

**AUMENTO DE LA RESISTENCIA TÉRMICA DE UNA ESTRUCTURA
ACIDOSULFÓNICA PARA LA OBTENCIÓN DE ACETATO DE N-BUTILO POR
DESTILACIÓN REACTIVA**

JOHN ALEXANDER POSADA DUQUE

Ingeniero Químico

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MANIZALES

FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA-INGENIERÍA QUÍMICA

Agosto de 2008

**AUMENTO DE LA RESISTENCIA TÉRMICA DE UNA ESTRUCTURA
ACIDOSULFÓNICA PARA LA OBTENCIÓN DE ACETATO DE N-BUTILO POR
DESTILACIÓN REACTIVA**

JOHN ALEXANDER POSADA DUQUE

Ingeniero Químico

Email: japosadad@unal.edu.co

Tesis de Maestría en Ingeniería- Ingeniería Química

Director

ÓSCAR HERNÁN GIRALDO OSORIO

Químico, Ph.D.

Co-Director

CARLOS ARIEL CARDONA ALZATE

Ingeniero Químico, M.Sc., Ph.D.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MANIZALES

FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA-INGENIERÍA QUÍMICA

Agosto de 2008

*a mi madre Olga Lucía Duque por su sincero apoyo,
y porque su sacrificio más que un motivo de inspiración,
es un ejemplo digno de admirar.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a los profesores Óscar Hernán Giraldo Osorio y Carlos Ariel Cardona Alzate, quienes guiaron el curso de esta tesis de maestría. A ellos les quiero agradecer nuevamente porque me permitieron hacer parte de sus grupos de investigación, además por su ayuda y constante apoyo durante la realización de este trabajo.

Muy respetuosamente quiero agradecer al comité evaluador de la presente tesis de maestría, Dr. Rogelio Ocampo Cardona, M.Sc. Héctor Jairo Osorio Zuluaga y M.Sc. Álvaro Gómez Peña, por su tiempo y valiosas sugerencias.

A las entidades y a los grupos académicos que permitieron llevar a conclusión este trabajo:

- La Dirección de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales DIMA, por la financiación realizada.
- El Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, por los análisis de difracción de rayos X.
- El Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, por los análisis termogravimétricos.
- El Laboratorio de Microscopia Avanzada de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, por los análisis de microscopia electrónica de barrido.
- El Laboratorio de Análisis Instrumental de la Universidad del Quindío, por los análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

Deseo manifestar profundos agradecimientos a los integrantes del Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. A Nayda Patricia Arias, Jhon Mauricio Aguirre, Mauricio Ríos y de forma especial a María Eugenia Becerra, por las significativas contribuciones y discusiones en torno al trabajo realizado.

También quiero agradecer a mis compañeros de universidad, a quienes respeto profundamente y considero realmente unos amigos, Jorge Iván Rossero, Jorge Andrés Moncada, Luís Eduardo Rincón y Óscar Darío Hernández. Por la importante colaboración realizada durante el desarrollo de esta tesis de maestría.

A mi madre Olga Lucía Duque y a mi hermana Natalia Mejía, quiero expresarles mi total gratitud por el constante ánimo y apoyo que me ofrecieron desde el inicio de este trabajo.

A todas las personas que desde su posición colaboraron durante el desarrollo de esta tesis.

TABLA DE CONTENIDO

PRIMERA PARTE

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE SÍLICAS MESOPOROSAS NANOESTRUCTURADAS FUNCIONALIZADAS CON LA ESTRUCTURA ÁCIDO SULFÓNICA

