ruta alternativa más ecológica para producir 1,2-propanodiol, el cual normalmente se produce por la hidratación de óxido de propileo derivado de recursos petroquímicos. El LacEt se ha utilizado en la síntesis verde del aril aldiminas, 50 sinparvolida B, 51 varitriol, entre otros. También se ha utilizado como disolvente verde para extraer fitoesteroles de fibra de maíz húmeda, que proporciona un producto de aceite con fitoesteroles libres y ácidos grasos libres, y para extraer el carotenoide, un disolvente eficaz para los isómeros cis y trans de licopeno de polvo de tomate seco [1].

1.5 Materias primas.

Una de las ventajas que ofrece la producción del lactato de etilo es que se puede obtener a través de materia prima renovable. En la naturaleza se producen 170 mil

millones de toneladas de biomasa por año, el 75% pertenece a la clase de los carbohidratos, sin embargo, solo del 3-4% de estos componentes son utilizados por los seres humanos para fines alimentarios. Los carbohidratos son considerados actualmente como la materia prima importante de la química verde del futuro debido a que son recursos renovables muy abundantes [1].

1.5.1 Etanol.

El etanol (EtOH) es una materia prima de gran importancia que se utiliza en la industria química y también es utilizado como biocombustible de transporte, Puede ser producido a partir de varios cultivos de biomasa, incluyendo cultivos de azúcar (por ejemplo, azúcar caña y remolacha azucarera), cultivos de almidón (por ejemplo, maíz y yuca), o materias primas celulósicas (por ejemplo, madera, pastos y residuos) [3,6].

1.5.2 Ácido láctico.

El ácido láctico (AcLac) es el ácido con mayor ocurrencia en la naturaleza. Tradicionalmente, se ha utilizado en las industrias alimentarias, farmacéuticas y químicas, cosméticos, y más recientemente en el área médica [6] pero su mercado se está expandiendo continuamente como resultado del desarrollo y comercialización de nuevas aplicaciones, por ejemplo, la síntesis de polímeros bioabsorbibles y biodegradables (poli-ácido láctico) y disolventes verdes (lactato de etilo) [4].

El AcLac puede ser producido por síntesis química o fermentación. Se puede producir a partir de la fermentación de diferentes carbohidratos, como la glucosa (del almidón), la maltosa (producida por conversión enzimática específica del almidón), la sacarosa (de jarabes, jugos y melazas) [1], estimando que entre el 50 y 60% del ácido láctico producido anualmente es obtenido por fermentación. [7]

1.6 Procesos de producción de lactato de etilo.

Los procesos de producción del LacEt se pueden realizar usando catálisis homogénea (generalmente ácidos minerales) o catálisis heterogénea, con la segunda opción se elimina el uso de catalizadores corrosivos (ácidos o bases), y así se elimina un paso adicional de separación y neutralización [1], entre los procesos para producir LacEt se encuentran: a) los reactores multifuncionales, en donde la reacción y la separación se integran en una sola unidad, y al menos uno de los productos se retira continuamente de la mezcla de reacción para conducir al

agotamiento del reactivo limitante, aumentando el rendimiento y la pureza, un ejemplo de este tipo de proceso es un reactor acoplado con una unidad de membrana de pervaporación para la eliminación de agua, posteriormente se utilizan dos columnas de destilación consecutivas para la separación de la mezcla de reacción, una alternativa a este proceso es utilizar varias etapas de pervaporación, proceso patentado por Laboratorio Nacional de Argonne [1]. b) reactores cromatográficos o reactores de membrana, se basan en incrementar el rendimiento de la reacción eliminando uno o más productos. Para mejorar el procedimiento es preferible el uso de catalizadores ácidos sólidos puesto que son menos corrosivos en comparación a los homogéneos [8]. c) tecnologías híbridas, en donde la reacción y la separación simultánea de al menos un producto tiene lugar en una sola unidad, eliminando el uso de solventes y reduciendo los costos de operación y consumo de energía [1]. El ejemplo más representativo de este tipo de proceso es la tecnología de destilación reactiva (DR).

1.6.1 Destilación reactiva.

La destilación reactiva (o destilación catalítica) es una de las tecnologías que genera un gran interés por las ventajas que brinda en comparación a una destilación convencional, ya que en una sola unidad de proceso se lleva a cabo de manera simultánea, tanto la reacción química como la separación selectiva del producto. Esta técnica se aplica principalmente para reacciones de esterificación y eterificación.

En la destilación reactiva el papel del reactor lo cumple un lecho compuesto por bolsas o platos rellenos de catalizador, la selectividad se logra con una operación continua de transferencia de masa y el retiro selectivo de los productos. La zona de reacción se localiza físicamente al nivel donde la concentración de los reactantes maximiza la velocidad de reacción, de acuerdo con la expresión cinética específica para la reacción considerada [9]

Una de las principales ventajas de los procesos realizados por destilación reactiva es la disminución de equipos para la recuperación de productos y para la recirculación de reactivos no convertidos, lo que lleva a la reducción en la inversión de capital (entre un 30-40%) y en costos de operación. La destilación reactiva se caracteriza también porque puede mejorar el grado de conversión de reactivos, tanto la selectividad hacia productos de interés y la transferencia de masa a un punto tal que en algunos casos se puede evitar la desactivación o ensuciamiento del catalizador heterogéneo [10].

Tres requisitos son necesarios para la aplicación de la destilación reactiva: a) La reacción debe proceder lo suficientemente rápida para que el equilibrio pueda

alcanzarse o por lo menos aproximarse al equilibrio en la zona de reacción, para poder obtener tiempos de residencia bajos, de lo contrario se requerirán equipos demasiado costosos. b) Las reacciones deben poseer energías de activación bajas, característica que se observa en un cambio pronunciado en el perfil de temperatura en la zona de reacción; esto para que la reacción tenga lugar en la zona de reacción acondicionada para tal fin y no se pierdan las ventajas energéticas de la columna reactiva. c) La reacción no debe ser excesivamente endo o exotérmica. Entre más exotérmica sea la reacción, mayor es el riesgo de generar puntos de vaporización incontrolados. Si la reacción es muy endotérmica, más lejos se estará del equilibrio de la reacción en los puntos extremos de la columna, desplazado el equilibrio hacia los reactantes, originando además un gradiente térmico muy pronunciado en la columna [9].

Sin embargo la destilación reactiva también presenta algunos inconvenientes, como la complejidad y dificultad de modificar una planta de proceso una vez que ya se haya diseñado. Combinar la reacción con la destilación no siempre representa una ventaja. Debe ser posible, en primer lugar, alcanzar buenas velocidades de reacción a presiones normales y temperaturas relativamente bajas; en general, aquellas reacciones en fase gaseosa que requieren altas presiones y altas temperaturas, como la hidrogenación y la hidroalquilación, no son reacciones candidatas a la destilación reactiva. Por otro lado, si se requiere un catalizador sólido para llevar a cabo la reacción, el catalizador debe de ser de larga duración (por lo menos de meses) para evitar el constante paro y arranque de la unidad.

La aplicabilidad de la destilación reactiva para muchos procesos de importancia industrial es bien conocida. En el caso de reacciones controladas por el equilibrio químico, tales como esterificación y eterificación, el objetivo es superar la conversión de equilibrio mientras que en el caso de sistemas de reacción múltiples la DR puede usarse para mejorar la selectividad [11]. En los procesos de esterificación, donde se emplea la destilación reactiva, el alcohol y el ácido carboxílico están en contacto con el catalizador ácido por muy breve tiempo, impidiendo de esta manera la reversibilidad de la reacción, obteniéndose altos rendimientos en el proceso y, la separación continua de los productos provoca que los reactantes reaccionen y que se desplace el equilibrio hacia los productos de acuerdo al principio de Le Chatelier [12].

1.6.2 Síntesis del lactato de etilo utilizando destilación reactiva.

La síntesis de la esterificación del LacEt vía destilación reactiva ya ha sido implementada con éxito por Asthana y col. (2005) y Gao y col. (2007) para escala laboratorio y piloto. Asthana y col., (2005) obtuvieron una conversión de ácido láctico del 95% y una pureza de lactato de etilo de 95%, cuando se alimenta una mezcla de etanol (99.9%) con ácido láctico (88%) a una relación molar (etanol/ácido láctico)

de 3.6 [13]. Este proceso también fue estudiado por Gao y col., (2007), donde se presenta un rendimiento de lactato de etilo de sólo el 53%, usando una temperatura de fondo de aproximadamente 115 ° C y una relación de alimentación molar (etanol/ácido láctico) 4:1 [14]. En los trabajos previos no se reportan los perfiles de concentración, tampoco los flujos másicos de alimentación de reactivos y salida de productos (destilado y fondos) para establecer el estado estable del proceso

En vista de este panorama, es necesario implementar y estudiar el proceso de esterificación del lactato de etilo (LaEt) en una columna de DR en continuo con el objetivo de verificar el estado estable del proceso.

OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar el proceso de esterificación de lactato de etilo a partir de ácido láctico y etanol en una columna de destilación reactiva escala laboratorio en continuo.

