Synthesis of n-butyl acetate system using a reactive distillation from a agro-industrial waste

Vanessa Altomare 1,2 *, Henry Labrador 2,3 , Paola Rodríguez 2 , Vanessa Morales 2 , Celeste Fernández 1

¹Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), ²Laboratorio de Química Orgánica.
 Departamento de Química Tecnológica, Facultad de Ingeniería,

³Laboratorio de Hidrocarburo y Derivado (PHD), Facultad de Ciencia y Tecnología,
Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela. Telef. 02416004000 Ext. 305130.
*vanessaaltomare@gmail.com, *valtomar@uc.edu.ve, hilabrad@uc.edu.ve

Abstract

This work understands a study in the potential use of the oil of Fusel, an agro-industrial waste, of which the alcohol obtains n-butilico for the production acetate of n-butilo in a system ecoeficiente combined reaction-separation to pilot scale, using a catalyst such as ion exchange resin (Purolite C-100). The experiments were performed at constant pressure (P = 0.936 atm) and different conditions of input. The final composition of the ester reached by the system operating at different conditions of input demonstrated the many advantages of this process over the conventional technique for the synthesis of organic compounds with higher purity. The simulation of the column is made in Aspen Plus based on the experimental information provided, with the purpose of reproducing the data. The most important findings a 46% alcohol and that the best condition of operation in reactive distillation column found consisted of an excess of acetic acid (2:1 molar ratio) reaching a final composition of butyl acetate equal to 99 % and considerably lower energy.

Keywords: butyl acetate, fusel oil, reactive distillation.

Síntesis de acetato de n-butilo mediante un sistema de destilación reactiva a partir de un desecho agroindustrial

Resumen

El presente trabajo comprende un estudio en el uso potencial del aceite de Fusel, desecho agroindustrial, del cual se obtiene el alcohol n-butílico para la producción acetato de n-butilo en un sistema ecoeficiente combinado reacción-separación a escala piloto utilizando como catalizador una resina de intercambio (Purolite C-100). Los experimentos en el sistema reactivo se realizaron a presión constante (P = 0,936 atm) y a diferentes condiciones de alimentación. La composición final del éster alcanzada por el sistema semi-continuo bajo distintas condiciones de operación, demostró las bondades de este proceso respecto al convencional en la obtención de compuestos orgánicos con elevadas conversiones en una sola unidad. Se realizó la simulación de la columna en Aspen Plus partiendo de la información experimental suministrada, con el fin de corroborar la reproducibilidad de los datos. Entre las conclusiones se destaca la recuperación de un 46 % del alcohol y que la mejor condición de operación en la columna de destilación reactiva consistió en un exceso de ácido acético (relación molar 2:1), alcanzando una composición molar final de acetato de butilo del 99% y con una considerable disminución energética.

Palabras clave: acetato de butilo, aceite de fusel, destilación reactiva.

Introducción

La destilación reactiva (DR) es un proceso combinado en donde la reacción química y la destilación se llevan a cabo en una sola unidad, a diferencia del proceso convencional donde se utiliza un reactor químico y una etapa adicional de destilación para la separación del producto final como se observa en la Figura 1. El sistema cuenta con una columna de destilación, equipada con una zona central donde ocurre la reacción química y una zona superior e inferior donde se favorece la separación [1-3].

El papel del reactor lo cumple el sistema empacado, ubicado en la zona central de la columna, que se comporta como un de reactor de lecho fijo compuesto por un catalizador heterogéneo, que de acuerdo al perfil de temperaturas, produce una distribución de reactantes y productos a lo largo de la columna en virtud de su diferente volatilidad, con lo cual se propicia su separación [2]. Esta operación simultánea de reacción química y separación, ha constituido una tecnología de gran potencial para algunos procesos, en los que se verifican reacciones en fase líquida con restricciones termodinámicas, ya sea por tratarse de reacciones en las que el equilibrio químico limita el avance de la reacción, o aquellas en las excesos de reactantes ocasionan la aparición de subproductos u obligan a manejar volúmenes de material de recirculación considerablemente más altos, encareciendo el proceso.