1.	ANTECEDENTES Y GENERALIDADES.....	1
1.1	Introducción.....	1
1.2	El Proceso Sol-Gel.....	4
1.3	Química del Proceso Sol-Gel.....	5
1.3.1	Precursores de Sales Inorgánicas.....	5
1.3.2	Precursores de Alcóxido.....	5
1.4	Sílicas Mesoporosas Nanoestructuradas.....	8
1.4.1	Surfactantes Iónicos.....	10
1.4.1.1	Surfactantes Catiónicos.....	11
1.4.1.2	Surfactantes Aniónicos.....	11
1.4.2	Surfactantes no-Iónicos.....	11
1.4.3	No-Surfactantes Neutros.....	13
1.5	Compuestos Híbridos Orgánico-Inorgánico.....	13
1.6	Sílicas Mesoporosas Nanoestructuradas y Funcionalizadas.....	15
2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	23
2.1	Introducción.....	23
2.2	Materiales.....	23
2.2.1	Materiales para Síntesis de MCM-41 y MCM-48.....	23
2.2.2	Materiales para Síntesis de Síntesis de SBA-15.....	24
2.2.3	Materiales para Síntesis de HMS.....	24
2.2.4	Materiales para Funcionalización por Grafting.....	24

2.4.7	Extracción de Surfactante.....	35
2.4.8	Oxidación de Mesofases Funcionalizadas.....	35
2.4.9	Prueba de Actividad Catalítica.....	35
2.4.10	Determinación de Concentración de Ácido Acético por Titulación..	36
3.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	37
3.1	Introducción.....	37
3.2	Caracterización de MCM 41.....	38
3.2.1	Difracción de Rayos X, XRD.....	38
3.2.2	Infrarrojo con Transformada de Fourier, FT-IR.....	43
3.2.3	Análisis Térmico TGA y DTG.....	46
3.2.4	Microscopía Electrónica de Barrido, SEM-EDS.....	50
3.2.5	Discusión de la Síntesis y Funcionalización.....	54
3.3	Caracterización de MCM-48.....	55
3.3.1	Difracción de Rayos X, XRD.....	55
3.3.2	Infrarrojo con Transformada de Fourier, FT-IR.....	60
3.3.3	Análisis Térmico TGA y DTG.....	62
3.3.4	Microscopía Electrónica de Barrido, SEM-EDS.....	65
3.3.5	Discusión de la Síntesis y Funcionalización.....	68
3.4	Caracterización de SBA-15.....	70
3.4.1	Difracción de Rayos X, XRD.....	70
3.4.2	Infrarrojo con Transformada de Fourier, FT-IR.....	73
3.4.3	Análisis Térmico TGA y DTG.....	75
3.4.4	Microscopía Electrónica de Barrido, SEM-EDS.....	78
3.4.5	Discusión de la Síntesis y Funcionalización.....	81
3.5	Caracterización de HMS.....	82
3.5.1	Difracción de Rayos X, XRD.....	82
3.5.2	Infrarrojo con Transformada de Fourier, FT-IR.....	85
3.5.3	Análisis Térmico TGA y DTG.....	88
3.5.4	Microscopía Electrónica de Barrido, SEM-EDS.....	91
3.5.5	Discusión de la Síntesis y Funcionalización.....	94
3.6	Prueba de Actividad Catalítica.....	95

SEGUNDA PARTE

SÍNTESIS DE ACETATO DE n-BUTILO POR DESTILACIÓN REACTIVA

4.	DESTILACIÓN REACTIVA: GENERALIDADES.....	103
4.1	Introducción.....	103
4.2	Conceptos Básicos del Análisis de la Estática.....	106
4.3	Principales Etapas del Análisis.....	108
4.4	Sistemas con Zona de Reacción Localizada.....	109
5.	SÍNTESIS DE ACETATO DE N-BUTILO POR DESTILACIÓN REACTIVA: ANÁLISIS DE LA ESTÁTICA.....	110
5.1	Introducción.....	110
5.2	Estructura del Proceso de Destilación Reactiva.....	113
5.2.1	Región Límite de n-Butanol – Azeótropo Binario.....	116
5.2.2	Región Azeótropo Binario – Alimentación Estequiométrica.....	119
5.2.3	Región Alimentación Estequiométrica –Ácido Acético.....	121
5.2.4	Trayectoria para la Operación de Destilación Reactiva.....	122
5.3	Simulación de la Columna de Destilación Reactiva.....	124
5.4	Comparación entre Procesos a Presión Atmosférica y a Vacío.....	129
5.5	Optimización MINLP de los Procesos de Síntesis de Acetato de n-Butilo a Presión Atmosférica y de Vacío (0.33 atm).....	133
5.5.1	Caracterización de Variables.....	135
5.5.1.1	Variables Discretas Independientes.....	135
5.5.1.2	Variables Continuas Independientes.....	136
5.5.1.3	Variables Continuas Dependientes.....	137
5.5.2	Restricciones del Modelo.....	137
5.5.2.1	Restricciones Matemáticas.....	138
5.5.2.2	Restricciones Operacionales.....	138