Objetivos particulares

- Estudiar la influencia de la carga térmica y la relación de reflujo como variables de operación sobre la pureza del lactato de etilo en la corriente de producto de fondo.
- Encontrar las condiciones más adecuado para que la columna de destilación reactiva alcance el estado estable de operación.

CAPITULO 2

2. Metodología Experimental.

2.1 Método analítico de cromatografía de gases (GC).

La composición de la mezcla cuaternaria de reacción (EtOH, AcLac, LacEt y H₂O) se determinó, para los tres primeros compuestos, por medio de la técnica analítica de cromatografía de gases, el agua se estimó por la diferencia de la unidad menos la sumatoria de las fracciones mol de los otros componentes. El cromatógrafo de gases (marca Shimadzu GC-2010) está equipado con un Detector de ionización de Flama (FID) y una columna capilar DB-WAX de longitud de 30m por 0.53 mm de diámetro interno y un espesor de película de 1 µm. Como gas acarreador se utilizó nitrógeno (N₂) a un flujo de 42 mL min⁻¹ y como gases de combustión en el detector se utilizaron hidrógeno (H₂=40 mL min⁻¹) y aire extra seco (400 mL min⁻¹). La temperatura del inyector se mantuvo a 230 °C, la temperatura del detector fue de 260 °C, en la temperatura del horno se utilizó una rampa de calentamiento: partiendo de 75 °C por 5 min posteriormente se inicia la rampa de calentamiento a una tasa de 10°C/min hasta alcanzar 215 °C durante 14 min, por lo que el tiempo total para que una muestra sea analizada fue de 19 minutos. El volumen de muestra inyectado fue de 1 uL en modo Split (radio Split 50.0), la presión que se utilizó en el puerto de inyección fue de 13.1kPa.

2.2 Curva de calibración y análisis de muestras.

La metodología que se utilizó para la preparación de las muestras de la curva de calibración, así como las muestras de los experimentos de la columna de destilación reactiva fue la siguiente. Para la curva de calibración se utilizaron viales de 4mL de vidrio con una tapa de corcho recubierta con teflón para evitar el contacto entre la muestra y la tapa. Dos tipos de muestras se prepararon: (a) muestra para identificar los tiempos de residencia de cada uno de los componentes de la mezcla de reacción, la cual consistió en 2mL de acetonitrilo como estándar interno con 2mL de compuesto puro (EtOH, AcLac, LacEt y H₂O). (b) mezcla para la curva de calibración, la cual se preparó con 2mL de acetonitrilo y con 2mL de una mezcla compuesta con los cuatro componentes, se prepararon varias mezclas con diferentes concentraciones.

Una vez que se identificaron los tiempos y se encontraron las condiciones del GC en donde se observó una buena definición de los picos, se procedió a elaborar las

curvas de calibración de cada uno de los componentes, la curva de calibración se elaboró con base en la relación del área de cada componente entre el área del estándar interno en función de la relación de las masas de cada componente entre la masa del acetonitrilo, de acuerdo a la ecuación (1).

$$\frac{\text{masa}_{\text{componente (a)}}}{\text{masa}_{\text{acetonitrilo}}} = m \frac{\text{área}_{\text{componente (a)}}}{\text{área}_{\text{acetonitrilo}}} + b \dots \dots \dots \text{ec. (1)}$$

Donde el componente (a) corresponde a: EtOH, AcLac, o LacEt. Se realizaron tres curvas de calibración con sus respectivas ecuaciones lineales.

Las ecuaciones (2), (3) y (4) pertenecen a él AcLac, EtOH y LacEt, respectivamente.

$$y = 5.8787x + 0.0003 (R^2 = 0.9955) \dots \dots \dots \text{ec. (2)}$$

$$y = 0.9356x - 0.00009 (R^2 = 0.9992) \dots \dots \dots \text{ec. (3)}$$

$$y = 1.1081x + 0.091 (R^2 = 0.9425) \dots \dots \dots \text{ec. (4)}$$

Una vez obtenidas las correlaciones de las curvas de calibración, se determinó la composición de cada componente que pertenece a la mezcla cuaternaria de reacción en las muestras a lo largo de la columna de destilación reactiva, para encontrar el valor de la concentración real, se utilizó su respectiva ecuación, calculando el único valor que se desconoce de la ecuaciones que es la $\text{masa}_{(\text{EtOH, AcLact, o LacEt})}$. Cada muestra se inyectó por triplicado para obtener un valor promedio de la muestra con su respectiva desviación estándar con el fin de ponderar el error.

2.3 Activación de la resina.

La resina ácida fuerte protonada de intercambio iónico DOWEX-50 se utilizó para rellenar los sacos catalíticos de los empaques reactivos estructurados tipo sándwich. El procedimiento de activación de la resina fue el siguiente, primero se hidrató la resina con agua desionizada, se colocó 30 g de resina en 100 mL de agua desionizada en agitación vigorosa durante 1 hora. Posteriormente, la resina del vaso de precipitado se traspasó a una bureta de 10mL sujeta a un soporte universal, a la cual se le insertó un sello de algodón para evitar que la resina se drenara y sólo permitiera el paso del efluente sin dificultad, debajo se coloca un vaso de precipitado para recibir los residuos. El primer lavado se realizó con solución de HCl 2M, se adicionó lentamente 150mL de solución ácida y se abre la llave de paso de manera que se mantenga un flujo constante, una vez que se terminó de drenar toda la solución, se inicia un segundo lavado con 150 mL de agua desionizada, esto se repite hasta que el pH de la solución de drenado sea igual al pH del agua

desionizada o bien se mantenga constante, en este momento se cierra la llave de paso y se vierte la resina con el líquido retenido en un embudo Buhner con papel filtro, se enciende el vacío y se espera a que la resina este seca.

2.4 Características del empaque reactivo tipo sándwich.

La resina activada se utilizó para llenar los sacos reactivos que conformaran al empaque reactivo. Cada empaque reactivó contiene tres sacos: un saco de mayor tamaño (5cm de ancho×11.5cm de largo×1cm de espesor) y dos sacos más pequeños (4cm de ancho×11.5cm de largo×1cm de espesor), al saco más grande se le adicionó 15.856 g de resina seca, mientras que a los sacos más pequeños se les adicionó 11.6 g, por lo que cada empaque reactivo contiene 39.01 g de resina, por lo tanto, en un metro lineal de columna reactiva tendremos ocho empaques reactivos y un total de 312.08 g de resina (0.312 kg m⁻¹ de empaque). Cada empaque reactivo contiene un saco central de 5 cm de ancho y en cada lado se adiciona una lámina corrugada de 4.8 cm de ancho, a cada lado de estas laminas se introducen los sacos reactivos de 4 cm de ancho, finalmente a cada lado de estos sacos se introducen láminas de 2.2 cm (Y. Barrón, 2017) [15].

2.5 Empaque no reactivo tipo sándwich.

El empaque no reactivo está construido por pares de láminas con 11.5 cm de altura y con los siguientes anchos: 2.2, 3.3, 4.4, 4.8 y 5.2 cm, estas laminas fueron previamente perforadas, texturizadas y corrugadas. El armado del empaque no reactivo se realiza de manera tal que en el centro del empaque se encuentren ubicadas de forma paralela las láminas correspondientes a un ancho de 5.2 cm, y posteriormente se colocan las siguientes láminas de forma descendente. Los empaques se sujetan y envuelven con dos cinturones de malla del mismo material que los sacos reactivos, cada cinturón se coloca a los extremos del empaque (O. Serrano 2018) [16].

2.6 Descripción del proceso de destilación reactiva.

El estudio experimental se realizó en una Columna de Destilación Reactiva (CDR-01) a nivel laboratorio, a régimen permanente, con diámetro interno de 5.28 cm y altura total de 200 cm construida en acero inoxidable. En el fondo de la columna se instaló un rehervidor (RE-01) tipo termosifón de 55cm de altura con capacidad de 2.160 litros; para su calentamiento se utiliza vapor a baja presión (máx. 6 kg cm⁻²).

En el domo de la columna se instaló un condensador (CO-02) construido en vidrio de 55cm de altura con serpentín y camisa de enfriamiento para obtener un condensado total, utiliza agua helada a 10 °C que pasa primero por el serpentín y posteriormente por la camisa de enfriamiento, el agua fría viaja a contracorriente con respecto al vapor que asciende de la torre. La altura efectiva de la columna empacada es de 1.15m, conformada por diez empaques, seis son empaques no reactivos y cuatro son empaques reactivos. En la zona de agotamiento se instalaron dos empaques no reactivos (0.23m) equivalentes a una etapa teórica. En la zona reactiva se instalaron cuatro empaques reactivos (0.46m) equivalentes a dos etapas teóricas reactivas y, en la zona de enriquecimiento se instalaron cuatro empaques no reactivos (0.46m) equivalentes a dos etapas teóricas. La alimentación del EtOH (alimentación "B") se localiza justo arriba de la zona de agotamiento a temperatura ambiente con una fracción masa de 0.96, la alimentación de AcLac (alimentación "A") se ubica justo arriba de la zona reactiva a temperatura ambiente con un 85 % de pureza.