En la producción del alcohol etílico por fermentación alcohólica se obtiene una fracción denominada aceite de Fusel (del alemán: Fusel, licor de mala calidad), que es una mezcla de alcoholes superiores, a saber: alcohol n-butílico e isoamílico, con cantidades menores de alcohol isopropílico, n-propílico, entre otros compuestos como ésteres, cetonas y aldehídos [4]. Este residuo de las destilerías, no es aprovechado y se pierde en cantidades significativas, aproximadamente 1000 L por día, el cual es incinerado en hornos destinados para tal fin. Teniendo en cuenta esta situación y en la búsqueda de aprovechar el potencial uso de tan importante desecho, se planteó como estrategia la obtención de alcohol n-butílico a partir de este desecho agroindustrial, para posteriormente utilizar este compuesto como materia prima en la síntesis de un producto de alta demanda y mayor valor agregado como es el acetato de butilo. Éste se destaca por ser uno de los disolventes más utilizados en la industria química, y se espera que su consumo aumente en los próximos años, debido a su bajo impacto ambiental en comparación con otros solventes orgánicos. La reacción general se expone en la Figura 2 [5-7].

Las reacciones de esterificación son aceleradas con catalizadores ácidos fuertes y su conversión está limitada por el equilibrio químico. Entre los catalizadores heterogéneos más utilizados (como reemplazo de los ácidos minerales), se encuentran las resinas de intercambio catiónico, materiales sintéticos, sólidos, que se presentan en forma de esferas o perlas de 0,3 a 1,2 mm de tamaño efectivo. Además de su actividad catalítica, exhiben una adsorción (hinchamiento) selectiva, permitiendo una relación de reactivos a sitios activos muy diferente de la obtenida con catalizadores homogéneos convencionales. Cuando la matriz polimérica es particularmente selectiva, y como en el caso de la esterificación, tiende a remover uno de los productos de reacción de la

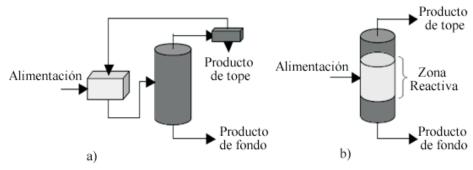


Figura 1. a) Esquema de un proceso convencional de reacción y posterior separación de componentes por destilación. b) Esquema de una columna de destilación reactiva.

Figura 2. Reacción de esterificación de Fischer del ácido acético y butanol.

matriz sólida (el agua), la velocidad de la reacción inversa (hidrólisis) disminuye y se evitan reacciones secundarias, teniendo como consecuencia un incremento en conversión y selectividad [8-11].

En el presente trabajo, se realizó la síntesis del acetato de butilo a partir del butanol obtenido del aceite de fusel por destilación, mediante la técnica de destilación reactiva a escala piloto, realizando ensayos isobáricos con relaciones de alimentación equimolares y en exceso de ácido en operación semi-continua, empleando catálisis heterogénea, donde se obtuvieron composiciones experimentales de éster tanto en el tope como en el fondo de la columna. Simultáneamente, se efectuó la simulación del sistema, haciendo uso del programa Aspen Plus®, para su evaluación fenomenológica a partir de la data experimental.

Metodología Experimental

Muestreo y análisis del aceite de fusel

El desecho utilizado, consistió en la toma de muestras compuestas en la Destilería Yaracuy, la cual produce 1000 L por día de esta mezcla de alcoholes superiores, en el proceso de fermentación alcohólica. Estas fueron analizadas por cromatografía de gases (CG), para ello, se utilizó un cromatógrafo de gases modelo Varian 3800 equipado con un detector de ionización a la llama (FID) acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD).