5.5.3	Función Económica de Rentabilidad del Proceso.....	139
5.5.3.1	Cálculo de Costos de Capital.....	139
5.5.3.2	Cálculo de Costos de Operación.....	140
5.5.3.3	Función Objetivo a Optimizar.....	140
5.5.4	Algoritmo de Cálculo y Optimización MINLP.....	141
5.5.5	Resultados de la Optimización MINLP.....	142
5.5.6	Pruebas de Destilación Reactiva a Nivel de Laboratorio.....	148
6.	CONCLUSIONES.....	150
7.	PERPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....	155
8.	APÉNDICES.....	157
	Apéndice A: Determinación por Titulación de la Concentración de Ácido Acético en la Mezcla Reactiva Estequiométrica.....	157
	Apéndice B: Datos de Actividad Catalítica.....	159
	Apéndice C: Ecuaciones para el Cálculo del Potencial Económico de la Columna de Destilación Reactiva.....	161
9.	REFERENCIAS.....	166

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Escala de trabajo de la Nanotecnología.....	1
Figura 2. Fases de los materiales estructurados mesoporosos.....	3
Figura 3. Proceso sol-gel y sus productos.....	4
Figura 4. Estructura de geles húmedos y secos, según las condiciones de preparación.....	7
Figura 5. Diagrama de fases de una mezcla: surfactante-agua-aceite.....	9
Figura 6. Mecanismos posibles para la formación de MCM-41.....	10
Figura 7. Síntesis de sílicas mesoporosas funcionalizadas con grupos acidosulfónicos.....	20
Figura 8. Difractogramas de MCM-41 funcionalizado vía grafting al 3%.....	39
Figura 9. Difractogramas de MCM-41 funcionalizado vía grafting al 13%.....	40
Figura 10. Difractogramas MCM-41 funcionalizado vía co-condensación al 3%.....	41
Figura 11. Difractogramas MCM-41 funcionalizado vía co-condensación al 13%.....	42
Figura 12. Espectros IR para el MCM-41 funcionalizado vía grafting al 13%.....	43
Figura 13. Espectros IR para el MCM-41 funcionalizado vía co-condensación al 13%.....	45
Figura 14. Análisis térmicos de los MCM-41 funcionalizados y oxidados.....	47
Figura 15. Micrografías SEM-EDS del MCM-41.....	51
Figura 16. Micrografía SEM-EDS del MCM 41-Co-13%.....	52
Figura 17. Micrografía SEM-EDS del MCM-41-Co-13%-Ox.....	53
Figura 18. Difractogramas de MCM-48 funcionalizado vía grafting al 3%.....	56
Figura 19. Difractogramas de MCM-48 funcionalizado vía grafting al 13%.....	57
Figura 20. Difractogramas de MCM-48 funcionalizado vía co-condensación al 3%.....	58
Figura 21. Difractogramas de MCM-48 funcionalizado vía co-condensación al 13%.....	59
Figura 22. Espectros IR para MCM-48 funcionalizado vía grafting.....	60
Figura 23. Espectros IR para MCM-48 funcionalizado vía co-condensación.....	61
Figura 24. Análisis térmicos de los MCM-48 funcionalizados y oxidados.....	62
Figura 25. Micrografías SEM-EDS del MCM-48.....	65
Figura 26. Micrografía SEM-EDS del MCM-48-Gr-13%.....	66
Figura 27. Micrografía SEM-EDS del MCM-48-Gr-13%-Ox.....	67
Figura 28. Difractogramas de SBA-15 funcionalizado vía grafting al 3%.....	70
Figura 29. Difractogramas de SBA-15 funcionalizado vía grafting al 13%.....	71
Figura 30. Difractogramas de SBA-15 funcionalizado vía co-condensación al 3%.....	72
Figura 31. Espectros IR para SBA-15 funcionalizado vía grafting.....	73
Figura 32. Espectros IR para SBA-15 funcionalizado vía co-condensación.....	74
Figura 33. Análisis térmicos de los SBA-15 funcionalizados y oxidados.....	76
Figura 34. Micrografía SEM-EDS del SBA-15.....	78