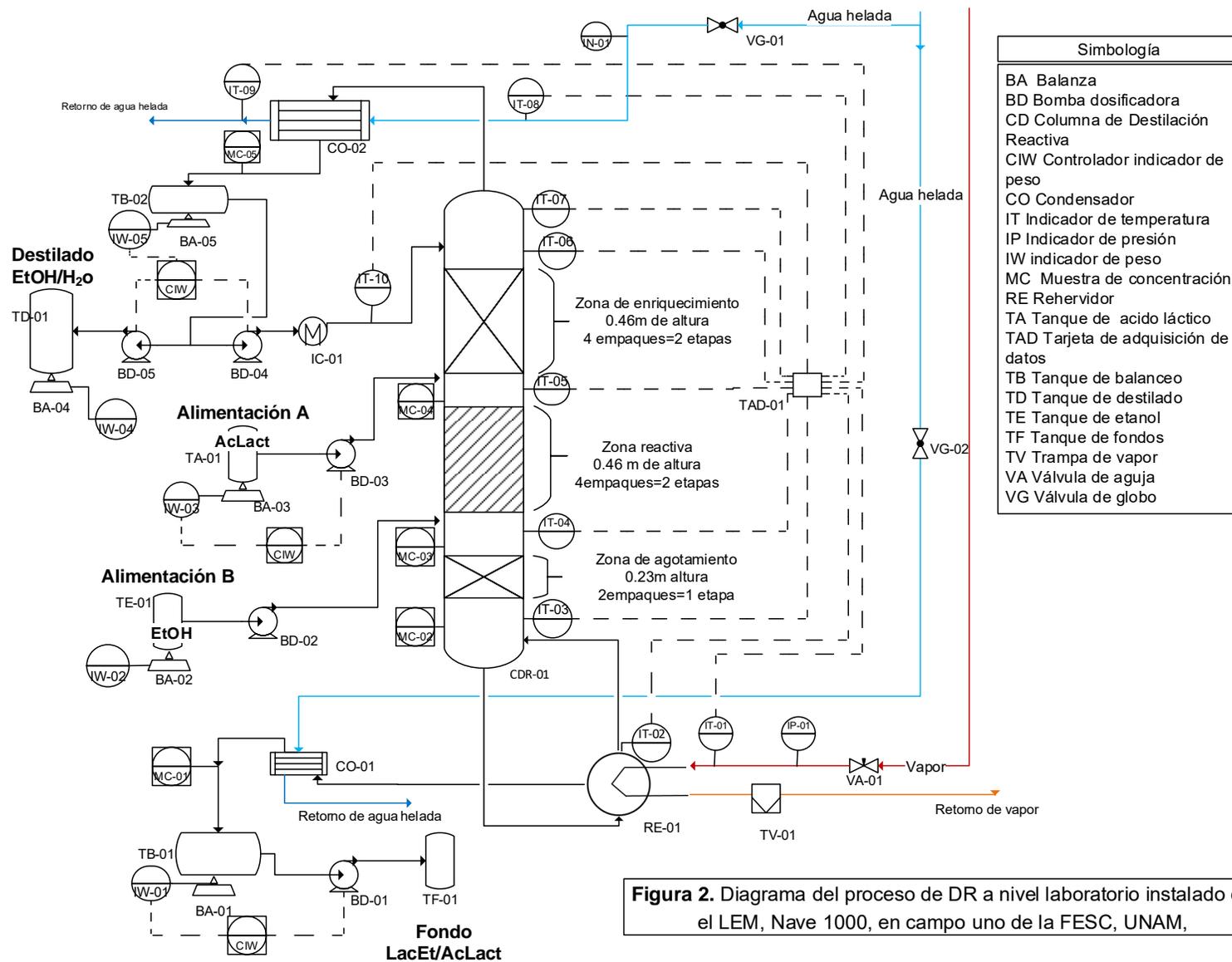


Figura 2. Diagrama del proceso de DR a nivel laboratorio instalado en el LEM, Nave 1000, en campo uno de la FESC, UNAM,

2.7 Instrumentación de la columna de destilación reactiva y otros equipos.

Las lecturas de temperatura a lo largo de la columna, se registran a través de termopares que están colocados en la entrada de la línea de vapor (IT-01), en el líquido del rehervidor (IT-02), justo debajo de la zona de agotamiento (IT-03), a la altura donde se ubica la alimentación B (IT-04), la alimentación A (IT-05), justo donde termina el último empaque de la zona de enriquecimiento (IT-06), en la parte baja del condensador (en la boquilla por donde cae el destilado) (IT-07), en la corriente de reflujo (IT-10), en la entrada (IT-08) y salida del agua helada (IT-09) que pasa por el condensador. Las señales registradas son enviadas a una tarjeta de adquisición de datos (TAD-01), también se conecta una compensación por punta fría que remueve el efecto del voltaje generado en la unión fría del termopar para una medición de la temperatura al interior de la torre. Con el registro de las temperaturas, donde se colocaron los termopares, es posible observar los cambios de temperatura durante el tiempo de experimentación.

Las balanzas de pesada diferencial (BA-01, BA-02, BA-03, BA-04 y BA-05) son conectadas a un concentrador a 8 puertos seriales RS232 que después se conecta a una computadora. Las bombas (BD-01, BD-03, BD-04 y BD-05) se conectan a la (TAD-01) y esta última también se conecta a la computadora. La computadora tiene un programa configurado en el software Labview, mediante el cual se controlan las bombas de los tanques de balanceo de producto de fondo (BD-01), producto de destilado (BD-05), reflujo (BD-04) y la bomba de la alimentación A (BD-03)

La columna esta semiautomatizada a través de cuatro lazos de control que consisten: programa Labview, la tarjeta de adquisición de datos (TAD-01) de national instrument modelo NI usb-6343, cinco bombas de diafragma de desplazamiento positivo (marca Prominent), cinco balanzas que registran el peso en función del tiempo (Ragwad). Las alimentaciones A y B se realizan a través de un lazo de control de retroalimentación que consiste de una balanza, una bomba y el lazo de control en Labview, como valor de consigna se utiliza el flujo másico de alimentación, el tanque donde está almacenado el AcLact (TA-01) es colocado sobre la balanza (BA-03), y el tanque donde se encuentra el EtOH (TE-01) se coloca sobre la balanza (BA-02), las balanzas registran el peso que es retirado por la alimentación a un determinado tiempo, con lo que se obtuvo el flujo másico. Las bombas son programadas manualmente antes de la experimentación, con el propósito de controlar las alimentaciones de los reactivos.

El lazo de control del producto del fondo consistió de un tanque de balanceo (TB-01), una balanza (BA-01) y una bomba (BD-01), como valor de consigna se utiliza un valor de peso, cuando la acumulación de masa de producto del fondo en el

tanque de balanceo (TB-01) alcanza el valor de consigna en peso, el excedente lo retira la bomba (BD-01) y lo envía a el tanque de producto de fondo (TF-01).

El lazo de control del producto de destilado consistió de un tanque de balanceo (TB-02), dos bombas (BD-04 y BD-05), dos básculas (BA-04 y BA-05), el producto de destilado cae en un recipiente de tanque de balanceo (TB-02) que se encuentra sobre una balanza (BA-05) que registra el peso del producto que cae al tanque, el valor de referencia es el peso, una fracción del exceso es retirado por la bomba de reflujo (BD-04), la corriente de reflujo pasa primero por un serpentín de calentamiento para que retorne a la misma temperatura del domo de la columna, mientras que la otra parte se retira por la bomba (BD-05) al tanque de producto de destilado (TD-01).

2.8 Operación de la columna de destilación reactiva.

Los reactivos EtOH (TE-01) y AcLac (TA-01) se cargan en recipientes colocados sobre balanzas (BA-02 y BA-03, respectivamente) que registran el cambio de peso en función del tiempo. Se verifica en la computadora que las cinco balanzas (Ragwad), las cinco bombas de diafragma (Prominent), la tarjeta de adquisición de datos (DAT de NI) y condensador de puertos RS232 se encuentren operando. Se abre el programa de instrumentación y control cargado en el software Labview y, se realiza una prueba para comprobar que todos los aparatos (bombas, balanzas) se encuentren correctamente conectados, si no hay errores de comunicación se corre el archivo.

Enseguida se abre las válvulas de paso VG-01 y VG-02 para hacer circular el agua helada por el condensador (CO-02) ubicado en el domo de la columna y por el serpentín de enfriamiento del producto del fondo (CO-01), durante la experimentación el flujo de agua helada se reajusta manualmente hasta obtener un flujo estable. A continuación se purga la línea de vapor por medio de la válvula de purga, se abre gradualmente la válvula de paso del vapor (VA-01) para que circule por el serpentín del hervidor, la válvula de servicio de vapor (VA-01) se ajusta de forma manual hasta obtener la tasa de calor deseada. En el momento que se inicia el calentamiento de la mezcla del hervidor, se observa en el archivo de Labview el avance del frente de vapor a través del incremento de temperatura a lo largo de la torre, cuando el vapor de la mezcla comienza a subir a la zona reactiva es cuando se hace operar la bomba (BD-02) de la alimentación "B" (EtOH) así cuando el vapor a avanzado hasta llegar al final de la zona reactiva, es cuando se comienza la alimentación "A" (AcLac). La suma de las dos alimentaciones de los reactivos es de 1 kg h^{-1} , por lo que mediante el peso registrado en las balanzas sobre las que se encuentran los reactivos, se toma el tiempo en que tarda en alimentarse una cierta

cantidad de masa, para después sumar las alimentaciones y asegurarse de que sea de 1 kg h^{-1} , de no ser así se ajusta las alimentaciones de la bomba aumentando o disminuyendo la frecuencia, es decir, los golpes que da la bomba para succionar y expulsar el reactivo.