Caracterización de la resina de intercambio Purolite C-100 como catalizador en el lecho empacado

La resina de intercambio iónico evaluada como catalizador, presenta una matriz polimérica di-VinilBenceno y fuertemente ácidas con SO₃H⁺ como grupos funcionales. La capacidad de intercambio (CI) constituyó el parámetro funda-

mental, ya que se requieren capacidades altas para procesos de reacción-separación de este tipo. Esta fue caracterizada siguiendo lo expuesto en las normas ASTM D 2187 [12].

Montaje experimental y condiciones de operación

El sistema empleado está constituido por tres columnas de vidrio tipo Vigraux; dos de ellas correspondientes a la zona de rectificación de 43 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro equivalentes a 14 platos teóricos cada una y la última correspondiente a la zona de agotamiento de 32 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro de 6 platos teóricos. Una columna de vidrio de 40 cm de longitud y 3 cm de diámetro correspondiente a la zona reactiva donde se empacó el catalizador. Un embudo de separación calibrado de 100 mL para la alimentación del ácido acético a la columna, un condensador para operación a reflujo total de 53 cm de longitud y 2,4 cm de diámetro; un balón de vidrio de 1 L usado como rehervidor y una trampa de agua calibrada de 100 mL como unidad de separación de las fases y obtención del producto final. Para el suministro térmico se empleó una manta con regulador, dos termómetros de 360 °C, uno para el registro de la temperatura en el tope de la columna y el otro para el fondo; se utilizó un sistema de toma de muestras en el rehervidor (Figura 3).

En la Tabla 1 se exponen las condiciones de trabajo en operación semi-contínua para los ensayos de destilación reactiva en la síntesis del éster a partir del alcohol obtenido del aceite de Fusel.

En la zona reactiva se ubicó el catalizador tipo lecho empacado, el butanol fue cargado directamente al balón de vidrio, se calentó hasta su punto de ebullición (117 °C), el vapor producido ascendía por la columna humedeciendo progresivamente el catalizador. Se procedió a alimentar

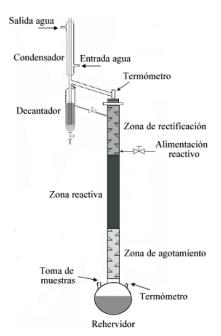


Figura 3. Configuración del sistema de destilación reactiva.

el ácido acético por la parte lateral de la columna a un flujo de 972 mL/min. La columna se operó a reflujo total durante las primeras dos horas de ensayo, para el inicio de tomas de muestras.

Muestreo y análisis

Estas fueron tomadas en intervalos de 30 minutos del destilado manipulando la válvula de retorno, la cual se mantuvo abierta durante la operación en el reflujo, de manera de cargar el cilindro de decantación con el líquido condensado, separándose así las fases automáticamente. Se tomó muestra de la fase acuosa (inferior) y de la fase orgánica (superior), para el seguimiento del comportamiento inicial del sistema. Al cumplirse 240 minutos de reflujo, se inició la toma de muestras simultánea cada 15 minutos del líquido resi-

dual en el balón al igual que en el tope de la columna. Para la caracterización de las muestras se usó $0.1~\mu L$; columna capilar CP-Sil 5~CB ($25~m\times0.25~mm\times0.25~mm$) con relleno de 100% dimetil polysiloxano; puerto de inyección a $120^{\circ}C$, puerto de detección a $150^{\circ}C$ y las condiciones de la columna fueron programadas para comenzar en $50^{\circ}C$, permaneciendo por 10~min, seguido de una rampa de $0.1^{\circ}C/min$ hasta $200^{\circ}C$, donde se mantenía por 12.48~min; helio AP como gas de arrastre a una presión de 8psi y un flujo por la columna de 0.7~mL/min.