Figura 35. Micrografía SEM-EDS del SBA-15-Gr-13%.....	79
Figura 36. Micrografía SEM-EDS del SBA-15-Gr-13%-Ox.....	80
Figura 37. Difractogramas de HMS funcionalizado vía grafting. 3%.....	82
Figura 38. Difractogramas de HMS funcionalizado vía grafting. 13%.....	83
Figura 39. Difractogramas de HMS funcionalizado vía co-condensación 3%.....	84
Figura 40. Difractogramas de HMS funcionalizado vía co-condensación. 13%.....	85
Figura 41. Espectros IR para HMS funcionalizado vía el método grafting.....	86
Figura 42. Espectros IR para HMS funcionalizado vía el método co-condensación.....	87
Figura 43. Análisis térmicos de los HMS funcionalizados y oxidados.....	89
Figura 44. Micrografía SEM-EDS del HMS.....	91
Figura 45. Micrografía SEM-EDS del HMS- Co-13%.....	92
Figura 46. Micrografía SEM-EDS del HMS-Co-13%-Ox.....	93
Figura 47. Pruebas de actividad catalítica.....	96
Figura 48. Porcentaje en peso de azufre y actividad catalítica.....	98
Figura 49. Análisis térmico del Amberlyst-15.....	100
Figura 50. Mapa de curvas de residuo del sistema reactivo a 1 atm.....	114
Figura 51. Regiones de separación y superficie de existencia de líneas de avance.....	116
Figura 52. Líneas de interacción química y balance, alimentación 0,3284 en AcAc.....	117
Figura 53. Relación P/W en función de la conversión, alimentación 0,3284 en AcAc.....	117
Figura 54. Líneas de interacción química y balance, alimentación azeotrópica.....	118
Figura 55. Relación P/W para alimentación azeotrópica.....	118
Figura 56. Líneas de interacción química y balance, alimentación 0,4938 en AcAc.....	119
Figura 57. Relación P/W para alimentación molar de 0,4938 AcAc.....	119
Figura 58. Líneas interacción química y balance para alimentación estequiométrica.....	120
Figura 59. Relación P/W para alimentación estequiométrica.....	120
Figura 60. Líneas de interacción química y balance para alimentación 0.7 en AcAc.....	121
Figura 61. Relación P/W para alimentación estequiométrica	122
Figura 62. Superficies de equilibrio químico y la separatriz cuaternaria.....	123
Figura 63. Diagrama de flujo de la síntesis de acetato de n-butilo por DR a 1 atm.....	126
Figura 64. Perfil de temperatura en la columna de destilación reactiva a 1 atm.....	127
Figura 65. Perfiles de composición en la torre de destilación reactiva a 1 atm.....	128
Figura 66. Diagrama de flujo para síntesis de acetato de n-butilo por DR a 0.33 atm.....	129
Figura 67. Potencial económico del proceso realizado a 0.33 atm (análisis 1).....	143
Figura 68. Potencial económico del proceso realizado a 0.33 atm (análisis 2).....	144
Figura 69. Diagrama de barras, potencial económico proceso a 0.33 atm (análisis 2).....	145
Figura 70. Diagrama de barras, potencial económico proceso a 1 atm	146