Una vez que empezó a caer el condensado en el tanque de balanceo de destilado (TB-02), la boquilla ubicada en la parte inferior del tanque de balanceo (TB-02) está conectada a una "T" de vidrio, de uno de los extremos de la "T" la bomba (BD-04) succiona la corriente de reflujo que es bombeada hacia un intercambiador de calor (IC-01) de serpentín construido de vidrio, el cual está conectado a un termostato que eleva la temperatura del reflujo a 72°C , temperatura a la que se encuentra la torre en el domo de la columna, del otro extremo de la "T", otra bomba (BD-05) succiona producto que después lo envía al tanque de producto de destilado (TD-01), el cual se encuentra sobre una balanza (BA-04) para registrar los cambios de peso en función del tiempo y de este modo obtener el flujo másico de destilado.

El producto del fondo se recolecta en un segundo tanque de balanceo (TB-01) pero antes pasa por un intercambiador de calor (CO-01) de serpentín por donde circula agua helada que disminuye la temperatura de la corriente del producto del fondo, para después ser bombeado (BD-01) hacia el tanque de almacenamiento del producto de fondos (TF-01), el (TB-01) está situado sobre una balanza (BA-01) que registra los cambios de peso en función del tiempo y de este modo obtener el flujo másico de fondos.

Tanto el tanque de balanceo del producto de destilado (TB-02), así como el tanque de balanceo del producto de fondo (TB-01), cuentan con una boquilla en la parte superior, de donde una manguera conduce los vapores desprendidos de los tanques de balanceo, hacia la entrada del condensador ubicado en el domo de la columna.

Cuando las temperaturas, en la entrada de la línea de vapor (IT-01), en el líquido del rehervidor (IT-02), justo debajo de la zona de agotamiento (IT-03), a la altura donde se ubica la alimentación B (IT-04), a la altura de la alimentación A (IT-05), justo donde termina el último empaque de la zona de enriquecimiento (IT-06), y en la parte baja del condensador (en la boquilla por donde cae el destilado) (IT-07) han alcanzado un estado estable, en ese instante se toman muestras de la mezcla de reacción, provenientes de la línea de producto de fondos (MC-01), debajo de la zona de agotamiento (MC-02), a la altura de la alimentación B (MC-03), a la altura de la alimentación A (MC-04) y en la línea del condensado (MC-05) proveniente del condensador (CO-02), para determinar el perfil de concentración.

Una vez que se comprobó el estado estable de la columna a través de las lecturas de los perfiles de temperatura y balance de materia global, se procede al paro de la operación de la columna, primero se cierra la válvula de vapor (VA-01), el termostato de la corriente de reflujo, así como las bombas que se encargan de la

alimentación B (BD-02) y A (BD-03), posteriormente cuando la temperatura del domo alcanza un valor de 60 °C, se suspenden la recirculación del agua helada del condensador (CO-02) y las bombas de reflujo (BD-04) y destilado (BD-05). Cuando la temperatura del termopar debajo de la zona de agotamiento (IT-03) alcanza un valor de 60 °C, se cierra la circulación del agua helada del serpentín de enfriamiento del producto de fondo (CO-01), se desconecta la bomba de producto de fondos (BD-01), después de eso se cierra el programa.

CAPITULO 3

3. Resultados y Discusión.

En esta sección se presentan los resultados y la discusión de los mismos, el capítulo está conformado por tres experimentos que se realizaron en la columna de destilación reactiva, cada experimento corresponde a una condición diferente de reflujo, el objetivo fue encontrar el procedimiento más adecuado para que la CDR alcanzara el estado estable de operación.

3.1 Experimento (E.1).

Este primer experimento denominado E1 sirvió para determinar si la línea de servicio de vapor era suficiente y adecuada para el funcionamiento de la columna. La línea de vapor tenía una válvula (VA-01), un regulador de presión de 4 kg cm^{-2} ($\sim 4.0 \text{ bar}$) y una trampa de condensados (TV-01) con su respectiva línea de purga. Por consiguiente, la válvula (VA-01) de la línea de vapor es nuestro volante para hacer que la CDR alcance de forma suave un estado estable de operación.

En el experimento E1 se alimentó 0.529 kg h^{-1} de AcLac y 0.471 kg h^{-1} de EtOH, obteniendo un flujo másico total de reactivos de 1 kg h^{-1} y una relación molar de alimentación (EtOH/AcLac) igual a 2:1, la relación de reflujo se ajustó a 0.2 y el flujo de agua helada se mantuvo en 0.23 gpm. Al realizar el primer experimento en la torre de destilación reactiva no se tenía inicialmente la mezcla al interior del rehervidor, por lo tanto se cargó el rehervidor con una mezcla molar 2:1 de EtOH/AcLac, alimentando la columna con los reactivos EtOH y AcLac y servicio de vapor de manera simultáneamente.

En la Figura 3 se observa el comportamiento de las diferentes temperaturas de la mezcla de reacción de la torre con respecto al tiempo. Se puede notar que la T.vap (IT-01) inmediatamente comienza a aumentar, debido a que el calor del vapor de agua se transfiere a la mezcla del hervidor por medio del serpentín, la cual se calienta hasta el punto en que empieza a generar vapor que asciende por la columna, hecho que se ve reflejado por el aumento de temperaturas en las siguientes alturas al interior de la columna, la T.h (IT-02) se encuentra a -0.3 m de T.1 (IT-03) que es el punto de referencia, T.2 (IT-04) se encuentra a 0.24m, T.3 (IT-05) se ubica a 0.68m, T.4 (IT-06) se localiza a 1.12m, T.cond (IT-07) está a 1.30m. En las primeras 0.5 horas la válvula (VA-01) se abrió al 100% y la T.vap aumentó muy rápidamente, entonces se decidió cerrar parcialmente la válvula de vapor (VA-01) para evitar que la columna se sobrecalentara. En el intervalo de 0.5 a 1.0 hora las temperaturas descendieron drásticamente, por lo tanto se decidió nuevamente

abrir la apertura de la válvula (VA-01) y, en intervalo de 1.0 a 1.3 horas, se observó nuevamente un aumento rápido en la temperatura T.vap (IT-01), y se cerró parcialmente la válvula.

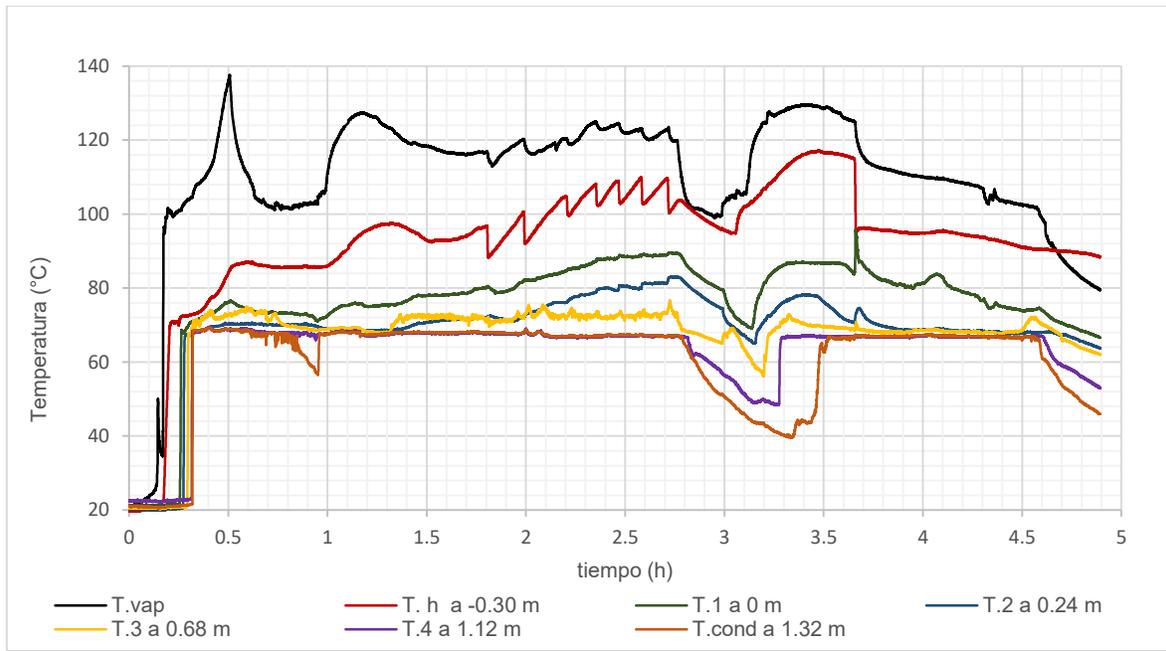


Figura 3: Temperatura en función del tiempo a diferentes alturas de la torre (E.1).