Simulación de la columna de DR

Se utilizó simulador Aspen Plus® versión 2006, como la herramienta para la evaluación del sistema. El modelo aplicado fue el RadFrac, el cual permitió realizar la simulación del sistema utilizando una sola unidad de proceso. Las condiciones tomadas en consideración fueron: reacción en fase líquida modelada con equilibrio químico y condensador operando a reflujo total usando como modelo termodinámico el UNIFAC.

Análisis y discusión de resultados

Del aceite de fusel se obtuvo un 46% de alcohol n-butílico. El catalizador empleado presentó excelentes propiedades en cuanto a temperatura de operación, tamaño de partícula y capacidad de intercambio iónico (CI) de 2 eq/L. Esta propiedad permitió monitorear su comportamiento en el tiempo y dar una noción clara de su eficiencia, por lo que el rendimiento de la reacción está muy relacionado con dicha propiedad [13].

La resina posee un tamaño de partícula de 1,2 mm y esto favorece el aumento de la velocidad con lo que se logra el equilibrio de la reacción de-

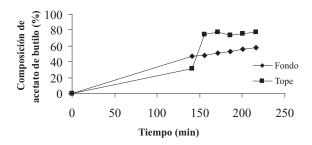
Tabla 1 Condiciones de operación de los ensayos de destilación reactiva

Relación molar de reactivos (AA)/(BU)		le reactivos),5) mL	Masa del catalizador (% Eq H ₂ SO ₄)
	Ácido acético (AA)	n- Butanol (BU)	
1:1	142,5	227,5	5,7
2:1	171,0	136,5	

bido a que reduce el recorrido a transitar por el ácido acético para alcanzar los sitios activos ${\rm SO_3H}$ [14]. El valor inicial fue de $1,7\pm0,2$ eq/L y luego de utilizarla durante toda la experimentación fue de $1,9\pm0,2$ eq/L, lo que indica ningún grado de desactivación del sólido. Al encontrarse en un medio ácido no perdió su actividad catalítica, esto resultó muy relevante debido a que permitió utilizar el sólido en experiencias sucesivas, sin tratamientos regenerativos intermedios; lo que a su vez resulta un mayor aprovechamiento de sus propiedades, así como de consumo de energía y finalmente, una importante disminución del impacto ambiental en la generación de desechos sólidos.

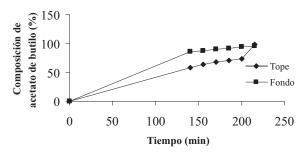
Los resultados obtenidos en la columna de DR fueron satisfactorios en la síntesis de acetato de n- butilo. Se evidencia un aumento progresivo de las composiciones de éste tanto en el tope como en el fondo de la columna operando con una relación de alimentación 1:1 a medida que transcurre el tiempo de operación, alcanzándose una composición final en el tope de 77% (Figura 4). Sin embargo, a estas condiciones no fue posible obtener mayores conversiones del ester, debido a que el destilado corresponde a una mezcla azeotrópica heterogénea [5, 15]. La elevada proporción del alcohol y el agua forman (entre ellos químicamente) puentes de hidrógeno intermoleculares, que en el transcurso del tiempo, se va debilitando estas interacciones por la presencia del éster liberando la condición en el sistema de modo estable termodinámicamente, pero no en su totalidad.

La composición obtenida en el tope de la columna operando con una relación de alimentación 2:1 (Figura 5) representa una considerable mejora, estableciéndose que con un exceso de ácido acético, fue posible aumentar la conversión (99%), debido al desbalance estequiométrico, aumento en la acidez favoreciendo la autoprotólisis del ácido acético, volatilidades relativas de los componentes del sistema, evitando la formación de azeótropos, propiciando así su reacción y separación. Del punto de vista cinético, la conversión alcanzada en esta configuración (DR) es mayor a la obtenida mediante en un reactor convencional, obteniéndose composiciones finales de éster en el fondo entre 58 y 77%, para ambas las relaciones molares.