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Lista de materiales mesoporosos funcionalizados.....	17
Tabla 2. Cantidad de reactivos para la síntesis de MCM-41-SH y MCM-48-SH.....	33
Tabla 3. Cantidad de reactivos para la síntesis de HMS-SH.....	33
Tabla 4. Cantidad de reactivos para la síntesis de SBA-15-SH.....	34
Tabla 5. Actividad catalítica y estabilidad térmica en materiales funcionalizados 13%.....	97
Tabla 6. Caracterización termodinámica de la mezcla reactiva.....	114
Tabla 7. Simulación de la síntesis de acetato de n-butilo por DR a 1 atm.....	127
Tabla 8. Simulación de la síntesis de acetato de n-butilo por DR a 0.33 atm.....	130
Tabla 9. Requerimientos energéticos en la síntesis de acetato de n-butilo por DR.....	131
Tabla A. 1. Fracción molar de las mezclas preparadas para la curva de calibración.....	157
Tabla A. 2. Actividad catalítica de materiales funcionalizados vía grafting.....	159
Tabla A. 3. Actividad catalítica de materiales funcionalizados vía co-condensación.....	160

LISTA DE ABREVIATURAS

MCM-41: Sílica mesoporosa MCM-41, (fase hexagonal, síntesis con surfactante iónico).

MCM-48: Sílica mesoporosa MCM-48, (fase cúbica, síntesis con surfactante iónico).

SBA-15: Sílica mesoporosa SBA-15, (fase hexagonal, síntesis con surfactante no-iónico).

HMS: Sílica mesoporosa HMS, (fase hexagonal, síntesis con surfactante no-iónico).

-Surf-: Indica la presencia de Surfactante en un material sintetizado.

-Gr-: Indica la funcionalización de la sílica mesoporosa por la ruta Grafting.

-Co-: Indica la funcionalización de la sílica mesoporosa por la ruta de Co-condensación.

-Ox-: Indica que la sílica mesoporosa funcionalizada ha sido Oxidada.

CTAB: Bromuro de Cetiltrimetilamonio, surfactante iónico.

TEOS: Tetraetilortosilicato, precursor de silicio.

MPTS: 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano, precursor del grupo propiltiol.

XRD: Difracción de Rayos X.

FTIR: Infrarrojo con Transformada de Fourier.

TGA: Análisis Termogravimétrico

SEM: Microscopia de Barrido Electrónico

D.R.: Destilación Reactiva

RESUMEN

La destilación reactiva es sin duda una de las tecnologías que más ventajas ofrece en la industria para la síntesis química por ser un proceso simultáneo en el que se lleva a cabo conjuntamente la síntesis y separación de productos. Su implementación lleva a reducción de costos operativos y capitales, aumento en la productividad, selectividad y rendimiento del proceso. Además es considerada como una tecnología ambientalmente amigable. Este tipo de tecnología es especialmente eficaz para reacciones que están limitadas por el equilibrio químico. Pero de igual forma la destilación reactiva presenta un importante problema desde el punto de vista tecnológico, y es que esta restringido por la resistencia térmica de los catalizadores sólidos y la actividad catalítica que estos presentan a altas temperaturas. Por esta razón la destilación reactiva no se ha implementado en una gran cantidad de procesos, generalmente los que requieren catalizadores con sitios ácidos de Brønsted, como los que tienen las resinas ácidas de intercambio iónico, muy utilizadas en una gran variedad de reacciones como: alquilación, acilación, isomerización, transalquilación, eterificación, esterificación, nitraciones, hidratación y deshidratación.

Estas características muestran la importancia y necesidad que existe para trabajar en el desarrollo de catalizadores ácidos con propiedades térmicas mejoradas y de actividad catalítica comparable a las resinas comerciales, todo esto con el fin de aprovechar las ventajas que ofrece la destilación reactiva, para finalmente sustituir los ineficientes esquemas de procesamiento convencionales reacción-tren de separación utilizados a nivel industrial en muchos procesos de química fina, que involucran los sistemas reactivos anteriormente nombrados.

En este sentido, la presente tesis de maestría se encarga de los procedimientos de síntesis, la caracterización fisicoquímica y la evaluación catalítica de cuatro tipos de sílicas mesoporosas funcionalizadas con grupos acidosulfónicos por dos diferentes rutas. Las mesofases sintetizadas son las hexagonales MCM-41, SBA-15 y HMS, además de la fase cúbica MCM-48.