En el intervalo de 1.5 a 2.8 horas se decidió aumentar la apertura de la válvula (VA-01) de forma gradual hasta una apertura del 100%, motivo por el cual se observan oscilaciones en el aumento de las temperaturas. De 2.8 a 3.1 horas se observa una disminución drástica en las temperaturas (T.vap, T.h, T.1, T.2, T.3, T.3, T.4 y T.cond) las cuales no se debieron a un cierre parcial de la válvula, sino probablemente a que en la línea de vapor se acumuló condensados de vapor de agua que no retorna hacia la caldera y que causa un enfriamiento del vapor en la línea. De 3.1 a 3.5 horas el sistema se recupera de nuevo y en el intervalo de 3.5 a 3.7 horas se tomaron muestras (MC-01, MC-02, MC-03, MC-04 y MC-05) para obtener un perfil de composición y conocer el estado de operación de la CDR. Por último, en el periodo de 3.5 a 4.6 horas no se pudo continuar con el experimento porque la carga de presión de vapor en la caldera estaba disminuyendo, motivo por el cual a las 4.6 horas se inició el paro de la columna.

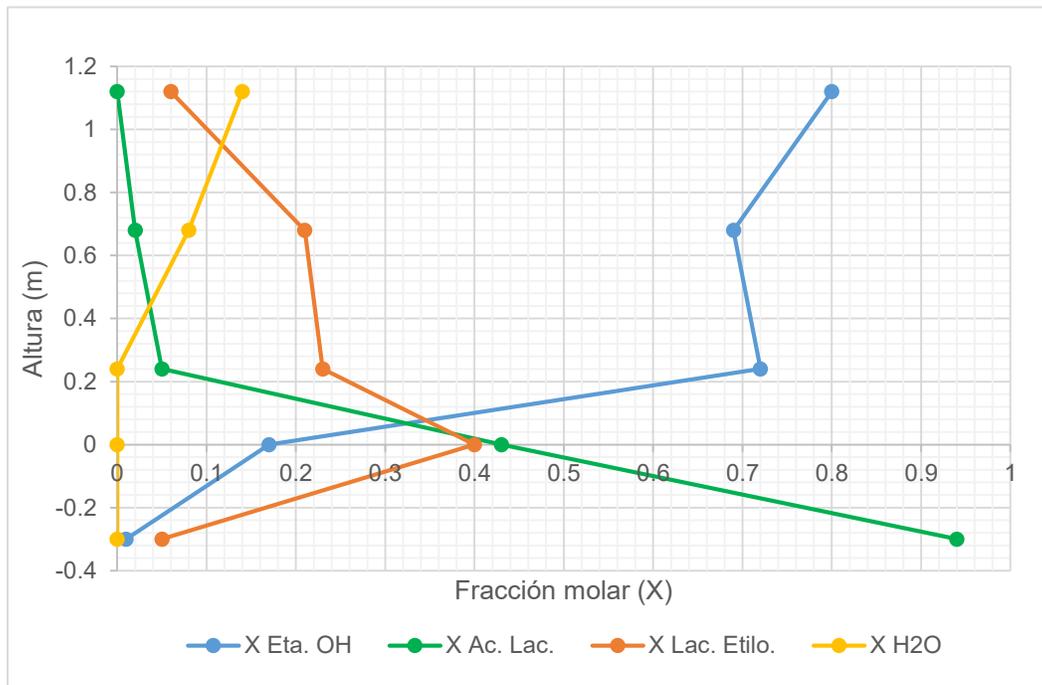


Figura 4: Perfil de composición a lo largo de la CDR registrado de 3.5 a 3.7 horas de operación (Exp. E1).

En la Figura 4 se reporta el perfil de composición (MC-01, MC-02, MC-03, MC-04 y MC-05) de la CDR registrado de 3.5 a 3.7 horas de operación.

En el perfil de composición se observa que en la parte del fondo (MC-01) hay una alta concentración de AcLac ($X=0.94$) y una muy baja concentración de LacEt ($X=0.05$), mientras que en el domo de la columna (MC-05) se encontró una alta concentración de EtOH ($X=0.80$) cercana al punto azeotrópico con el agua ($X=0.14$) con una concentración de LacEt ($X=0.06$), Esta información indica que prácticamente no existió una considerable conversión de reactivos hacia productos, posiblemente debido a las bajas temperaturas que se alcanzaron al utilizar una válvula reguladora de 4 kg cm^{-2} , que no permitió utilizar la máxima capacidad térmica del vapor de caldera. Por lo que se puede inferir que bajo estas condiciones térmicas, principalmente predomina el proceso de separación.

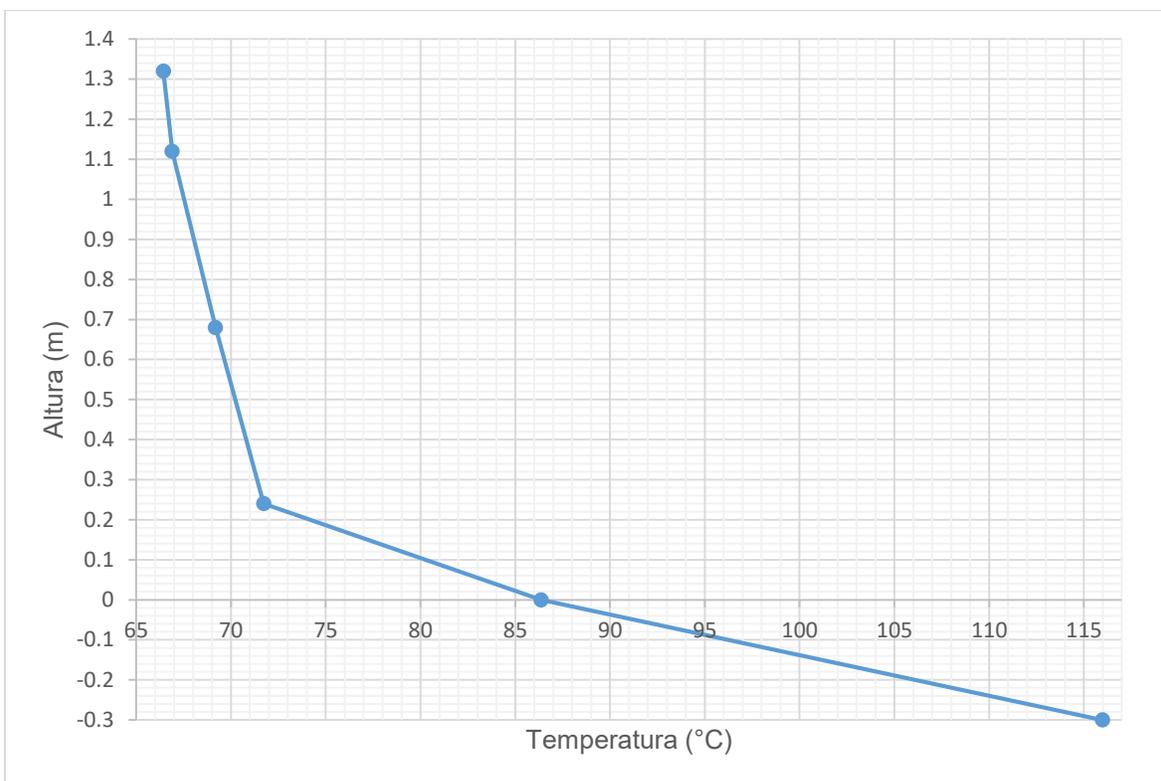


Figura 5: Perfil de Temperatura a lo largo de la columna a 3.6 horas (E. 1).

En la Figura 5 se presenta el perfil de temperatura a lo largo de la columna, el eje X representa la temperatura en °C, mientras que el eje Y representa la altura de la columna. Se observa que el punto con mayor temperatura se ubica a -0.30m que es la temperatura del hervidor (IT-03)=115.9 °C y la temperatura más fría corresponde a una altura de 1.32m donde se encuentra la T.con (IT-07)=66.4 °C. Por otro lado, en la zona de reacción, entre 0.24 a 0.68m, el intervalo de temperaturas fue (IT-04)=71.7 a (IT-05)=69.19°C, estas temperaturas están alejadas de la temperatura óptima de reacción (80 a 90 °C de estudios de cinética de reacción realizados por Picco, G. 2017 [17]) motivo por el cual no existió una alta conversión de reactivos hacia productos. En este mismo sentido, el vector composición del producto de fondo (MC-01) es muy rico en AcLac ($X=0.94$), por lo tanto para calentar la mezcla del fondo por lo menos se debió alcanzar una temperatura arriba de 122 °C que es la temperatura del punto de ebullición del AcLac, y la temperatura del fondo de la columna fue de 115.9 °C provocando que el reactivo limitante se acumulará en el fondo y no en la zona de reacción.

Al finalizar el experimento E1 se obtuvo información muy valiosa: a) se comprobó que el esquema de instrumentación y control de la columna permite trabajar la CDR en modo continuo, b) el suministro de calor que proporciona la caldera a una presión de 6 kg cm⁻², es suficiente para calentar la mezcla de reacción a los valores requeridos (140 a 160°C), c) No se requiere una válvula reguladora porque

prácticamente se utilizará toda la carga térmica que suministra la línea de vapor y d) se requiere que la caldera no baje su presión de vapor a valores menores de 5.5 kg cm^{-2} .