Condiciones de operación: Relación de alimentación 1:1 ácido acético/butanol; P = 0.936 atm

Figura 4. Variación de la composición de acetato de n-butilo en la columna de DR en función del tiempo.



Condiciones de operación: Relación de alimentación 2:1 ácido acético/butanol; P = 0,936 atm

Figura 5. Variación de la composición de butilacetato de la columna de DR en función del tiempo.

Desde el punto de vista operativo los resultados obtenidos son benévolos, ya que permitieron obtener un producto de alta pureza mediante un equipo versátil que incluye múltiples operaciones en una misma unidad, evitando de esta manera tratamientos químicos o físicos posteriores del producto que se efectuaría si se tratase de un equipo convencional. La composición de acetato de butilo obtenida en el destilado corresponde a la fracción molar de éste en la fase orgánica, que se separó en el tope de la columna a partir de la trampa de agua fijada valiéndose del carácter inmiscible de la mezcla que destilaba.

El sistema que representa la configuración final de la torre simulada mediante Aspen Plus® se expone en la Figura 6, donde se observan todas las corrientes involucradas. Este consistió en una columna con dos corrientes de alimentación, una para el ácido acético y otra para el n-butanol

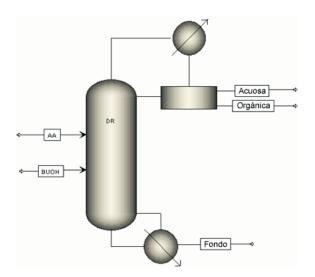


Figura 6. Configuración de la torre de destilación reactiva simulada.

y un decantador para la separación de las fases orgánica y acuosa y obtención del éster con un mayor porcentaje, suministrándole al programa, la data experimental de la segunda corrida.

Los parámetros involucrados en la simulación fueron: presión de la torre 0.997 atm, flujo de alimentación del ácido de 0,00295 mol/s, flujo de alimentación del n-butanol, 0,00472 mol/s, y en la Tabla 2 se reportan las condiciones y resultados de cada una de las corrientes. La fase orgánica en el tope de la columna presentó una composición de éster igual a 41,6% y en el fondo de 62,5%. Estas no coinciden con las composiciones alcanzadas experimentalmente, sin embargo el sistema sigue un comportamiento muy con desviaciones de aproximadamente del 59%. Las incongruencias en los valores obtenidos se deben a que la fase de equilibrio es muy compleja y está determinada por la superposición entre el equilibrio químico y el equilibrio líquido-vapor. Aunado a esto, el sistema reaccionante presenta la formación de azeótropos homogéneos y heterogéneos, por lo que el programa presenta limitantes para describir apropiadamente el comportamiento del proceso real de naturaleza dinámico.

La tendencia de la composición de reactantes y productos en fase líquida a lo largo de toda la columna (Figura 7) se aprecia que la reacción

Tabla 2 Condiciones y resultados de las corrientes involucradas en el sistema de destilación reactiva

Parámetro	AA	BuOH	Orgánica	Acuosa	Fondo	
Temperatura (K)		303,0	303,0	367,0	367,0	390,9
Presión (atm)		0,996	0,996	0,996	0,996	0,996
Fracción de vapor		0	0	0	0	0
Flujo molar (kmol/h)		0,017	0,011	0,012	0,007	0,008
Flujo másico (kg/h)		1,020	0,787	0,889	0,129	0,789
Flujo volumétrico (cum/h)		0,001	0,001	0,001	< 0,001	0,001
Entalpía (MMBtu/h)		-0,007	-0,003	-0,005	-0,002	-0,004
Flujo molar (kmol/h)	AA	0,017	0	0,004	0	0,003
	BuOH	0	0,011	< 0,001	0	Trazas
	BuA	0	0	0,005	0	0,005
	W	0	0	0,003	0,007	Trazas
Composición molar (%)	AA	100	0	33,3	0	37,5
	BuOH	0	100	83,0	0	Trazas
	BuA	0	0	41,6	0	62,5
	W	0	0	25,0	0,7	Trazas

Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. Vol. 35, No. 3, 2012

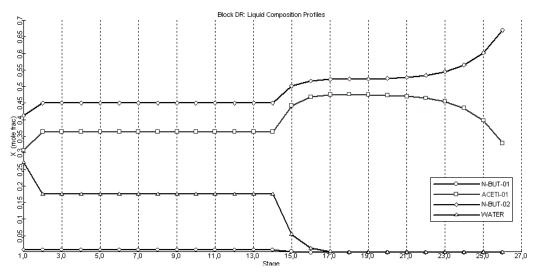


Figura 7. Perfiles de composición en la fase líquida de la columna de destilación reactiva.

se llevó a cabo en la sección comprendida entre las etapas 14 y 20 correspondiente a la zona reactiva y se observa la disminución de los reactivos, formación progresiva de los productos, como también la disminución de agua en toda la columna, debido a la remoción efectuada por el decantador acoplado en el tope, el cual actuó como trampa de agua, permitiendo el enriquecimiento en acetato de n- butilo.

Otro de los parámetros considerados es la disminución considerable del consumo energético en comparación al proceso convencional. Este consumo en procesos con configuración DR está basado por la carga energética en el rehervidor de la columna. El resultado obtenido fue de 0,1908 kW, representando una carga significativamente baja, al compararla con lo expuesto por Marulanda (2002) [16] y citado por Cardona, Rincón y Muñoz (2006) [2] respecto al proceso convencional, que fue de 5047,91 kW.

La depreciación energética alcanzada constituye un importante avance en la industria química, no sólo a los costos asociados al ahorro inminente de energía sino a su vez por lo que esto representa al medio ambiente. Actualmente, se invierte gran cantidad de dinero en el desarrollo de tecnologías limpias que se adapten a los nuevos requerimientos de la humanidad, que ofrezcan una ecoeficiencia importante, minimizando así la generación de contaminantes. Tecnologías que ayuden a disminuir la emisión de gases tóxicos al ambiente, no sólo a través de una disminu-

ción en el consumo energético, sino también de etapas de proceso, son el tipo de operaciones que hoy en día se necesitan para la industria del futuro, es por esto que la DR es considerada una tecnología verde [17, 18].

Conclusiones

Se ha estudiado la síntesis del acetato de nbutilo en una configuración DR, llevando a cabo una serie de montajes experimentales, bajo distintas condiciones de alimentación y a presión atmosférica a partir de un desecho agroindustrial otorgándole un uso potencial. Del aceite de Fusel se obtuvo un 46% del n-butanol por destilación. La reacción de esterificación fue catalizada por una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida, Purolite C-100, verificando su utilidad, por presentar un aumento en la selectividad del sistema.

A través de la interpretación de las composiciones del fondo de la columna y del destilado, se pudo determinar que con un exceso de ácido acético (relación molar de reactivos 2:1 ácido acético/ butanol) es posible aumentar la composición con la cual se obtiene el éster, siendo la mayor composición alcanzada en el destilado de 99% de acetato de butilo. Los resultados comprobaron experimentalmente que al desplazarse el equilibrio de reacción se obtienen altas conversiones, debido la remoción continua del agua como producto.

Se simuló el sistema observándose un comportamiento que concuerda con el reportado y se presenta una disminución importante del consumo energético del 89% en comparación al proceso convencional descrito en trabajos anteriores, una de las razones en las que la destilación reactiva es considerada tecnología verde.

Agradecimiento

Los autores expresan su agradecimiento al grupo CBT Ingeniería S.A. por permitirnos evaluar su proceso y toma de muestras así como también al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) por el financiamiento Nro. 601-08.