3.2 Experimento (E2)

El segundo experimento denominado E2 sirvió para verificar si al quitar la válvula reguladora y abrir la válvula (VA-01) al 100% de abertura, así como mantener una presión de vapor de 5.5 kg cm^{-2} en la caldera, se alcanzaba una mayor temperatura en el hervidor y en la zona de reacción, mejorando la conversión de reactivos hacia productos. En este experimento se utilizó una alimentación de EtOH de 0.453 kg h^{-1} , mientras que la alimentación de AcLac fue de 0.547 kg h^{-1} (carga total de 1 kg h^{-1} y relación molar 2:1), la relación de reflujo que se utilizó fue de 1.52, el objetivo fue observar la influencia de esta variable sobre el funcionamiento de la CDR. El flujo de agua helada usado en el condensador ubicado en el domo de la columna y por el serpentín de enfriamiento del producto del fondo se mantuvo en 0.22 gpm .

En la Figura 6 se reporta el comportamiento de las temperaturas (T.vap, T.h, T.1, T.2, T.3, T.3, T.4 y T.cond) a lo largo de la columna como función del tiempo de operación, debido a que la válvula reguladora se eliminó de la línea de alimentación de vapor, la T_{vap} (IT-01) aumento hasta $150 \text{ }^\circ\text{C}$, la temperatura del hervidor, T_h (IT-02) alcanzó un valor de $128.8 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el intervalo de temperaturas en la zona de reacción fue T₂(IT-04)= $74.7 \text{ }^\circ\text{C}$ y T₃(IT-05)= $78.8 \text{ }^\circ\text{C}$ y la T₄(IT-06) fue de $74 \text{ }^\circ\text{C}$.

En este experimento se puede observar claramente las mejoras obtenidas al eliminar la válvula reguladora, operar la CDR con un 100% de apertura de la válvula (VA-01) y con una carga de presión de vapor no menor a 5.5 kg cm^{-2} . Sin embargo, durante la experimentación se observan oscilaciones periódicas y con amplitud constante (cada 0.4 horas), este comportamiento está relacionado con el valor de consigna de 5.5 kg cm^{-2} establecido para el funcionamiento y paro de la caldera, por lo tanto, cuando la caldera perdía presión menor a 5.5 kg cm^{-2} se encendía y cuando llegaba a su máxima capacidad 6.0 kg cm^{-2} se apaga. Un aspecto importante de resaltar del experimento E2, es que la temperatura T₂ (IT-04) es menor que la temperatura T₃ (IT-05), debería ser al contrario, la explicación de este comportamiento se debe a que ambos reactivos se alimentan a temperatura ambiente y en el punto donde se alimenta el EtOH (T₂) se mezcla con el AcLac que proviene del punto T₃, causando un descenso de temperatura. Observando de forma minuciosa en el tiempo de 2.34 horas la temperatura T₂ empieza hacer ligeramente más grande que T₃, tal como debía esperarse, por consiguiente, el experimento E2 no alcanzó el estado estable de operación, desafortunadamente el experimento se detuvo a las 2.58 horas de operación.

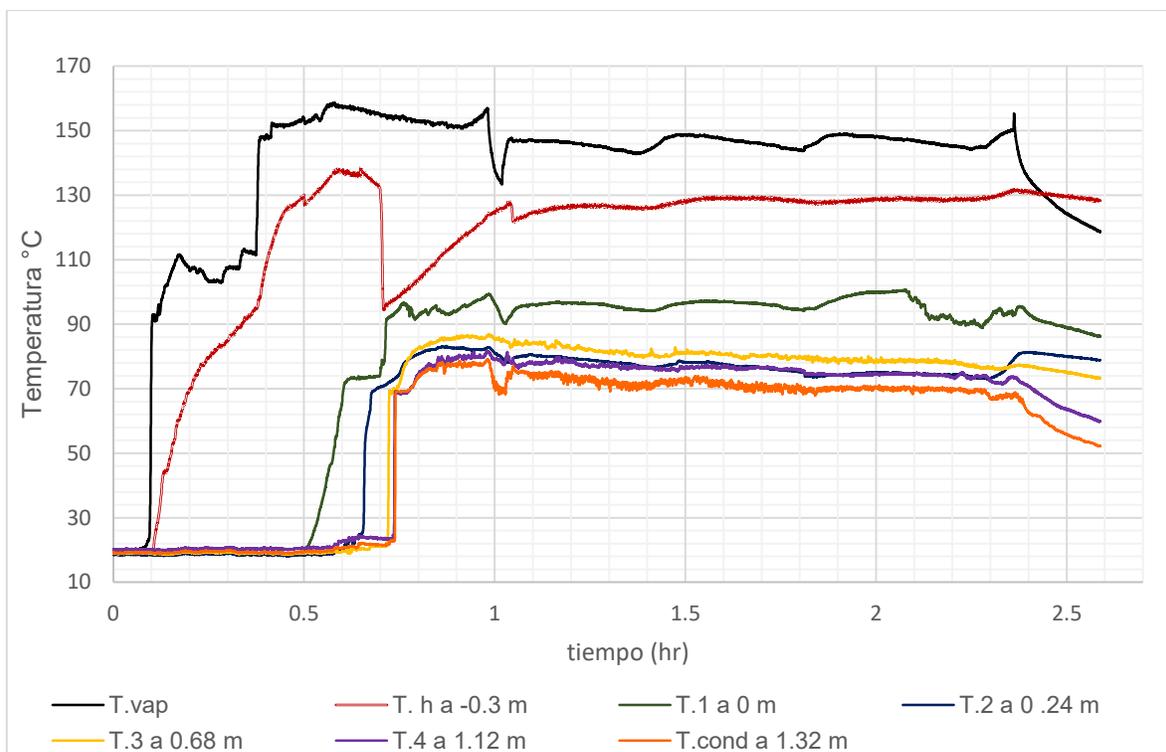


Figura 6: Temperatura en función del tiempo a lo largo de las diferentes alturas de la torre (E.2).

En el Exp. E2 solo se tomaron muestras provenientes del destilado (MC-05) y de los fondos (MC-01), debido a que el objetivo era observar el comportamiento de las temperaturas dentro de la columna, las muestras se tomaron a las 2 horas de operación. Una forma rápida de evaluar el funcionamiento de la columna es a través de conocer las composiciones de los productos de fondo y domo. En la Tabla 1 se muestran los vectores composición de las corrientes del producto del fondo y de destilado

TABLA 1 Vectores composición de las corrientes de fondo y destilado a 2 horas de operación.

MUESTRA	$X_{\text{Eta. OH}}$	$X_{\text{Ac. Lac.}}$	$X_{\text{Lac. Etilo.}}$	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	X_{totales}
DESTILADO A 1.12M	0.512	0.000	0.032	0.456	1
FONDO A -0.3M	0.011	0.848	0.141	0.000	1

El vector composición del producto de fondo (MC-01) indica que hay una fracción molar de LacEt de 0.141, este valor es ligeramente mayor al encontrado en el Exp. E1, pero no lo suficiente para considerar un valor aceptado como pureza deseada. Al parecer este valor bajo de pureza se debe a que en la zona de reacción la temperatura no sobrepasó la temperatura de 80 °C (ver Fig. 7), obteniéndose una

conversión baja de reactivos hacia productos. Como se mencionó anteriormente, esto se debe a que ambos reactivos se alimentan a temperatura ambiente y en el punto donde se alimenta el EtOH (T2) se mezcla con el AcLact que proviene del punto T3, el cual tiene un punto de ebullición más alto que el EtOH, causando un descenso de temperatura.

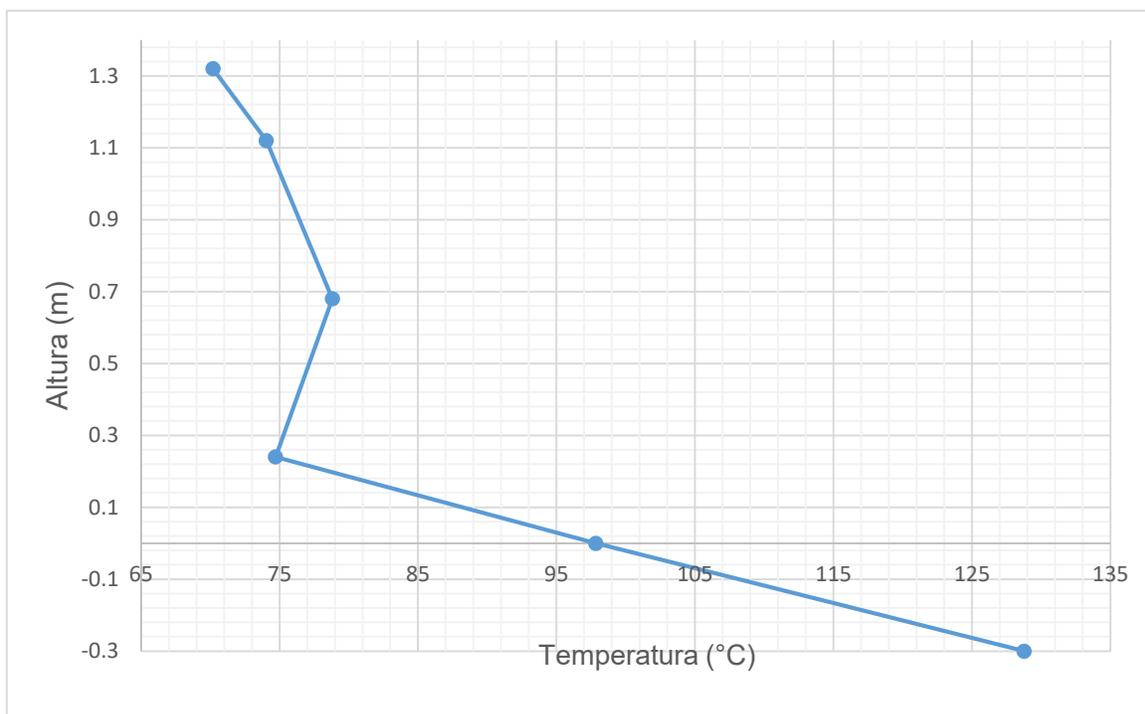


Figura 7: Perfil de Temperatura a lo largo de la columna a 2.1 horas (E. 2)

3.3 Experimento (E3)

De acuerdo con los resultados obtenidos en el experimento E2, se observó que la metodología implementada era adecuada y que simplemente el experimento necesitaba más tiempo para alcanzar el estado estable de operación. Por lo tanto, el experimento tres (E3) se realizó bajo las mismas condiciones del experimento E2, pero operando la columna por más tiempo, el Exp E3 fue exitoso y se alcanzó el estado estable de operación.

En la Figura 8 se muestran los cambios de temperatura en función del tiempo de operación de la CDR, El Exp. E3 se inició con la mezcla final del rehervidor obtenida del Exp E2, la mezcla se calentó por 0.5 horas, a partir de este tiempo se empezaron a alimentar los reactivos.

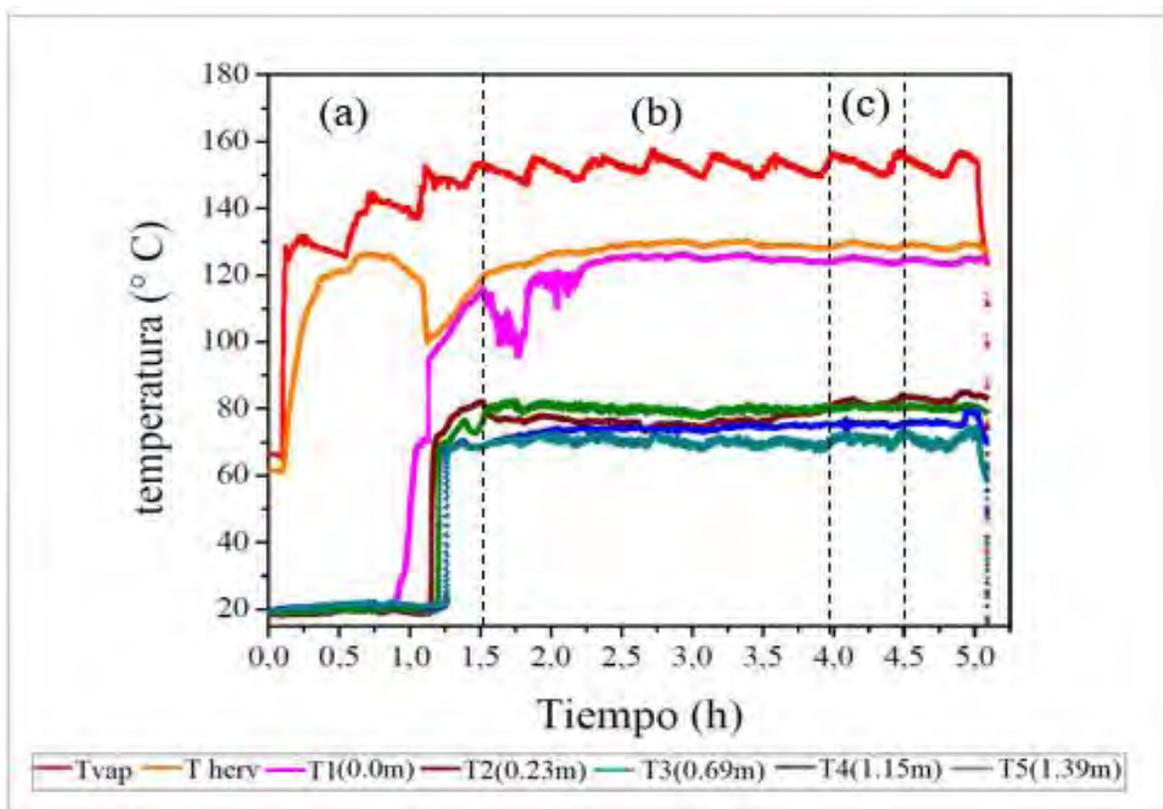


Figura 8: Temperatura en función del tiempo a lo largo de diferentes alturas en el interior de la torre CDR-01(E.3).

La sección (a) se considera la etapa de arranque y, se observa que en el momento que se adicionan los reactivos, la temperatura del hervidor (T_h) empieza a disminuir y la T1 (IT-03) se incrementa indicando que el vapor de la mezcla ya ha comenzado a subir por la torre, después de unos minutos las temperaturas de las demás zonas también comienzan a subir. La zona (b) es la etapa de transición, en donde se observa que en el tiempo de 4.0 horas la temperatura T2 empieza a ser mayor que la temperatura T3, indicativo de que la CDR está por alcanzar el estado estable de operación. En la zona (c) la columna alcanzó el estado estable de operación, en el intervalo de tiempo de 4.5 a 5.0 horas se tomaron las lecturas de los perfiles de temperatura (IT-02, IT-03, IT-04, IT-05, IT-06 y IT-07) así como las muestras (MC-01, MC-02, MC-03, MC-04 y MC-05) a lo largo de la columna para determinar el perfil de composición. Después de tomar las muestras del perfil de composición, se inició el paro de operación de la CDR.

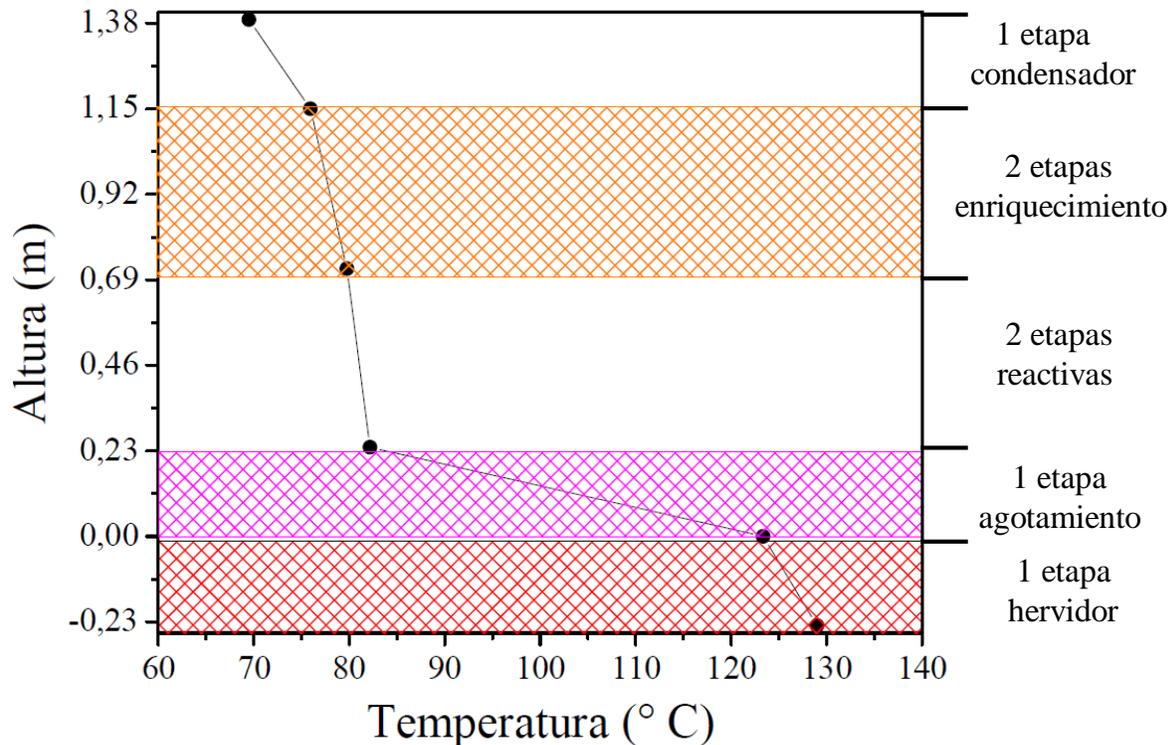


Figura 10: Perfil de Temperatura a lo largo de la columna a 4.25 horas (E. 3).