Referencias bibliográficas

- Treybal, R.E.: "Operaciones de Transferencia de Masa". Segunda Edición. Editorial Mc Graw-Hill. México. (1998) 211-215, 378-512.
- Cardona, C., Rincón, A., Muñoz I.: "Simulación de una columna de destilación reactiva para la síntesis de butilacetato". Revista Universidad EAFIT. Vol. 42, Nº 142 (2006) 79-87.
- Perry, R.: "Manual del Ingeniero Químico". Séptima Edición. MC Graw Hill. España. Vol. 2 (2001) 13-4, 13-66-13-80, 13-97-13-103.
- Küçük, Z. y Ceylan, K.: "Potential Utilization of Fusel Oil: A Kinetic Approach for Production of Fusel Oil Esters Through Chemical Reaction". Turkish Journal of Chemistry. Vol. 22 (1998) 289-300.
- Orjuela, A., Leiva, F., Boyacá, A., Rodríguez, G. y Carballo, L.: "Obtención de mapas de curvas residuales para la síntesis de acetato de butilo". Revista Ingeniería e Investigación. Vol. 26, Nº 003 (2006) 26-34.
- Gangadwala, J., Mankar, S. y Mahajani, S.: "Production of Butyl Acetate By Catalytic Distillation Process Design Studies". Industrial & Engineering Chemistry Research. Not 43 (2004) 136-143.
- 7. Steinigeweg, S. y Gmheling, J.: "n-Butylacetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamics Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies". Industrial & Engineering Chemis-

- try Research. Vol. 41, N° 22 (2002) 5483-5490.
- Venimadhavan, G., Malone, M. y Doherty, M.: "A novel distillate policy for batch reactive distillation with application to the production of butyl acetate". Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 38 (1999) 714-722.
- Wang, S., Wong, D. y Lee, E.: "Control of a Reactive Distillation Column in the Kinetic Regime for the Synthesis of n- butyl Acetate". Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 42 (2003) 5182-5194.
- Dhanuka, V., Malche, V. y Chandalia, B.: "Kinetics of liquid phase esterification of carboxylic acid with alcohols in the presence of acid catalysts". Chemical Engineering Science. Vol. 32 (1977) 551-556.
- Orjuela, A., Leiva, F., Boyacá, A., Rodríguez, G., y Carballo, L.: "Estudio de la síntesis de acetato de butilo: Análisis de las condiciones de equilibrio químico". Revista Ingeniería e Investigación. Vol. 25, N° 003 (2005) 13-21.
- 12. Annual Book of ASTM Standards.: "Standard Test Method for Physical and Chemical Propeties of Particulate Ion-Exchange Resins". Designation: D2187-94. Vol. 11.01.
- 13. Alfonso, H., Pérez, G., Díaz, I., Alba, S. y Armas, R.: "Resinas de intercambio iónico para prolongar la liberación de los fármacos". Revista Cubana de Farmacia. Vol. 34, No. 3 (2000) 196-206.
- 14. Avilla, J.A.: "Lo esencial acerca del intercambio iónico". Revista Agua Latinoamérica. Vol. 2, N° 3 (2002).
- 15. Campanella, E. A y Mandagaran, B. A.: "Phase equilibria for quaternary mixtures in esterification reaction systems". Latin America Applied Research. Vol. 33, N° 3 (2003) 313-321.
- Marulanda, V.F.: "Análisis del impacto ambiental generado por tecnologías para la producción de Butilacetato". Trabajo Especial de Grado. Universidad Nacional de Colombia. (2002).
- 17. Malone, M. y Huss, R.: "Green Chemical Engineering Aspects of Reactive Distillation".

- Environmental Science & Technology. Vol. $37, \, N^{\circ} \, 23 \, (2003) \, 5325$ -5329.
- 18. Almeida-Rivera, C. y Grievink, J.: "Process Design Approach for Reactive Distillation Based on Economics, Energy and Responsiveness Optimization". Industrial & Engi-
- neering Chemistry Research. Vol. 47, N° 1 (2008) 51-65

Recibido el 16 de Junio de 2011 En forma revisada el 16 de Mayo de 2012