En el Exp.E.3 el programa se configuró para registrar los flujos másicos del producto de fondos, destilado, así como de los reactivos (EtOH y AcLac) por lo que solo en el experimento 3 se tiene una gráfica del comportamiento de los flujos másicos en función del tiempo, en la sección (a) a las 0.25 horas de operación se inicia con la alimentación de los reactivos (EtOH y AcLac) posteriormente en un tiempo de 0.5 horas se observa la presencia de flujo másico en la zona de destilado y fondos, En la sección (b) en un tiempo de 1.25 horas se aprecia un aumento significativo en la producción de destilado en comparación con el producto de fondos. Dentro de esta misma sección podemos notar que los flujos tanto del destilado como el de fondos no se mantuvieron constantes a lo largo del tiempo, esto indica que la carga térmica tampoco lo fue, ya que como se mencionó anteriormente no fue posible regular la alimentación de vapor, finalmente en la sección (C) se alcanza el estado estable, por ello en un tiempo de 4 horas se realizó el muestreo para el análisis del mismo, trayendo como consecuencia la disminución del flujo másico de ambas corrientes. En un tiempo de 4.5 horas se detuvo la operación de la torre, lo que provoca la desaparición de flujo de destilado y el aumento del flujo másico en fondos (ver figura 11).

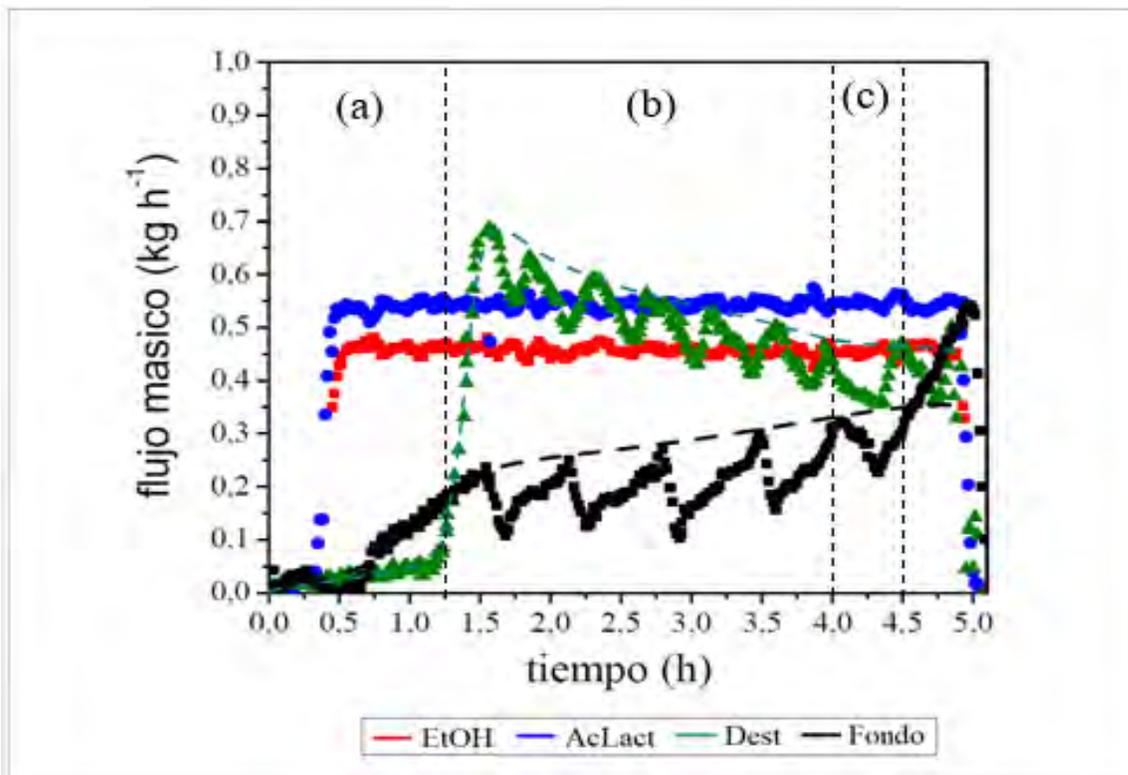


Figura 11: Flujos másicos en función del tiempo (E. 3).

CONCLUSIONES

En la presente tesis se llevó a cabo el estudio experimental de la esterificación de LacEt mediante una CDR, para ello se realizó un total de 3 experimentos, en los cuales se modificaron variables como la carga térmica y la relación de reflujo, con el objetivo de obtener la mayor pureza de LacEt. A partir de los dos primeros experimentos se encontraron las condiciones más favorables para obtener una mayor concentración de LacEt. En el Exp. E.1 se encontró que la carga térmica alimentada a la torre no era suficiente debido a las bajas temperaturas al interior de la misma, encontrando un intervalo de temperatura que va de 71.7 a 69.19°C en la zona reactiva, en esta zona predomina el proceso de separación siendo que la temperatura óptima de reacción corresponde de 80 a 90 °C. En este caso al no alcanzar la temperatura óptima de reacción dentro de la columna no se alcanzó el rendimiento esperado por lo que nos llevó a realizar una segunda experimentación. En el Exp.2 se presentó una mejora en la obtención de LacEt (de $X=0.05$ en el Exp. E.1 a $X=0.141$ correspondiente al Exp. E.2), sin embargo el tiempo de reacción (2.8 horas) no fue suficiente para que el sistema llegara al estado estable, por lo que en la Exp. E.3 se dejó transcurrir el tiempo (4.5 horas) hasta observar que la T.2 fuera mayor a la T.3 indicando que la columna había alcanzado el estado estable de operación. Finalmente, en la última experimentación es donde se obtuvo una mayor concentración de LacEt($X=0.8$).

REFERENCIAS

- [1] PEREIRA, C.S.M., Silva, V.M.T.M., Rodrigues, A.E., "Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review. Green Chem. 13, 2658–2671, 2011.
- [2] CAREY Francis A., "Química orgánica", 6 ed., M.c GRAM HILL, México 2006, 1243p.
- [3] McMURRY, John, "Química orgánica", 7ed. CENGAGE, 2008, 1348 p.
- [4] LUNELLI, B.H., Morais, E.R., Maciel, M.R.W., Filho, R.M., "Process Intensification for Ethyl Lactate Production Using Reactive Distillation", Chemical Engineering Transactions 24, 823–828, 2011.
- [5] WADE, Leroy, "Química orgánica, Volumen I", 7 ed., PEARSON EDUCACIÓN, México 2011, 744 p.[6]KOMESU A., Figueroa, J.E.J., Rios, L.F., Martinez, P.F.M, Lunelli, B.H., Oliveira, J.A.R., Filho, R.M., Maciel, M.R.W., "Evaluation of Operational Parameters for Ethyl Lactate Production Using Reactive Distillation Process", Chemical Engineering Transactions. 43, 2283-9216, 2015.
- [7] CARDONA, A. C.U., L.J. López G., F. E. López S.F.E., "Separación de ácido láctico por destilación reactiva", Universidad EAFIT, 40, 135, 2004. Pp. 40-53.
- [8] PEREIRA, C.S.M., Zabka, M., Silva, V.M.T.M., Rodrigues, A.E., "A novel process for the ethyl lactate synthesis in a simulated moving bed reactor (SMBR)", Chemical Engineering Scienc, 64, 3301 – 3310, 2009.
- [9] CABALLO, M. L., Vargas, W.L., "Unidades de transformación multifuncional: un reto del futuro próximo en el desarrollo de la Ingeniería Química", Ingeniería e investigación, 51, 0120-5609,2002.
- [10] www.bdigital.unal.edu.co/2358/9/johnalexanderposadaduque.2008_Parte9.pdf [consultado el 12 Octubre 2017]
- [11] SUMAN, T., Sanjay M., "Chemical Engineering and Processing: Process Intensification", Chemical Engineering and Processing", 48, 927–937, 2009
- [12] SÁNCHEZ, C.F.J., Rodríguez, N.G., "Esterificación", Ingeniería química, 33. 2248-8723,1996.
- [13]Asthana N., A. Kolah, D. T. Vu, C. T. Lira and D. J. Miller, "A Continuous Reactive Separation Process for Ethyl Lactate Formation", Organic Process Research & Development, 9, 599-607, 2005.

- [14] Gao J., X. M. Zhao, L. Y. Zhou and Z. H. Huang, "Investigation of ethyl lactate reactive distillation process", *Chemical Engineering Research and Design*, 85(4 A): 525-529, 2007.
- [15] BARRÓN Sánchez, Mónica Yadira (2017), Construcción y caracterización de un empaque estructurado catalítico tipo katapak-sp 11 para la columna de destilación reactiva escala laboratorio instalada en la nave 1000, México, Tesis (Ingeniero Químico), UNAM, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.
- [16] SERRANO Schaub, Ottmar Gregorio (2018) Construcción, instrumentación y caracterización de una columna de destilación reactiva escala laboratorio, México, Tesis (Ingeniero Químico), UNAM, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.
- [17] Geovanni Picco Ramírez. (2017) Estudio cinético de la hidrólisis de lactato de etilo catalizada por una resina de intercambio iónico Dowex-50, México, Tesis (Lic. Químico industrial.), UNAM, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.